

Molekulare Magnesium(I)-Verbindungen – mehr als nur eine Laborkuriosität

Matthias Westerhausen*

Grignard-Reagentien · Magnesium ·
Mg-Mg-Bindungen · Niedervalente Verbindungen ·
Reduktionen

Niedervalente Metallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen wecken schon seit vielen Jahrzehnten das Interesse zahlreicher Forschergruppen. Die Bildung dieser Verbindungen erfordert eine gewisse Stabilität niedriger Oxidationszahlen wie +1 für die Gruppe der Borgruppe (Triele) und +2 für die Elemente der Kohlenstoffgruppe (Tetrale). Im Unterschied zu diesen Gruppen 13 und 14 weisen die Erdalkalimetalle und Zink eine wesentlich geringere Zahl stabiler Oxidationsstufen auf. Während das Hg₂²⁺-Ion von Quecksilber schon seit langem bekannt ist, galt die Oxidationsstufe +1 des leichteren homologen Zinks als schwer zugänglich.

2004 erregte daher die Synthese von [Cp*Zn-ZnCp*] (Cp* = C₅Me₅)^[1] aus [ZnCp*₂] und ZnEt₂ Aufmerksamkeit;^[2] eine effiziente Synthese dieser Zn^I-Verbindung in großer Ausbeute^[3] gelang durch die Reduktion von ZnCl₂ mit KCp* und KH, was die Basis für vielzählige weitere chemische Reaktionen bildete. Dieser präparative Erfolg war der Ausgangspunkt für die Forschung auf dem Gebiet niedervalenter Erdalkalimetall-Verbindungen, insbesondere der Mg^I-Derivate.^[4] Die große Mg-Mg-Bindungsdissoziationsenergie von 197 kJ mol⁻¹ für HMg-MgH^[5] ließ erwarten, dass eine Isolierung molekularer Mg^I-Verbindungen möglich sei, wobei der richtigen Wahl der Schutzgruppen eine besondere Bedeutung zukommt. Die Stabilisierung von RZn-ZnR gelang auch mit R = Bis(2,6-diisopropylphenyl)phenyl^[6] und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-diketiminat (Nacnac).^[7] Der Bis(2,6-diisopropylphenyl)phenyl-Ligand wurde zudem verwendet, um die homologen Cadmiumderivate zu stabilisieren.^[8] Diese schützenden Zuschauerliganden zeichnen sich durch ähnliche außergewöhnliche und steuerbare sterische Anforderungen sowie die Fähigkeit zur Bildung starker Metall-Ligand-Bindungen aus.^[9]

Quantenchemiker untersuchten die Reaktion von MgX₂ mit Mg-Atomen gemäß Gleichung (1). Diese Reaktionen sind mit Beträgen von 48 und 52 kJ mol⁻¹ exotherm für X = Cl bzw. F.^[10] Auch die Insertion eines Mg-Atoms in das Grig-

nard-Reagens MeMgX ist exotherm [23 kJ mol⁻¹ (SCF^[11]), 28 kJ mol⁻¹ (MP2^[12])]. Sogar der Einschub eines Magnesiumatoms in MgH₂ unter Bildung von HMg-MgH ist mit einem Betrag von 12 kJ mol⁻¹ exotherm,^[11] allerdings ist die Verdampfungsenthalpie von Magnesium (147 kJ mol⁻¹)^[10] viel größer als die für diese Insertionsreaktionen (1) berechneten Reaktionswärmen.



Die Verdampfungsenthalpie muss jedoch aufgebracht werden, um von der exothermen Reaktionswärme profitieren zu können. Dieses Problem wurde gelöst, indem Mg-Atome gemeinsam mit Wasserstoff und Argon auf einem 10 K kalten Substrat abgeschieden wurden, was zur Bildung von HMg-MgH neben anderen Verbindungen wie MgH₂, MgH und Mg(μ -H)₂Mg führte.^[5] Eine andere Möglichkeit besteht in der Insertion von Mg-Atomen in MgX₂ bei hohen Temperaturen, z.B. bei 800°C in geschmolzenes MgCl₂.^[13] Später wurden auch MeMg-Radikale hergestellt, bei 4.3 K in einer Neonmatrix eingefroren und spektroskopisch^[14] sowie theoretisch untersucht.^[14,15] Diese Studien ließen darauf schließen, dass Mg-Mg-Bindungen stabil sind und dass die Abscheidung von Magnesiummetall vermieden werden muss. Raumfüllende Gruppen sollten in der Lage sein, die reaktive Mg-Mg-Einheit abzuschirmen und so die Freisetzung von Metall zu verhindern.

Dieses Konzept wurde von Green et al.^[16] umgesetzt; sie publizierten die Synthese [Gl. (2)] und strukturelle Charakterisierung der ersten stabilen molekularen Mg^I-Verbindungen: gelbes **1** und farbloses **2**. Die beiden Verbindungen zersetzen sich dank ihrer überraschend hohen thermischen Stabilität erst bei oberhalb von 300 bzw. 170°C. Verbindung **1** konnte sogar unzersetzt bei 230°C und 10⁻⁶ mm Hg sublimiert werden, wogegen sich **2** unter Abscheidung von Magnesiummetall zersterte. Erwartungsgemäß sind diese Verbindungen luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Mg-Mg-Bindungen von **1** und **2** (Abbildung 1) sind 284.57(8) bzw. 285.08(12) pm lang.

Es musste allerdings sichergestellt werden, dass die Magnesiumatome nicht durch Wasserstoffatome verbrückt sind. Solche Strukturfragmente wurden bereits für das Calciumderivat [(nacnac)Ca(thf)(μ -H)₂Ca(thf)(nacnac)] (**3**), das gemäß Gleichung (3) hergestellt wurde, nachgewiesen.^[17] Die

[*] Prof. Dr. M. Westerhausen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-948-102
E-Mail: m.we@uni-jena.de

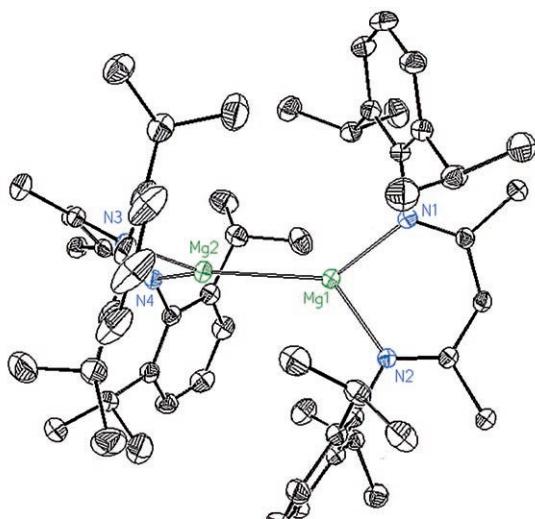
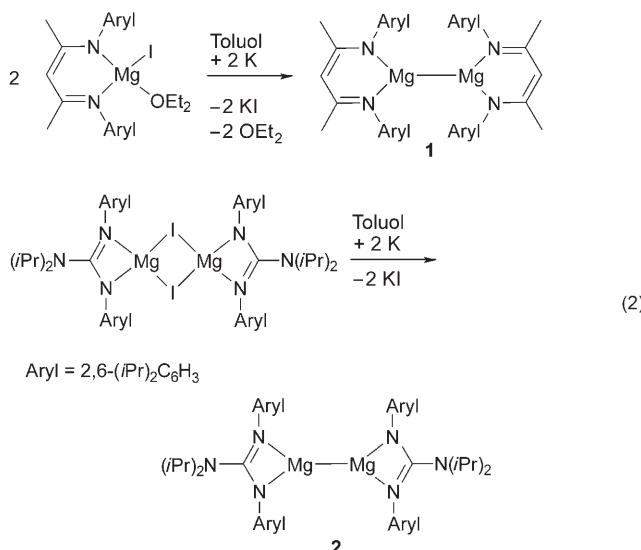
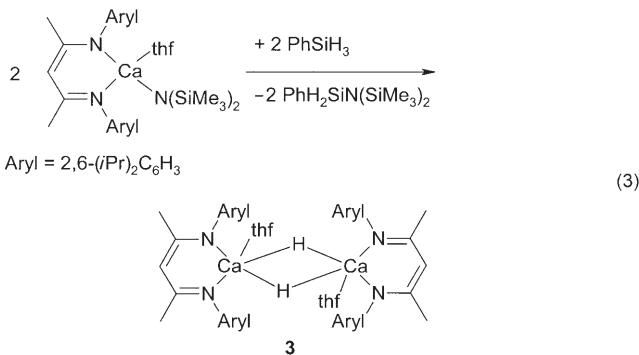


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **1** (oben) und **2** (unten); die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt (Schwingungsellipsoide bei 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



Hydridionen konnten röntgenographisch lokalisiert werden und zeigen eine chemische Verschiebung von $\delta = 4.45$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum. Das Vorhandensein eines zentralen



Mg_2H_2 -Strukturfragments (was einer Mg^{II} -Verbindung entspräche) wurde für **1** und **2** auf der Grundlage mehrerer analytischer Methoden ausgeschlossen:

- 1) Die Molekülstruktur von **1** (Abbildung 1) ähnelt sehr der Struktur der analogen Zink(I)-Verbindung^[7] mit MgN_2C_3 -Heterocyclen, die nahezu senkrecht zueinander angeordnet sind; in einem Hydrid-Komplex sollten diese Heterocyclen fast coplanar zueinander und fast senkrecht zu einem Mg_2H_2 -Ring angeordnet sein.
- 2) Es wurde keine signifikante Restelektronendichte zwischen den Mg-Atomen gefunden.
- 3) Es wurden keine NMR-Signale gefunden, die auf das Vorhandensein von Hydrid schließen lassen.
- 4) Dank der großen thermischen Stabilität dieser Mg^I -Verbindungen gelang der massenspektrometrische Nachweis der Molekülionen, und ein hochauflösten Massenspektrum ermöglichte die Zuordnung der Molekülionen.

Wegen der Überlagerung mit anderen Banden ermöglichen die IR- und Raman-Spektren weder eine Zuordnung der Mg-Mg-Streckschwingung noch die Beobachtung einer Mg-H-Mg-Schwingung.

Die Mg-Mg-Bindungen von **1** und **2** sind relativ lang und liegen im Bereich kurzer nichtbindender Mg···Mg-Kontakte von Mg^{II} -Verbindungen. Dennoch stimmen die Mg-Mg-Abstände gut mit den Vorhersagen quantenchemischer Rechnungen für $\text{RMg}-\text{MgR}$ überein, wobei für R Gruppen wie H (288.4 pm^[18]), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (280.9 pm^[18]), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-2,6-Ph}_2$ (283.8 pm^[19]), F (284.1 pm^[10]) und Cl (284.6 pm^[10]) gewählt wurden. Auch unsymmetrische Spezies wie $\text{H}_3\text{CMg}-\text{MgF}$ zeigen ähnliche Mg-Mg-Bindungslängen von 288.9 pm und eine Bindungsdissoziationsenergie von 177 kJ mol⁻¹.^[12]

Die erfolgreiche Synthese dieser Moleküle mit hochstabilen Mg-Mg-Bindungen^[16] wird das Interesse an niedervalenten molekularen Erdalkalimetall-Verbindungen beflügeln, ähnlich wie bei den Zn^I -Derivaten nach deren Erstveröffentlichung,^[1] wobei in jenem Fall Derivatisierungsreaktionen^[6,7,20] und theoretische Untersuchungen^[18,20,21] im Mittelpunkt standen. Untersuchungen zur Reaktivität der hier vorgestellten, spektakulären Mg^I -Verbindungen sind eine Herausforderung der Zukunft.

Theoretiker und Synthetiker werden dieses Konzept auf die schwereren Erdalkalimetalle übertragen. Die Reaktion von Calcium mit Wasserstoff in einer Xe- oder Kr-Matrix bei 12 K ermöglichte bereits den Nachweis von $\text{HCa}-\text{CaH}$ und

HCa-Ca-CaH neben Ca^{II}-Hydriden.^[22] Calciumcluster Ca_n²⁺ sind bis n=4 linear aufgebaut, größere Cluster weisen dreidimensionale Käfigstrukturen auf.^[23] Auch CaCH₃⁺^[24] und CaCp-Radikale^[25] wurden bereits aus Ca-Atomen und metallorganischen Vorstufen hergestellt (Cp=Cyclopentadienyl); für Calciummethyl wurde eine Ca-C-Bindungsenergie von 97 kJ mol⁻¹ berechnet.^[26] Quantenchemische Berechnungen zeigten jedoch, dass [CpBe-BeCp] viel leichter zugänglich sein sollte als [CpCa-CaCp].^[18] Diese Experimente lieferten die Anregung für Untersuchungen zur Bedeutung von d- und p-Orbitalen am Calciumzentrum bei der Beschreibung von Ca-X-Bindungen in Spezies wie CaCH₃, CaNH₂, CaOH und CaF.^[27] Diese Rechnungen bestätigen, dass sehr anspruchsvolle Gruppen in der Lage sein sollten, Ca-Ca-Einheiten zu stabilisieren,^[19] aber eine Konkurrenz zwischen σ- und π-Wechselwirkungen in Calciumphenyl-Komplexen könnte die Verwendung von Phenylresten als Schutzgruppen einschränken.^[28]

Online veröffentlicht am 18. Februar 2008

-
- [1] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138.
 - [2] G. Parkin, *Science* **2004**, *305*, 1117–1118.
 - [3] D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247.
 - [4] A. Schnepf, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3066–3068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3006–3008.
 - [5] T. J. Tague, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8611–8616.
 - [6] Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5939–5942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807–5810.
 - [7] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944–11945.
 - [8] Z. Zhu, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15068–15069.
 - [9] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3065.
 - [10] P. G. Jasien, C. E. Dykstra, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 276–279.
 - [11] P. G. Jasien, C. E. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1891–1895.
 - [12] A. V. Nemukhin, I. A. Topol, F. Weinhold, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2980–2983.
 - [13] M. Krumpelt, J. Fischer, I. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 506–511.
 - [14] A. J. McKinley, E. Karakyriacos, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8872–8881.
 - [15] A. F. Jalbout, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 571–580.
 - [16] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
 - [17] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3554–3558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474–3478. Siehe auch: J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8928–8938.
 - [18] A. Velazquez, I. Fernández, G. Frenking, G. Merino, *Organometallics* **2007**, *26*, 4731–4736.
 - [19] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292–6306.
 - [20] a) D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247; b) A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693–703 (Berichtigung: A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14100).
 - [21] a) H. S. Kang, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4342–4351; b) Z.-Z. Xie, W.-H. Fang, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 212–216; c) Z.-Z. Liu, W. Q. Tian, J.-K. Feng, G. Zhang, W.-Q. Li, Y.-H. Cui, C.-C. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2808–2818; d) Z.-Z. Liu, W. Q. Tian, J.-K. Feng, G. Zhang, W.-Q. Li, *THEOCHEM* **2006**, 758, 127–138; e) M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *THEOCHEM* **2006**, 776, 113–123; f) M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2006**, 327, 283–290; g) M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2007**, 333, 201–207; h) K. K. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1058–1063.
 - [22] Z. L. Xiao, R. H. Hauge, *High Temp. Sci.* **1991**, *31*, 59–77.
 - [23] E. Blaisten-Barojas, C.-H. Chien, M. R. Pederson, J. W. Mirick, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 109–113.
 - [24] C. R. Brazier, P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5918–5922.
 - [25] A. M. Ellis, E. S. J. Robles, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1752–1758.
 - [26] A. El Hammadi, M. El Mouhtadi, H. Cardy, A. Dargelos, *THEOCHEM* **2003**, *624*, 1–11.
 - [27] J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6728–6731.
 - [28] S. Petrie, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *227*, 33–46.
-