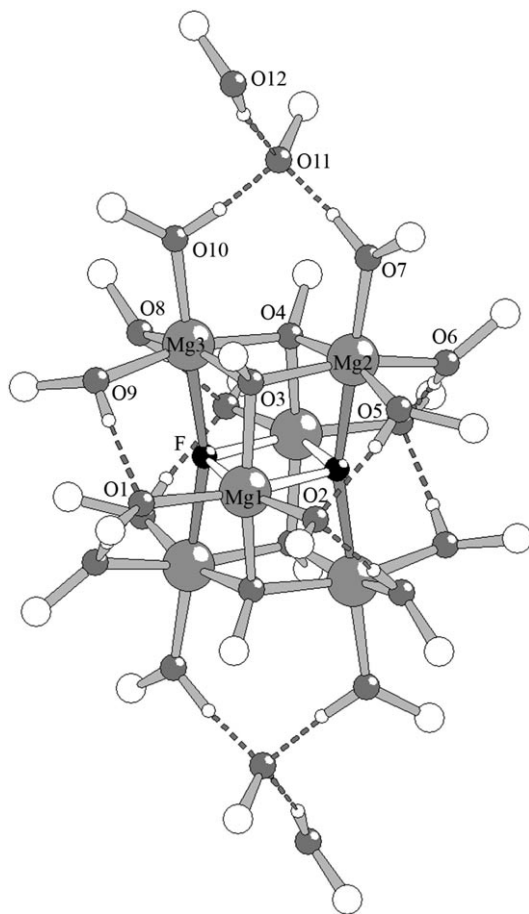


**Mg<sub>6</sub>F<sub>2</sub>(OMe)<sub>10</sub>(MeOH)<sub>14</sub> – ein Alkoxidfluorid eines Erdalkalimetalls\*\***

Anton Dimitrov, Stefan Wuttke, Sergey Troyanov und Erhard Kemnitz\*

Wir konnten vor kurzem zeigen, dass die Sol-Gel-Synthese – für Metalloxide entwickelt – auf die Synthese nanoskopischer Metallfluoride übertragen werden kann, indem die Metall-Alkoxid-Bindung nicht einer Hydrolyse, sondern einer Fluorolyse unter Verwendung von wasserfreiem Fluorwasserstoff in organischem Lösungsmittel unterworfen wird.<sup>[1,2]</sup> Dabei werden Metallfluoride mit außergewöhnlich großen spezifischen Oberflächen (high-surface-MF<sub>x</sub>, *hs*-MF<sub>x</sub>) erhalten. Im Unterschied zu gewöhnlichen Metallfluoriden, die mit herkömmlichen Methoden erzeugt wurden, sind diese nanoskopischen Metallfluoride außerordentlich starke Lewis-Säuren, was sie für die Katalyse interessant macht. Da erstmals auch stabile Metallfluorid-Sole hergestellt werden können, ergeben sich völlig neue Anwendungsmöglichkeiten wie optische oder antikorrosive Beschichtungen. Da diese Synthese hochgestörte nanoskopische Phasen liefert, sind Informationen zum Mechanismus nur durch MAS-NMR-Spektroskopie und theoretische Analysen zugänglich.<sup>[3]</sup> Uns gelang im Al(OiPr)<sub>3</sub>-HF-System die Isolierung eines monofluorierten Alkoxid-Intermediats,<sup>[4]</sup> dessen Bildung im Einklang mit den abgeleiteten Voraussagen ist.<sup>[3]</sup> Im Zuge unserer parallel laufenden Untersuchungen zur Synthese von *hs*-MgF<sub>2</sub><sup>[5]</sup> aus der Reaktion von Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und wasserfreiem Fluorwasserstoff in alkoholischer Lösung konnten wir auch hier ein Intermediat isolieren, das sich als ein fluoriertes Mg-Alkoxid herausstellte. Ferner können wir über die gezielte Synthese des ersten gemischten Alkoxidfluorids eines Erdalkalimetalls überhaupt und über seine Doppelcubanstruktur mit ungewöhnlich verbrückenden Fluorliganden berichten.

[Mg<sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-F)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OMe)<sub>4</sub>(OMe)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>12</sub>][H(MeO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**1**) repräsentiert das erste Beispiel eines Magnesiumfluoralkoholats.<sup>[6]</sup> Die asymmetrische Einheit enthält das kationische Strukturelement [Mg<sub>3</sub>F(μ<sub>3</sub>-OMe)<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> und ein solvatisiertes Methoxidanion, das man als (MeOH...OMe)<sup>-</sup> auffassen kann. Der gesamte sechskernige dikationische Komplex, [Mg<sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-F)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OMe)<sub>4</sub>(OMe)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup>, ist zentrosymmetrisch aufgebaut und über zwei Wasserstoffbrückenpaare mit den beiden [H(MeO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anionen verbunden. Abbildung 1 zeigt die Struktur mit der charakteristischen Verknüpfung der Ionen über Wasserstoffbrücken zum komplexen Ionentripel. Die kationische Komplexeinheit enthält zwei äquivalente dreikernige Fragmente, die über einen Dimetalladifluor-Vierling (Mg<sub>1</sub>-F)<sub>2</sub> miteinander verknüpft sind.



**Abbildung 1.** Tripelionenstruktur von **1** im Kristall mit dem sechskernigen Dikation und den beiden anionischen (MeO...HOMe)-Einheiten, die miteinander über vier Wasserstoffbrücken verbunden sind. Die Methyl-H-Atome sind nicht abgebildet.

Der Mg-F-Abstand beträgt 213.8(1) pm, und das Mg1-Atom erreicht die σ<sup>6</sup>-Koordination über weitere zwei terminale (d<sub>Mg-O</sub> 202.0–202.3(1) pm) und zwei μ<sub>3</sub>-Methoxidgruppen (d<sub>Mg-O</sub> 206.9–207.5(1) pm). Die anderen beiden Mg-Atome, Mg2 und Mg3, koordinieren je ein μ<sub>4</sub>-F-Atom (d<sub>Mg-F</sub> 217.6–218.6(1) pm), je zwei μ<sub>3</sub>-OMe-Gruppen (d<sub>Mg-O</sub> 206.9–207.5(1) pm) und je drei MeOH-Moleküle (d<sub>Mg-O</sub> 202.7–207.8(1) pm). In der Dicubanstruktur von **1** werden zwei der zentralen Polyederecken durch die σ<sup>4</sup>μ<sub>4</sub>-F-Atome besetzt, die den Ursprung für je vier kovalente Mg-F-Bindungen (d<sub>Mg-F</sub> 214–219 pm) bilden. Eine solche „Swing-Anordnung“ von μ<sub>4</sub>-Fluoratomen wird nach unserem Kenntnisstand bei keiner der Strukturen von fluororganischen Metallderivaten realisiert. Fluoratom mit σ<sup>4</sup>μ<sub>4</sub>-Koordination wurden bislang nur einmal in der Struktur des anorganischen Fluoroxopolymolybdatanions [Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>F<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, jedoch mit quadratisch-pyrami-

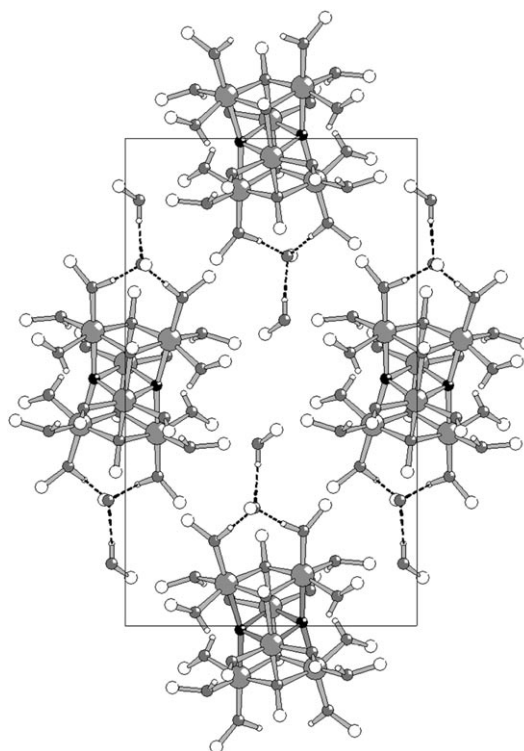
[\*] Dr. A. Dimitrov, S. Wuttke, Prof. Dr. S. Troyanov, Prof. Dr. E. Kemnitz  
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 302-093-7277  
E-Mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de

[\*\*] Wir danken für die finanzielle Unterstützung der EU innerhalb des 6. Rahmenprogramms (FUNFLUOS, Contract No. NMP3-CT-2004-5005575).

daler Geometrie beobachtet.<sup>[7]</sup> Andererseits findet die Verbrückung der Metallatome in der Molekülstruktur des Calciummethoxids,  $[\text{Ca}_6\text{O}_2(\text{OEt})_8] \cdot 14\text{EtOH}$ , wie in **1** statt; allerdings erfolgt sie dort über  $\mu_4$ -O-Atome und nicht über Fluor.<sup>[8]</sup> Erwähnenswert ist, dass die beiden  $\text{Mg}2$ - und  $\text{Mg}3$ -„Cuban-Fragmente“ im sechskernigen Mg-Käfig von **1** aus der ursprünglichen Cubanstruktur der Ausgangsverbindung stammen. Tatsächlich kristallisiert das reine Magnesiummethoxid in Abwesenheit von Fluorwasserstoff als vierkerniger Komplex,  $[\text{Mg}(\text{OMe})_2 \cdot y\text{MeOH}]_4$ , dessen Molekülstruktur im Kristall,  $[\text{Mg}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{OMe})_{4-x}(\text{MeOH})_{8+x}]^{x+}$ , aus neutralen Cubaneinheiten ( $x=0$ ) mit  $y=2$  oder aber aus neutralen ( $x=0$ ) und kationischen Cubaneinheiten ( $x=4$ ) mit  $y=3.5$  aufgebaut sein soll.<sup>[9,10]</sup> Während bei den reinen Erdalkalimetallalkoxiden<sup>[8–10]</sup> in keinem Fall eine Lokalisierung der H-Atome gelang, konnten wir bei der Strukturbestimmung von **1** alle H-Atome finden und verfeinern. Dadurch war es möglich, die MeO-Gruppen von ankoordiniertem Methanol klar zu unterscheiden und damit die Wasserstoffbindungsanteile an der Stabilisierung der Struktur sichtbar zu machen. Acht intramolekulare Wasserstoffbrücken ( $d_{\text{O} \cdots \text{O}}$  255.5–257.4(2) pm) werden zwischen den vier als H-Donoren fungierenden MeOH-Einheiten (O5, O6, O8, O9) an  $\text{Mg}2$  und  $\text{Mg}3$  und den beiden zu je zwei H-Atomen bindenden terminalen OMe-Gruppen (O1 und O2) am  $\text{Mg}1$  gebildet (Abbildung 1). Das O11-Atom des Methoxidanions fungiert als dreifacher H-Akzeptor und bildet mit den apicalen O7- und O10-MeOH-Liganden des Kations zwei starke Wasserstoffbrücken ( $d_{\text{O} \cdots \text{O}}$  247.9–248.7(2) pm) sowie eine etwas schwächere Wasserstoffbrücke mit dem externen O12-Methanol ( $d_{\text{O} \cdots \text{O}}$  269.9(2) pm). Somit wird das sechskernige Kation über Wasserstoffbrücken mit den  $(\text{MeOH} \cdots \text{OMe})^-$ -Anionen zu der stabilen Tripelionstruktur von **1** zusammengefügt. Im Kristall werden keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Tripelionen beobachtet. Sie sind in Schichten parallel zu  $bc$  angeordnet (Abbildung 2), und die Schichten sind entlang  $[100]$  gestapelt.

Bei der Röntgenstrukturanalyse wurde während der Erwärmung des Einkristalls über 100 K eine reversible Umwandlung der Kristallmodifikation bei 240(±5) K beobachtet.<sup>[6]</sup> Der Übergang von der Raumgruppe  $P2_1/c$  (**1**) zu  $C2/m$  (**1a**) wird durch die Symmetrisierung der Struktur bedingt und geht mit einer Erhöhung der Punktsymmetrie der Tripelionstruktur von  $C_i$  nach  $C_{2h}$  einher. Bei weiterem Erwärmen des Einkristalls auf 310 K wurde eine neue Elementarzelle mit einem ca. 12% kleineren Volumen bestimmt.<sup>[6]</sup> Diese Volumenänderung entspricht ziemlich genau dem Verlust von vier MeOH-Molekülen aus **1a**.

Mit Kenntnis der Zusammensetzung aus der Einkristallstrukturanalyse gelang es uns, für die Verbindung **1** eine einfache und reproduzierbare Synthese zu entwickeln. Setzt man drei Äquivalente  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  mit einem Äquivalent Fluorwasserstoff in MeOH bei 0°C um, wird im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der entstandenen Lösungen ein Signal bei  $\delta = -180$  ppm beobachtet. Eine ähnliche  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signallage (bei  $\delta = -182$  ppm) wird bei der bislang einzigen strukturell charakterisierten fluororganischen Erdalkalimetallverbindung mit einem Dimetalladifluor-Vierring (ein  $\beta$ -Diketiminato-Magnesiumfluorid) beobachtet und den  $\mu_2$ -F-Atomen



**Abbildung 2.** Die Packung in der Kristallstruktur von **1**. Darstellung der Schicht parallel zu  $bc$ .

zugeordnet.<sup>[11]</sup> Nach Abdestillieren von Methanol bei 10°C im Vakuum wird kein Fluorwasserstoff im Destillat nachgewiesen, womit die quantitative Umsetzung von Fluorwasserstoff bestätigt wird. Das nach dem Umkristallisieren aus Methanol entstehende Produkt hat entsprechend der Elementaranalyse (C, H, F) die Zusammensetzung von **1** (siehe *Experimentelles*). Das am Einkristall beobachtete temperaturabhängige Verhalten wird auch bei den Röntgenpulveraufnahmen für das gesamte Produkt der Synthese gefunden. Im Pulverdiffraktogramm treten anfänglich nur die aus den Einkristallstrukturdaten von **1a** berechneten Reflexe auf. Mit zunehmender Messdauer der Proben bei Raumtemperatur in einem Inertgasstrom wurde die oben genannte Veränderung der Zellparameter bestätigt. Die thermische Analyse belegt tatsächlich einen zweistufigen Zersetzungsprozess für **1a**: Wird **1a** im trockenen Inertgasstrom erhitzt, werden gemäß der TG/DTG-Analyse beginnend von Raumtemperatur bis ca. 100°C zunächst vier Moleküle MeOH aus der sechskernigen Tripelionstruktur freigesetzt, und man erhält eine Verbindung, die sich erst ab 250°C zu zersetzen beginnt. Offensichtlich wird der frühe Methanolverlust durch das primäre Entfernen der externen MeOH-Solvatmoleküle eingeleitet. Durch den Verlust von vier MeOH-Molekülen wird **1a** dann in der zweiten Stufe sehr wahrscheinlich in den neutralen Komplex **2**,  $[\text{Mg}_6(\mu_4\text{-F})_2(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{OMe})_6(\text{MeOH})_{12}]$ , überführt. Die mit dieser partiellen Abspaltung von Methanol einhergehende Strukturumwandlung erklärt auch die beobachtete Schrumpfung des Zellvolumens.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass im Ergebnis der Fluorolyse von Magnesiumalkoxid nicht nur na-

noskopische Sole gebildet, sondern auch stabile kristalline Intermediate in Dicubanstruktur mit außergewöhnlicher Fluorverknüpfung erhalten werden können. Damit eröffnet sich die Möglichkeit – auch unter Einbeziehung der Strukturinformation von Aluminiumalkoxidfluorid<sup>[4]</sup> –, ein besseres Verständnis zum Mechanismus der wasserfreien Sol-Gel-Synthese von Metallfluoriden zu erlangen.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon 99.998%) in der Handschuhbox und/oder an einer Glas-Hochvakuumapparatur durchgeführt. Methanol wurde über Magnesiumspäne (Aldrich, 99.98%) am Rückfluss erhitzt und vor dem Gebrauch frisch destilliert. Die chemischen Verschiebungen in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (mit einem Bruker-AV-400-Spektrometer aufgenommen, 282.2 MHz) wurden relativ zu CCl<sub>3</sub>F (externer Referenzstandard) angegeben. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden mit dem XRD-7-Seiffert-FPM-Diffraktometer (Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung) an mit einer Polystyrol-Folie überzogenen Pulverproben bei Raumtemperatur (nach unterschiedlicher Exposition im Argonstrom) durchgeführt. Die TG/DTG-Untersuchungen erfolgten mit dem Netzsch-STA-409C/CD-Gerät mit angeschlossenem Balzers-QMG-422-Quadrupol-Massenspektrometer in Stickstoffatmosphäre. Die MeOH-Freisetzung wurde im Temperaturbereich zwischen 30 und 500 °C massenspektrometrisch verfolgt. Synthese von **1**: 1 g Magnesiummethoxid (11.6 mmol) wurde in 30 mL wasserfreiem Methanol gelöst, und die Lösung wurde mit 0.37 mL einer 11.7 M Fluorwasserstoff-Methanol-Lösung (3.84 mmol) bei 0 °C versetzt. Nach 2 Wochen Aufbewahrung bei –20 °C hatten sich farblose säulenförmige Kristalle gebildet, die durch die Röntgeneinkristallanalyse als **1** identifiziert wurden. Das pulverförmige Produkt, das nach der Umsetzung bei ca. 10 °C und unmittelbarem Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten wurde, war anhand von Röntgenbeugungs-, TG/DTG- und Elementaranalyse sowohl analytisch wie auch strukturell mit den vorher isolierten Einkristallen von **1** bzw. **1a** identisch.

Elementaranalyse (%) berechnet für **1**: C 30.58, H 9.13, F 4.03; gef.: C 28.6, H 8.4, F 4.5. Die kleineren Werte für den C- und H-Gehalt bzw. der höhere Wert für den F-Gehalt sind auf den Methanolverlust bei der Probenvorbereitung zurückzuführen.

Eingegangen am 2. August 2007,  
veränderte Fassung am 17. September 2007  
Online veröffentlicht am 13. November 2007

**Stichwörter:** Alkoxide · Fluoride · Magnesium · Sol-Gel-Prozesse · Strukturaufklärung

- [1] E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, S. C. Shekar, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4383–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4251–4254.
- [2] S. Rüdiger, U. Groß, E. Kemnitz, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 353–358.
- [3] R. König, G. Scholz, N. H. Thong, E. Kemnitz, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2229–2237.
- [4] S. Rüdiger, U. Groß, M. Feist, H. A. Prescott, S. C. Shekar, S. I. Troyanov, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 588–597.
- [5] S. Wuttke, G. Scholz, S. Rüdiger, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* **2007**, DOI: 10.1039/b711855d.
- [6] Kristalldaten für C<sub>24</sub>H<sub>86</sub>F<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>O<sub>24</sub> (942.79 g mol<sup>–1</sup>): Datensammlung für **1** (170 K) und **1a** (250 K) an einem IPDS-Diffraktometer (STOE) mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (71.073 pm). Die Kristallstrukturen wurden mithilfe des Programmpakets SHELX97 gelöst und verfeinert (anisotrop für alle Atome außer H, isotrop für acidische H-Atome, die Koordinaten der H-Atome der Me-Gruppen wurden berechnet). **1**: monokline Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c (Nr.14), Kristallabmessung 0.5 × 0.5 × 0.25 mm<sup>3</sup>, *a* = 1073.5(2), *b* = 1199.7(2), *c* = 2022.3(4) pm, β = 97.44 (2)°, *V* = 2582.5(8) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 2, *wR*<sub>2</sub> = 0.106 für alle 5658 Reflexe und 293 variable Parameter, *R*<sub>1</sub> = 0.039 für 4157 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*). **1a**: monokline Raumgruppe C2/*m* (Nr.12), Kristallabmessung 0.4 × 0.3 × 0.3 mm<sup>3</sup>, *a* = 2044.63(9), *b* = 1210.89(7), *c* = 1074.71(5) pm, β = 101.027(4)°, *V* = 2611.7(2) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 2, *wR*<sub>2</sub> = 0.153 für alle 3162 Reflexe und 163 variable Parameter, *R*<sub>1</sub> = 0.053 für 2398 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*). Die Gitterparameter für **2**: orthorhombisch *I*, *a* = 11.82(1), *b* = 11.98(1), *c* = 16.29(2) pm, *V* = 2307(4) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>. CCDC-656257 (**1**) und CCDC-656258 (**1a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [7] N. Buchholz, R. Mattes, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1101–1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1104–1105.
- [8] N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 21–23.
- [9] H. Thoms, M. Epple, H. Viebrock, A. Reller, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 589–594.
- [10] Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, E. P. Turevskaya, N. Ya. Turova, *Polyhedron* **1997**, *16*, 967–974.
- [11] H. Hao, H. Roesky, Y. Ding, C. Cui, M. Schormann, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, B. Žemva, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *115*, 143–147.