

Organometallchemie der schweren Erdalkalimetalle

Schriftliche Ausarbeitung zum Vortrag

Seminar zum Praktikum Anorganische Chemie für Fortgeschrittene (ACF)
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Sommersemester 2018

Version: 1.0

Betreuer: Dr. Jan Klett

Vortragsdatum: 16.Mai 2018

Johannes Schneider

Matrikelnummer 2714676

joschnei@students.uni-mainz.de

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Eigenschaften	2
3	Schlenk-Gleichgewicht	2
4	Synthese	3
4.1	Direkte Metallierung	3
4.2	Transaminierung	4
4.3	Alken/Aren Eliminierung	4
4.4	Transmetallierung/Metallaustausch	4
5	Neuere Entwicklungen	5
5.1	Kohlenwasserstofflösliche Organocalciumverbindungen	5
6	Katalytische Anwendungen	6
6.1	Hydroaminierung	6
6.2	Lewis-Säure katalysierte Reaktionen am Aromaten	7
6.3	Calciumvermittelte Nucleophile Alkylierung von Benzen	7
7	Strukturchemie	9
8	Zusammenfassung und Ausblick	9

1 Einleitung

Die Erforschung der Chemie schwerer Erdalkalimetalle hat in den letzten 20 Jahren große Fortschritte erzielt^{[7][14][13]}, was sowohl neuen Synthesemethoden^[8] als auch neuen theoretischen Erkenntnissen zu verdanken ist. Durch die gestiegene ökologische Wahrnehmung spielt die Suche nach ungiftigen Reagenzien und Katalysatormaterialien eine immer größere Rolle. Die schweren Erdalkalimetalle stellen sich als vielversprechend heraus.

Insbesondere Calcium ist aktuell Mittelpunkt umfangreicher Forschung^[10]. Es ist global in großen Mengen verfügbar, relativ ungiftig, nicht radioaktiv, redoxinert und einfacher zu fördern als die herkömmlichen Katalysatormetalle. Aus diesem Grund ist es auch günstiger als diese. Während die Organometallchemie des Magnesiums und Lithiums bereits gut erforscht sind und breite Anwendung finden, steht die der schweren Erdalkalimetalle noch immer erst in ihren Anfängen. Da Radium in dieser Hinsicht praktisch nicht erforscht ist beschränkt sich diese Ausarbeitung und der Vortrag auf die Organometallchemie Calcium, Strontium und Barium.

2 Eigenschaften

Die Organometallchemie und Koordinationschemie dieser elektropositiven Elemente wird dominiert durch polare Bindungen mit ausgeprägtem ionischen Charakter. Die Elektronegativität nimmt innerhalb der Gruppe nach unten hin ab; der elektropositive Charakter nimmt folglich zu. Die starke heteropolare Bindung zu Nichtmetallelementen des p-Blocks (C,N,O,..) erhöht deren anionischen Charakter und Nucleophilie, was neue Reaktionspfade aber auch viele Nebenreaktionen ermöglicht.^{[12][13]}

Die Erdalkalimetallkationen sind Elektronenakzeptoren: **Lewis-Säuren**. Die Lewis-Acidität korreliert mit dem Ladungs-zu-Radius (bzw. Oberfläche) Verhältnis (HSAB-Konzept nach Pearson). Der Elektronegativität nach sind sich Calcium und Lithium ähnlich. Für das Calciumion ist allerdings eine höhere Lewis-Acidität zu erwarten.^[10]

Für die schweren Erdalkalimetalle wird eine intermediäre Position zwischen Alkalimetallen und der Scandiumgruppe vermutet. Verbindungen isoelektronischer Ionen wie z.B. (K^+ , Ca^{2+} , La^{3+}) erlauben den Einfluss von Ionengröße, Pearson-Härte und Elektronegativität auf die chemische Bindung zu untersuchen^[10]. Bei diesen Elementen macht sich der Einfluss der d-Orbitale bemerkbar, was für Katalyseprozesse wichtig ist. Die Kombination dieser Eigenschaften schwerer Erdalkalimetalle eröffnen eine reichhaltige Chemie mit einzigartigen Reaktionsmustern und Mechanismen.

3 Schlenk-Gleichgewicht

Das Schlenk-Gleichgewicht ist ein zentrales Charakteristikum der Organometallchemie der Erdalkalimetalle. Es ist ein Aggregations-Deaggregations-Gleichgewicht zwischen Metallion und Ligand. Die Natur dieses Gleichgewichts ist kompliziert und hängt unter anderem von Temperatur, Substraten und Lösungsmittel ab.^[13]

Die Geschwindigkeit dieser Austauschreaktionen ist hoch und deswegen ist die gezielte Isolation einer Spezies aus einem solch dynamischen System schwierig. Die Verschiebung dieses Gleichgewichts auf die Seite der homoleptischen Derivate (MR_2 , Ausfällen der Halogenide MX_2) durch Zusatz von Donor-Lösungsmitteln (Lewis-Basen) wie Tetrahydrofuran ist für Synthesen entscheidend. Oft ist es nicht trivial zu klären, welche reaktive Spezies an einer chemischen Reaktion beteiligt ist.^[13]

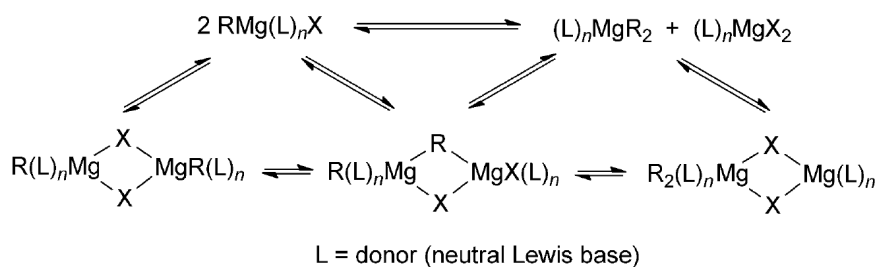


Abbildung 1: Vereinfachtes Schlenk-Gleichgewicht mit Ligandenaustauschreaktionen über zweikernige Komplexe.^[13]

4 Synthese

Obwohl die Entdeckung von Alkylmagnesiumhalogeniden durch Victor Grignard zu Beginn des 20. Jh die Entwicklung der Organometallchemie maßgeblich beeinflusst hat, blieben die schweren Grignard-Analoga lange Zeit unerforscht. Die kinetische Inertheit der Erdalkalimetalle (Edukte) sowie die thermodynamische Instabilität und kinetische Labilität der Organometallverbindungen (Produkte) stellt noch immer eine präparative Herausforderung dar. Diese Verbindungen sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es muss unter Inertgasatmosphäre (meist Schlenk-Apparaturen) unter striktem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden. Die Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln rührt vom ionischen Bindungscharakter der Verbindungen her und stellt ein weiteres Problem dar. Es werden Lewis-Basen (Donor-Lösungsmittel wie z.B. THF oder THP) zur Stabilisierung der Verbindungen benötigt.

Zudem treten oft auch Zersetzungsreaktionen des Lösungsmitteln ein (z.B. Etherspaltung von Diethylether oder THF)^{[12][13]}. Analog zu Grignard-Verbindungen müssen die Reagenzien der schweren Homologe in situ erzeugt werden und sind nicht lange haltbar. All diese Faktoren erschweren die Synthese, Lagerung, Charakterisierung und Anwendung dieser Substanzen. Da die Reagenzien schwerer Erdalkalimetalle scheinbar keine Vorteile gegenüber Grignard-Reagenzien zeigten, wurden sie lange Zeit nicht weiter erforscht. Die saubere Synthese dieser Verbindungen in guten Ausbeuten und hoher Reinheit ist die Grundlage zur weiteren Entwicklung dieser Chemie.

Zwei synthetische Strategien ermöglichen die Synthese: 1) Aktivierung des Metalls (Edukt) und 2) Verminderung der Reaktivität der Organometallverbindung (Produkt) dank sterischer Abschirmung durch Liganden^{[7][13]}. Die Aktivierung des Metalls kann durch Destillation, Amalgambildung oder Umsetzung mit flüssigem Ammoniak erfolgen^[7]. Im Folgenden werden gängige Synthesewege besprochen. In allen Synthesen ist R ein Alkyl- oder Arylrest und M = Ca, Sr, Ba.

4.1 Direkte Metallierung

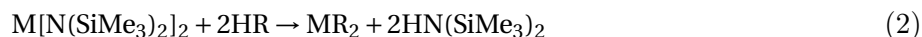
Der einfache Zugang zu den Edukten macht diese Reaktion vorteilhaft. Wie eingehend erläutert muss das Metall hierfür aktiviert werden.



Aufreinigung des Metalls kann durch Destillation, Reduktion der Metalliodide mit Alkalimetallen oder Auflösen in flüssigem Ammoniak erfolgen^[7].

4.2 Transaminierung

Die Erdalkalimetallamide $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ sind einfach zugänglich und in vielen organischen Lösungsmitteln löslich. Die einfache Entfernung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ macht diese Route vorteilhaft^[7].



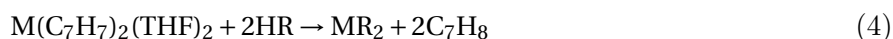
Ein begrenzender Faktor sind die Acidität (pK_s -Wert) des Kohlenwasserstoffes. Nur solche mit höherer Acidität als $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ können verwendet werden. Ein weiteres Problem stellt die Bildung von Silanen durch die Protonierung des freigesetzten Amins dar:



Durch Zugabe verdünnter Säure könnte dieses Problem behoben werden. Zur Unterdrückung der Etherspaltung durch das basische Amid sollte bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden.^[7]

4.3 Alken/Aren Eliminierung

Die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktion ist das Bestreben zur Bildung von Toluol oder anderen substituierten Phenylmethanen. Hiermit kann eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen metalliert werden. Die CH-acidität stellt hier ebenso einen begrenzenden Faktor dar.^[7]

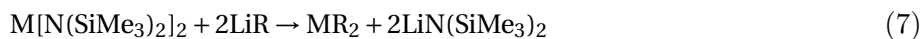


4.4 Transmetallierung/Metallaustausch

Die Verwendung von Organoquecksilber-Reagenzien und aktivierten Erdalkalimetallen stellt einen Syntheseweg dar:^[7].



Nachteilhaft ist diese Route aufgrund der hohen Toxizität des Quecksilbers und seiner Verbindungen. Analog kann z.B. Lithium mit Erdalkalimetallalkoxiden oder -amiden umgesetzt werden:



Oder das Kaliumsalz des Kohlenwasserstoffes mit dem Erdalkalimetallhalogenid:



Diese Reaktionen nutzen die Schwerlöslichkeit der sich bildenden Verbindungen.

5 Neuere Entwicklungen

1991 wurde durch Co-kondensation von Calciumdampf mit $\text{BrCH}(\text{SiMe}_3)_2$ in Tetrahydrofuran (THF) bei 77 K $[\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{diox})_2]$ synthetisiert und charakterisiert. Dies war die erste Organometallverbindung eines schweren Erdalkalimetalls mit σ -gebundenem Kohlenstoff^[13]. Trimethylsilylgruppen stabilisieren Carbanionen in α -Position durch **Hyperkonjugation** (intramolekulare Wechselwirkung zwischen einem besetzten σ Orbital mit einem benachbarten π^* Orbital)^[4].

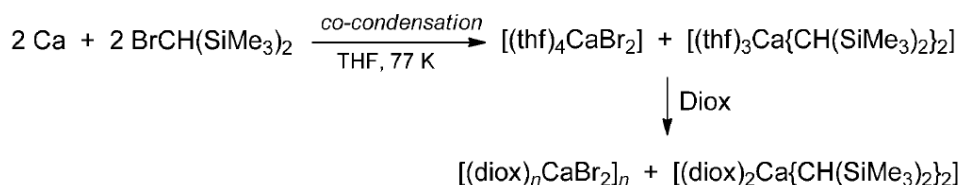


Abbildung 2: Die Synthese der ersten Organometallverbindung eines schweren Erdalkalimetalls mit σ -gebundenem Kohlenstoff^[13].

1997 gelang die erste Synthese von $\text{Ca}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Dies war die erste Organometallverbindung der schweren Erdalkalimetalle ohne Donor-Lösungsmittel (Lewis Base)^[13]. Es gab wenig Hinweise auf das Vorhandensein von **agostischen Wechselwirkungen** (Intramolekulare Wechselwirkungen von C-H Bindungen mit Koordinationszentren) in dieser Verbindung^[4].

5.1 Kohlenwasserstofflösliche Organocalciumverbindungen

2017 gelang es, eine einfache Synthese von Monosylcalciumhalogeniden $[(\text{thp})_4\text{Ca}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = (\text{Br}, \text{I})$, Monosyl = CH_2SiMe_3 , thp = Tetrahydropyran) über eine Grignard-Analoge Reaktion von Calcium mit $\text{ICH}_2\text{SiMe}_3$ zu entwickeln^[9]. Ein Austausch des Halogenids durch eine weitere Monosylgruppe erhöht die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen zusätzlich. Durch Umsetzung des Monosylcalciumhalogenids mit $\text{KCH}_2\text{SiMe}_3$ in THP wurde unlösliches KI und in Kohlenwasserstoffen sehr gut lösliches $[(\text{thp})_4\text{Ca}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ erhalten. Ein Ligandenaustausch mit dem Chelatligand TEMDA (Tetramethylethyldiamin) erhöht die Löslichkeit weiter.^[9]

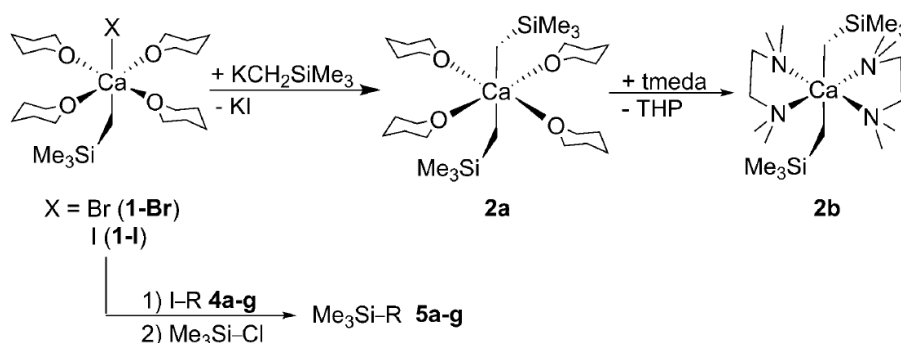


Abbildung 3: Syntheseroute für ein kohlenwasserstofflösliches Dialkylcalciumderivat.^[9]

6 Katalytische Anwendungen

Organocalciumverbindungen haben sich als effiziente Katalysatoren für viele Alkentransformationen erwiesen^[11]. Die Aktivierung der Edukte beruht dabei nicht auf ($d \rightarrow \pi^*$) Orbitalwechselwirkungen zwischen Metallion und Alken, sondern auf der elektrostatischen Wechselwirkung infolge des ausgeprägten Lewis-Säure Charakters des Erdalkalimetallkations. Dies führt zu einer Polarisierung der Elektronendichte der Doppelbindung, welche sie für einen nucleophilen Angriff aktivieren.^[11]

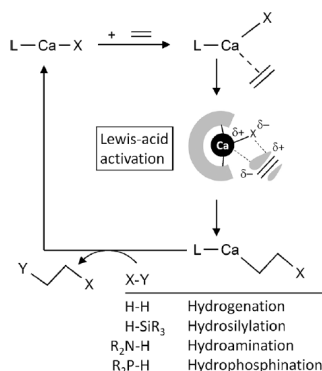


Abbildung 4: Lewis-Säure katalysierte Transformationen von Alkenen.^[11]

Breite Anwendung könnte Calcium bei Hydrofunktionalisierungen von Alkenen oder Alkinen. Beispiele für solche Reaktionen sind Hydroaminierung, Hydrosilylierung, Hydrierung und Hydrophosphinierung. Reaktionen dieser Art sind entropisch ungünstig (etwas weniger wenn sie intramolekular stattfinden). Der nucleophile Angriff der Lewis-Base (z.B. prim. Amin oder Phosphan) an der elektronenreichen Mehrfachbindung ist nachteilhaft und kann durch Lewis-Säure-Katalysatoren wie Organometallverbindungen überwunden werden.^[11]

6.1 Hydroaminierung

Die Hydroaminierung ist die formale Addition von N-H an eine ungesättigte C-C Bindungen und stellt eine effiziente Syntheseroute für Stickstoffkohlenwasserstoffen dar.^[2]

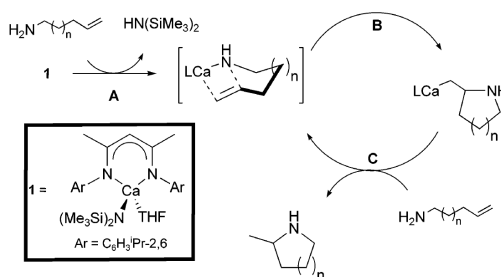


Abbildung 5: Katalysezyklus für die Hydroaminierung von 1-Aminohex-4-in zu 2-Ethylpyrrolin.^[2]

6.2 Lewis-Säure katalysierte Reaktionen am Aromaten

Lewis-Säure katalysierte elektrophile Substitutionen am Aromaten sind bereits lange bekannt. Lewis-Säuren wie AlX_3 bzw. FeX_3 ($X = Cl, Br$) vermögen Substrate derart positiv zu polarisieren, dass ein nucleophiler Angriff von Elektronen aus dem π System des Aromaten am Substrat erfolgen kann. Der entstandene Wheland-Komplex kann sich durch Delokalisation der positiven Ladung stabilisieren. Unter Eliminierung eines Protons wird das System rearomatisiert und der substituierte Aromat wird erhalten (**Schema A**).

Bei Verwendung eines Halogenalkans wird diese Reaktion nach den Entdeckern *Friedel-Crafts Reaktion* genannt. Die Friedel-Crafts Acylierung wird der Alkylierung vorgezogen, da der entstehende alkylierte Aromat durch den +I-Effekt des Alkylrestes elektronenreicher und darum nucleophiler und somit reaktiver ist^[1]. Das acylierte Produkt hingegen ist desaktiviert und neigt nicht zur Weiterreaktion. Problematisch ist zudem, dass primäre Carbeniumionen wie sie bei der Alkylierung vorkommen dazu neigen sich umzulagern (*[1,2]-Wagner-Meerwein-Umlagerung*).^[1] Die Alkylierung von Benzen mit n-Propyl Elektrophilen liefert deswegen Isopropylbenzen.

Eine nucleophile Substitution am Aromaten stellt einen alternativen Reaktionsweg dar. Hierfür muss am Aromaten eine elektronenziehende Gruppe (EWG, electron withdrawing group) vorhanden sein, welche dessen Nucleophilie senkt (also die Elektrophilie erhöht) (**Schema B**). Dieser Reaktionstyp ist nur bei stark desaktivierten Aromaten ermöglicht, beispielsweise die nucleophile aromatische Substitution von 2,4-Dinitrochlorbenzen mit Hydrazinhydrat zu 2,4-Dinitrophenylhydrazin.^[5] Eine direkte nucleophile Substitution am nichtsubstituierten Aromaten (**Schema C**) findet ohne weiteres nicht statt.

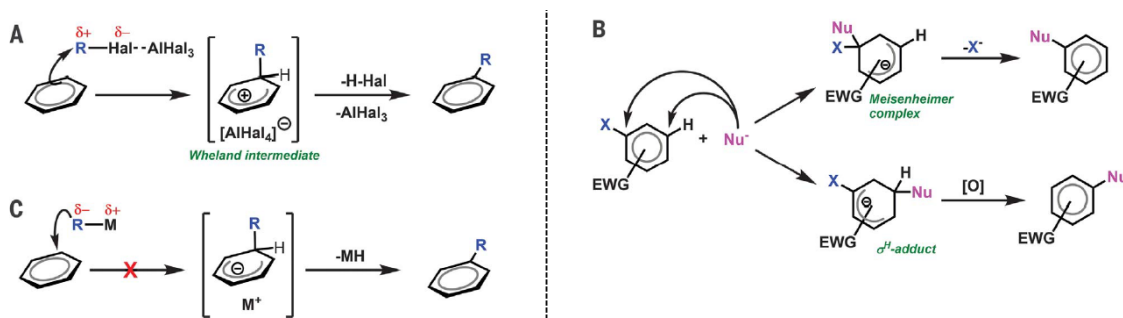


Abbildung 6: Übersicht zum Reaktionsverhalten von Aromaten: Elektrophile Substitution (A) findet bei Verwendung einer geeigneten Lewis-Säure statt. Nucleophile Substitution am Aromaten (B) findet nur bei stark desaktivierten Aromaten statt. Eine Nucleophile Substitution am nicht aktivierten Aromaten ohne Katalysator (C) findet ohne weiteres nicht statt.^[14]

6.3 Calciumvermittelte Nucleophile Alkylierung von Benzen

2017 wurde berichtet, dass sich Organocalciumverbindungen als Lewis-Säure Katalysatoren zur nucleophilen Alkylierung von unsubstituiertem Benzen eignen.^[14] Die direkte nucleophile Alkylierung von Benzen wurde aufgrund der unzureichenden Nucleophilie der Substrate bisher nicht erreicht. Durch Verwendung von Organocalciumverbindungen als starke Lewis-Säuren kann die elektrostatische Abstoßung zwischen dem Nucleophil und dem elektronenreichen aromatischen π System von Benzen überwunden werden.

Das Nucleophil ist hierbei das Carbanion, welches in einer stark ionischen Bindung in einem Organocalciumdimer vorliegt und somit direkt an die Lewis-Säure gebunden ist. Dieses Reagenz

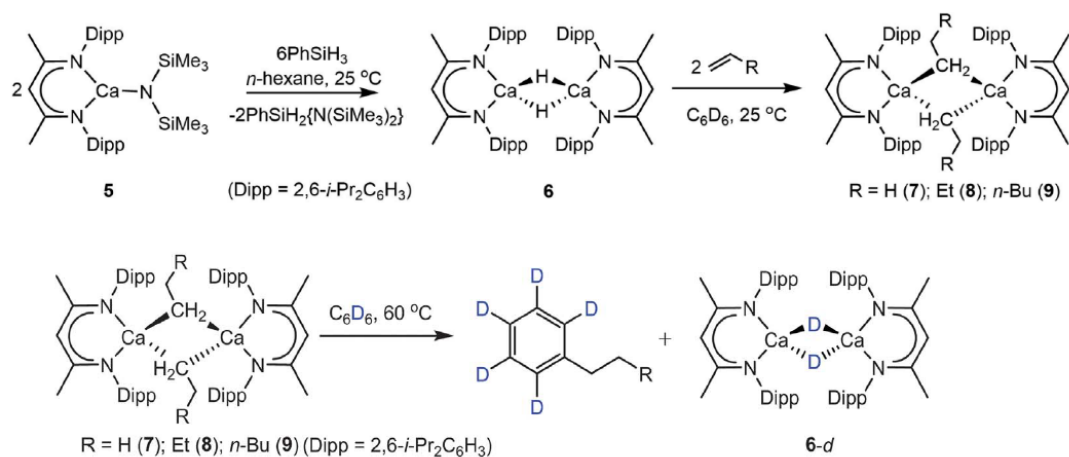


Abbildung 7: Durch Verwendung einer Organocalciumverbindung kann ein nicht substituiertes Benzen in einer nucleophilen Substitution alkyliert werden.^[14]

wird durch Umsetzung des dimeren Organocalciumhydrids mit Alkenen erhalten. Der elektropositive Charakter des schweren Erdalkalimetalls Calcium führt also zu einer stark ionischen Bindung des Kohlenstoffs, was dessen Nucleophilie stark erhöht.

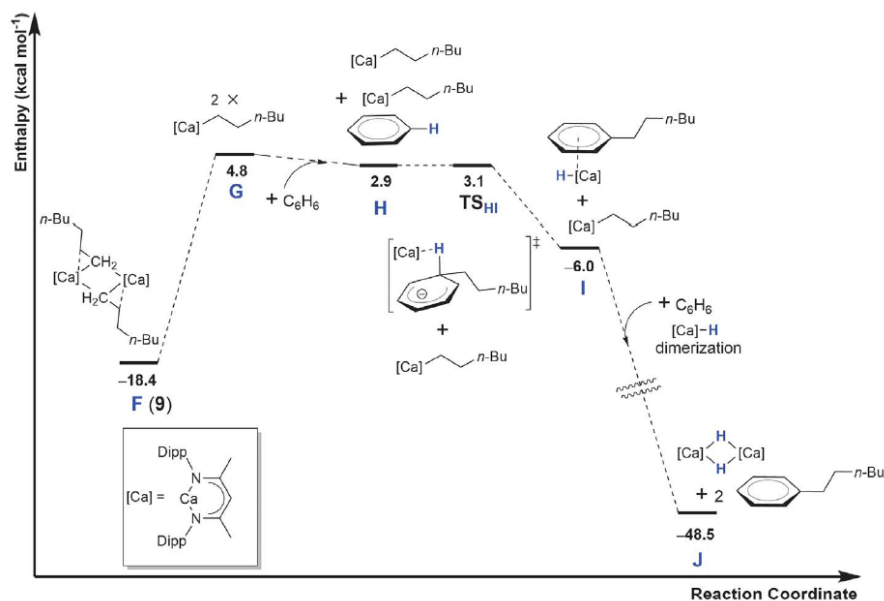


Abbildung 8: Energieniveaudiagramm für die nucleophile Alkylierung von Benzen.^[14]

7 Strukturchemie

Eine charakteristische Eigenschaft aller Lewis-Basen freier Metallocene der schweren Erdalkalimetalle Ca, Sr, Ba im festen Zustand ist deren gewinkelte Struktur.

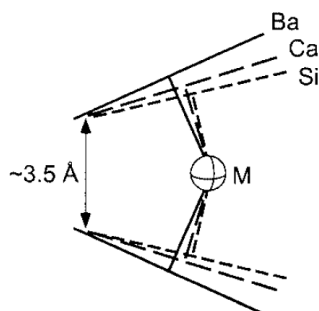


Abbildung 9: Gewinkelte Struktur von $M(\text{Cp}^*)_2$.^[6]

Entgegen der Erwartung besitzen diese Verbindungen keine lineare Struktur, wie man es von Ferrocen kennt. Die Ursachen für diesen Bindungswinkel sind vielschichtig.^[3]

Elektrostatische Überlegungen ergeben, dass die negativ geladenen Liganden die Elektronenverteilung des Zentralions polarisieren und die Kugelsymmetrie stören. Durch die gewinkelte Struktur wird der Ausbildung von Dipolen entgegengewirkt und die Energie des Systems abgesenkt.^[3]

Die van-der-Waals Kräfte zwischen den unpolaren Liganden führen zu deren gegenseitigen Anziehung. Ein Energiegewinn bei deren Abwinkelung und Annäherung auf den van-der-Waals Abstand liefert eine weitere Erklärung.^[3]

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Organometallchemie der schweren Erdalkalimetalle befindet sich noch in ihren Anfängen. Trotzdem zeichnet sich ein großes Potential für vielfältige Anwendungen dank ihrer einzigartigen Kombination von Eigenschaften ab. Entscheidend für die weitere Entwicklung dieser Chemie ist die Ausarbeitung zuverlässiger Synthesen von brauchbaren Organometallverbindungen. Deren hohe Reaktivität und kinetische Labilität ermöglicht eine reichhaltige Chemie mit ungeahntem Potential. Der Lewis-Säure Charakter und die intermediäre Position zwischen Alkalimetallen und Scandiumgruppe bilden die Grundlage für die Verwendung als Katalysatormaterialien.

Literatur

- [1] BARBARA CZAKÓ, L. K. *STRATEGIC APPLICATIONS of NAMED REACTIONS in ORGANIC SYNTHESIS*, 1 ed. Elsevier Academic Press, 2005.
- [2] CRIMMIN, M. R., CASELY, I. J., AND HILL, M. S. Calcium-mediated intramolecular hydroamination catalysis. *Journal of the American Chemical Society* 127, 7 (2005), 2042–2043.
- [3] ELSCHENBROICH, C. *Organometallchemie*, 6., überarb. Aufl. ed. Lehrbuch : Chemie. Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [4] ERWIN RIEDEL, C. J. *Anorganische Chemie*, 9 ed. De Gruyter Studium, 2015.

-
- [5] ET AL, R. B. *Organikum*, 24 ed. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2015.
- [6] HARVEY, M. J., QUISENBERRY, K. T., HANUSA, T. P., AND YOUNG JR., V. G. A homologous series of base-free organo(alkaline-earth) metallocenes: Synthesis and molecular structures of [1,2,4-(sime3)3c5h2]2(ca, sr, ba). *European Journal of Inorganic Chemistry* 2003, 18 (2003), 3383–3390.
- [7] JACOB S. ALEXANDER, K. R.-S. Not just heavy grignards: Recent advances in the organometallic chemistry of the alkaline earth metals calcium, strontium and barium. *Eur. J. Inorg. Chem* (2002), 2761–2774.
- [8] KOCH, A., KRIECK, S., GÖRLS, H., AND WESTERHAUSEN, M. Directed ortho calciation of 1,3-bis(3-isopropylimidazol-2-ylidene)benzene. *Organometallics* 36, 15 (2017), 2811–2817.
- [9] KOCH, A., WIRGENINGS, M., KRIECK, S., GÖRLS, H., POHNERT, G., AND WESTERHAUSEN, M. Hydrocarbon-soluble bis(trimethylsilylmethyl)calcium and calcium–iodine exchange reactions at sp²-hybridized carbon atoms. *Organometallics* 36, 20 (2017), 3981–3986.
- [10] KRIECK, S., AND WESTERHAUSEN, M. Kudos and renaissance of s-block metal chemistry. *Inorganics* 5, 1 (2017), 17.
- [11] PENAFIEL, J., MARON, L., AND HARDER, S. Early main group metal catalysis: how important is the metal? *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 54, 1 (2015), 201–206.
- [12] WESTERHAUSEN, M. 100 years after grignard: Where does the organometallic chemistry of the heavy alkaline earth metals stand today? *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 14 (2001), 2975–2977.
- [13] WESTERHAUSEN, M., KOCH, A., GÖRLS, H., AND KRIECK, S. Heavy grignard reagents: Synthesis, physical and structural properties, chemical behavior, and reactivity. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 23, 7 (2017), 1456–1483.
- [14] WILSON, A. S. S., HILL, M. S., MAHON, M. F., DINOI, C., AND MARON, L. Organocalcium-mediated nucleophilic alkylation of benzene. *Science (New York, N.Y.)* 358, 6367 (2017), 1168–1171.