

Ein rekordverdächtiger molekularer Magnesiumhydrid-Cluster: Auswirkungen für die Wasserstoffspeicherung

Eva Hevia und Robert E. Mulvey*

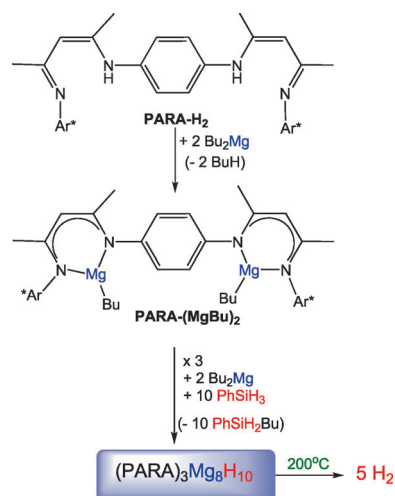
Cluster · Hydride · Magnesium ·
Wasserstoffspeicherung

Eine der großen Herausforderungen in der Welt der Naturwissenschaften ist die Entwicklung von Wasserstoffspeichertechnologien.^[1] „Speicherung“ bedeutet in diesem Zusammenhang die chemische Form, in der der Wasserstoff transportiert wird, z. B. als Verbindung, als Legierung oder als Nanomaterial. Es besteht ein allgemeiner Konsens darüber, dass Wasserstoff, das erste Element des Periodensystems, der beste Bewerber als synthetischer Treibstoff für zukünftige Automobiltechnologien ist. Seine Qualifikationen sind beeindruckend: Wasserstoff ist leicht, es ist das häufigste Element des Universums, und sein Verbrennungsprozess mit Sauerstoff erzeugt harmloses Wasser. Die Multi-Milliarden-Dollar-Frage an die Ingenieure lautet aber: „Wie kann Wasserstoff, z. B. in einem gewöhnlichen Auto, in praktikablen Volumen und Gewichten sicher und in ausreichenden Mengen gespeichert werden, um mit einer Tankfüllung vernünftige Strecken zurücklegen zu können?“ Das Auffinden echter Lösungen für diese Frage, die enorme sozioökonomische Auswirkungen hätten, wird innovative interdisziplinäre Ansätze erfordern.

Die anorganische Chemie kann wichtige Beiträge auf diesem Gebiet leisten, indem sie neuartige Materialien mit hohen Wasserstoffspeicherkapazitäten liefert. Beim Versuch, solche Materialien zu konstruieren, sehen sich Chemiker der schweren Aufgabe gegenüber, verschiedenste Eigenschaften in die richtige Balance zu bringen. Wasserstoffspeichermaterialien sollten unter anderem leicht, wasserstoffreich und sicher zu transportieren sein, sie sollten H₂ reversibel aufnehmen und wieder freisetzen können, und sie sollten günstige thermodynamische und kinetische Parameter haben. Einige dieser Eigenschaften sind Hauptgruppenelementhydriden der ersten Periode inhärent. Das kovalente Hydrid Ammoniakboran (H₃N·BH₃) hat eine außerordentlich hohe Wasserstoffdichte von 19.8 Gew.-%, leider aber setzt dieser ungefährliche, nichtentflammbare Feststoff Wasserstoff in einem nichtreversiblen Prozess frei.^[2] Eine beträchtlich niedrigere, aber noch immer akzeptable Wasserstoffdichte von 7.7 Gew.-% findet man beim Magnesiumhydrid (MgH₂), das vielversprechenderweise eine reversible Freisetzung und

Aufnahme von Wasserstoff zeigt.^[3] Allerdings ist (MgH₂)_n in seiner gewöhnlichen Form ein ionischer Festkörper bestehend aus einem unendlichen ($n = \infty$) Gitter von Mg²⁺-Kationen und H⁻-Anionen mit einer rund 20 Größenordnungen höheren Gitterenergie als die von metallischem Mg. Dies hat zur Folge, dass gewöhnliches (MgH₂)_∞ ohne die Anwendung hoher Temperaturen nur zögerlich H₂ freisetzt und der essenzielle Freisetzungs-/Aufnahme-Prozess von H₂ damit zu langsam wäre, um von praktischem Nutzen in der Wasserstoffspeichertechnologie zu sein. Niedrigere thermodynamische Barrieren und damit schnellere Kinetiken können möglicherweise durch die Verwendung anderer molekularer Formen von (MgH₂)_n (mit $n < \infty$) erzielt werden, und Synthesechemiker suchen derzeit nach Wegen, um solche Verbindungen zu erzeugen.

In einer kürzlichen Studie^[4] beschrieben Harder und Mitarbeiter nicht nur den größten bisher bekannten Magnesiumhydrid-Cluster, sondern zeigten auch einen Weg auf, um andere molekulare Cluster – als potenzielle Wasserstoffspeichermaterialien – herzustellen. Statt zu versuchen, das unendliche ionische (MgH₂)_∞-Gitter aufzuspalten, entwickelten die Autoren eine Reaktion (Schema 1), die Magnesium-Hydrid-Bindungen ausgehend von einem metallorganischen Komplex mit präorganisierter Mg-Koordination erzeugt. Zwei Punkte waren hierbei wichtig: 1) Die Präorganisation des Mg-Zentrums wurde durch die sorgfältige Wahl eines anionischen Donorliganden realisiert. Mit der Überlegung,



Schema 1.

[*] Dr. E. Hevia, Prof. R. E. Mulvey
WestCHEM, Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde
295 Cathedral Street, Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
E-Mail: r.e.mulvey@strath.ac.uk

dass ein flexibler, sterischer anspruchsvoller mehrzähliger harter Ligand benötigt würde, um eine molekulare Variante von Magnesiumhydrid kinetisch zu stabilisieren und die Aggregation des Clusters zur gewöhnlichen ionischen Gitterform zu verhindern, setzten Harder und Mitarbeiter den *para*-Phenylen-verbrückten Bis(β -diketiminat)-Liganden PARA-H₂ ein (Scheme 1), den sie in früheren Studien zur Herstellung von zweikernigen Calcium- und Zink-Komplexen (für Studien von Epoxid/CO₂-Copolymerisationsreaktionen) eingeführt hatten.^[5] 2) Im Anschluss an die deprotonierende Magnesierung von PARA-H₂ durch Dibutylmagnesium zur Bildung von PARA-(MgBu)₂ wurden die Mg-Bu-Bindungen durch den Zusatz von Phenylsilan (PhSiH₃) in Mg-H-Bindungen überführt. Die Fähigkeit von PhSiH₃ zum Hydridtransfer wurde zuvor durch Harder und Mitarbeiter^[6] sowie durch Jones und Mitarbeiter^[7] anhand der entsprechenden Bildung zweikerniger Calcium- und Magnesiumhydrid-Komplexe mit Mono- β -diketiminat-Liganden aufgezeigt. Hill und Mitarbeiter^[8] nutzten PhSiH₃ zum Aufbau eines größeren, vierkernigen Magnesiumamidhydrid-Clusters [Mg₄H₆(HMDS)₂(NHC)₂] (HMDS = 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazid, NHC ist ein N-heterocyclischer Carbenligand). Die neue Verbindung [(PARA)₃Mg₈H₁₀] (**1**) zeigt nun als achtkerniger Cluster die doppelte Aggregation und stellt somit einen neuen Größenrekord für ligandenunterstützte Magnesiumhydrid-Cluster auf. Der Cluster **1** könnte als ein Co-komplex zwischen (PARA)Mg₂H₂ und MgH₂ betrachtet werden (mit der alternativen Formulierung als [(PARA)₃Mg₆H₆·2MgH₂]). Dieses zusätzliche MgH₂ scheint ein Artefakt zu sein, stammend aus der Verwendung von überschüssigem MgBu₂, das beim Kontakt mit dem Silan in MgH₂ umgewandelt wird. Die röntgenkristallographische Analyse von **1** zeigt einen (Mg₈H₁₀)⁶⁺-Kern in Form eines Schaufelrads mit zweifach koordinierten Hydridliganden im Umlauf, in den Speichen und in der Achse sowie mit vierfach koordinierten Mg-Atomen, die außerdem mit den peripheren PARA-Dianionen verknüpft sind (Abbildung 1). Harder und Mitarbeiter ziehen auch eine interessante Analogie zu den Strukturen inverser Kronenether – wie sie in der Chemie der Alkalimetallmagnesiats wohl bekannt sind^[9] –, indem sie **1** als einen Wirt-Gast-Komplex mit einem polykationischen ringförmigen Wirt bestehend aus drei (PARA-Mg₂H)⁺-Einheiten interpretieren, welcher das anionische (Mg₂H₇)³⁻ als Gast beherbergt. Von Bedeutung ist der NMR-spektroskopische Befund (insbesondere die Beobachtung hydridischer ²J-(H,H)-Kopplungen), dass die Festkörperstruktur von **1** in [D₈]Toluol selbst bei erhöhten Temperaturen erhalten bleibt.

Inwiefern erfüllen nun die Eigenschaften von **1** die Anforderungen an ein Wasserstoffspeichermaterial? Vielversprechenderweise konnte die Studie belegen, dass der gesamte Hydridgehalt in **1** in Wasserstoffgas umgewandelt werden kann. Darüber hinaus findet diese vollständige Wasserstoffdesorption bei der niedrigen Temperatur von 200 °C statt, was für molekulare Magnesiumhydrid-Komplexe ein Rekord ist. Wegen der großen Organostickstoffliganden, die zur Stabilisierung benötigt werden, kann **1** selbst nicht zur Wasserstoffspeicherung genutzt werden, aber es repräsentiert ein ausgezeichnetes lösliches Modellsystem, an dem der

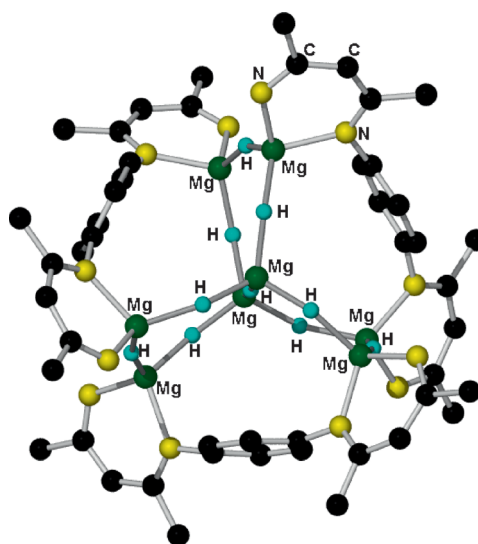


Abbildung 1. Molekülstruktur von (PARA)₃Mg₈H₁₀; H-Atome (außer Hydride) und Arylsubstituenten des PARA-Liganden sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Prozess der Wasserstoffspeicherung auf molekularer Ebene untersucht und verfeinert werden kann. Diese Arbeit wird zweifellos sehr viel mehr Aktivitäten in diesem wichtigen Gebiet anregen, und es ist wahrscheinlich, dass noch größere Magnesiumhydrid-Oligomere in naher Zukunft synthetisiert werden.

Auch gemischtmetallische Systeme könnten zunehmend in den Fokus rücken, denn erst kürzlich beschrieben Wang und Mitarbeiter,^[10] dass das Natriummagnesium-Ammoniakboran-Derivat „NaMg(NH₂BH₃)₃“ ungefähr 10 Gew.-% Wasserstoff bei 80 °C binnen zwei Minuten freisetzen kann. Das Forschungsgebiet der Wasserstoffspeicherung blickt aufregenden Zeiten entgegen.

Eingegangen am 29. April 2011

Online veröffentlicht am 12. Juli 2011

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353.
- [2] T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8262; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8116.
- [3] C. Wu, H. M. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5390.
- [4] S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, H. Bandmann, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4156.
- [5] D. F. J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, 27, 6178.
- [6] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3474.
- [7] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9079.
- [8] M. Arrowsmith, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4013.
- [9] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. L. Raston, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **1999**, 353.
- [10] X. Kang, J. Luo, Q. Zhang, P. Wang, *Dalton* **2011**, 40, 379.