

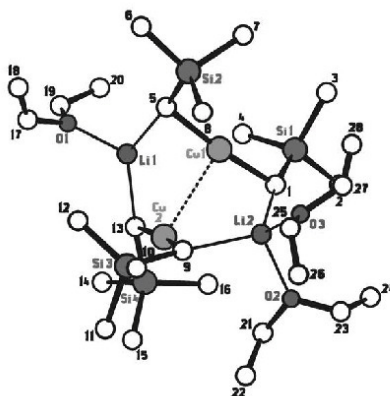


Carsten Auel (Autor)

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen bei Lithium-at-Komplexen von Kupfer und Iod

Carsten Auel

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur
Aufklärung der Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen
bei Lithium-at-Komplexen von Kupfer und Iod



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3486>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG

1.1 Die Geschichte der Organokupfer-Chemie.....	1
1.2 Die Welt der Organocuprate.....	4
1.2.1 Homo-Cuprate („Gilman-Cuprate“)	4
1.2.2 Hetero-Cuprate	5
1.2.3 Cyanocuprate: „Higher-order“ oder Cyano-„Gilman“-Cuprate?	6
1.2.4 Cuprate anderer stöchiometrischer Zusammensetzung	6
1.3 Cuprat-Reaktionen	8
1.3.1 1,4-Additionen an Enone	8
1.3.2 Substitutionsreaktionen.....	11
1.4 Strukturelle Untersuchungen an Organocupraten	13
1.4.1 Aggregationsverhalten in Lösung.....	13
1.4.2 Gibt es wirklich „higher-order“ Cuprate?.....	15

2 NMR-SPEKTROSKOPIE

2.1 ¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie in der metallorganischen Chemie.....	17
2.2 NMR-Spektroskopie an Lithium-Kernen	19
2.3 Der Nuklear-Overhauser-Effekt (NOE).....	21
2.3.1 1D-NOE-Differenzspektroskopie	22
2.3.2 Die zweite Dimension: NOESY- und HOESY-Experimente.....	23
2.3.3 Anwendungsbeispiele des HOESY-Experiments.....	25
2.3.4 Das gs-HSQC-NOE-Experiment	29
2.3.5 Überbrückung größerer Distanzen: Die SYM-BREAK-NOE/ROE- HSQC-Experimente	30
2.4 Diffusionsmessungen: Das PFG-LED-Experiment	34

3 AUFGABENSTELLUNG

3.1	Stand der Forschung	36
3.2	Zielsetzung	37

4 LITHIUMORGANOCUPRATE

4.1	Herstellung der Methyl- und TMSM-Cuprate	39
4.1.1	Dimethylcuprate	39
4.1.2	TMSM-Cuprate.....	41
4.2	Strukturen im Festkörper	43
4.2.1	Allgemeines	43
4.2.2	Lithium gut solvatisierende Lösungsmittel	43
4.2.3	Lösungsmittel mit schlechten Donor-Eigenschaften	46
4.2.4	Zusammenfassung	49
4.3	Die Situation in Lösung	50
4.3.1	Allgemeines	50
4.3.2	SSIP oder CIP? $^1\text{H}, ^6\text{Li}$ -HOESY-Untersuchungen	50
4.3.3	Homodimer oder Heterodimer in DEE?	55
4.3.4	Aggregation von Lithiumcupraten: Diffusionsmessungen in DEE	71
4.3.5	Zusammenfassung	80
4.4	Der Bezug Struktur-Reaktivität bei Lithiumcupraten	82
4.4.1	Historie	82
4.4.2	Logarithmische Reaktionsprofile.....	83
4.4.3	Modell einer Kinetik von 1,4-Cupratadditionen an Enone.....	85
4.4.4	Zusammenfassung	89

5 DIE LITHIUM-HALOGEN (METALLOID)-AUSTAUSCHREAKTION

5.1	Einleitung.....	91
5.1.1	Allgemeines	91
5.1.2	Eigenschaften der Lithium-Halogen-Austauschreaktion.....	93

5.2	Mögliche Mechanismen der Lithium-Halogen-Austauschreaktion.....	94
5.2.1	Mechanismus via SET – Beteiligung von Radikalen	94
5.2.2	Mechanismus über einen Vier-Zentren-Übergangszustand.....	96
5.2.3	Mechanismus via nukleophiler Substitution – Beteiligung von at-Komplexen	97
5.3	Lithium-Iod-at-Komplexe	99
5.4	Untersuchungen in Lösung	101
5.4.1	Das System PhLi/PhI in DEE.....	101
5.4.2	Das System PhLi/PhI in THF/HMPA.....	103
5.4.3	Die Rolle des Lithiumkations beim Lithium-Halogen-Austausch	105
5.4.4	Zusammenfassung	109
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	
6.1	Zusammenfassung.....	110
6.2	Ausblick.....	115
7	EXPERIMENTELLER TEIL	
7.1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	117
7.1.1	Reinigen und Trocknen von Lösungsmitteln.....	117
7.1.2	Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie.....	117
7.1.3	Eingesetzte Reagenzien	118
7.1.4	Inertgastechnik („Schlenk-Technik“).....	120
7.1.5	Transferieren empfindlicher Proben in NMR-Rohre.....	120
7.2	Experimentelle NMR-Spektroskopie	121
7.2.1	Allgemeine Angaben	121
7.2.2	Spezielle NMR-Experimente.....	122

7.3	Darstellung ^6Li -markierter Verbindungen.....	126
7.3.1	Gehaltsbestimmung von Organolithium-Lösungen („Gilman-Doppeltitration“)	126
7.3.2	^6Li -Lithium-Pulver	126
7.3.3	<i>n</i> -Butyl- ^6Li	127
7.3.4	Methyl- ^6Li	128
7.3.5	^{13}C -markiertes Methyl- ^6Li	128
7.3.6	Trimethylsilylmethyl- ^6Li	129
7.3.7	Phenyl- ^6Li	130
7.4	Herstellung der Cuprat-Lösungen für NMR-Untersuchungen.....	132
7.4.1	Herstellung von salzhaltigen ^6Li -Dimethylcupraten in DEE und THF.....	132
7.4.2	Herstellung des salzfreien ^6Li -Dimethylcuprats in DEE und THF	133
7.4.3	Herstellung von salzhaltigen ^6Li -TMSM-Cupraten in DEE und THF.....	134
7.4.4	Herstellung des salzfreien ^6Li -TMSM-Cuprats in DEE und THF	135
7.5	Herstellung der at-Komplex-Lösungen für NMR-Messungen	137
7.5.1	Umsetzung von PhI mit PhLi in DEE bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$	137
7.5.2	Herstellung von $[\text{Ph-I-Ph}]^- [\text{Li}(\text{HMPA})_4]^+$ in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$	138
8	LITERATURVERZEICHNIS	139
 ANHANG		
I.	Verwendete Pulsprogramme.....	150