

Hauptgruppenchemie

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201600552
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201600552

Molekulares Calciumhydrid: Dicalciumtrihydrid-Kation, stabilisiert durch einen neutralen makrocyclischen NNNN-Liganden

Valeri Leich, Thomas P. Spaniol, Laurent Maron* und Jun Okuda*

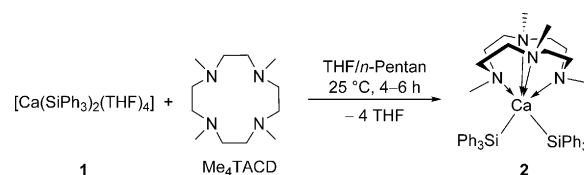
In memoriam Yoshiharu Izumi

Abstract: Die Hydrierung von Bis(triphenylsilyl)calcium mit dem neutralen makrocyclischen Aminliganden 1,4,7,10-Tetramethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (Me_4TACD) vom NNNN-Typ, $[\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})(\text{SiPh}_3)_2]$ (**2**), führte zu dem kationischen zweikernigen Calciumhydrid $[\text{Ca}_2\text{H}_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2](\text{SiPh}_3)$ (**3**), das über NMR-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse und Dichtefunktionalrechnungen charakterisiert wurde. **3** reagierte mit Deuterium zu dem Deuterid $[\text{D}_3]-\mathbf{3}$.

Molekulare Magnesiumhydride sind als Materialien für die Wasserstoffspeicherung interessant.^[1] Einige molekulare Magnesiumhydridkomplexe sind literaturbekannt. Ihre Strukturen und Reaktivitäten, einschließlich der Abgabe und Aufnahme von Wasserstoff, wurden weitgehend untersucht.^[2] Allerdings sind nur zwei molekulare Calciumhydride beschrieben, nämlich das dimere, durch nacnac-Liganden gestützte Calciumhydrid $[\{\text{CaH}(\text{DIPP-nacnac})(\text{THF})\}_2]$ ^[3] ($\text{DIPP-nacnac} = (2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-NC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$) von Harder und das kationische Tricalciumdihydrid $[\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{Me}_3\text{TACD})_3](\text{A})$ ^[4] ($\text{A} = \text{SiPh}_3\text{H}_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiPh}_3)$, $(\text{Ph}_3\text{SiH})\text{CHPh}$, SiPh_3 ; $\text{Me}_3\text{TACD-H} = 1,4,7\text{-Trime-thyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan}$). Stabilisiert waren diese Calciumhydridkomplexe durch monoanionische Liganden vom LX- und $\text{L}_3\text{X-}$ Typ, welche die Bildung unlöslicher Calciumdihydride mit stabilem PbCl_2 -Gittertyp verhindern.^[5] Während Bis(triphenylsilyl)calcium $[\text{Ca}(\text{SiPh}_3)_2(\text{THF})_4]$ (**1**) mit Wasserstoff anscheinend kolloidales Calciumdihydrid bildet,^[6] sollte sich Me_4TACD -gebundenes Bis(triphenylsilyl)calcium als Vorstufe für das molekulare Calciumdihydrid $[\text{CaH}_2(\text{Me}_4\text{TACD})]$ ($\text{Me}_4\text{TACD} = 1,4,7,10\text{-Tetra-methyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan}$) eignen. Hier beschreiben wir die Synthese und strukturelle Charakterisierung des kationischen Calciumhydrids $[\text{Ca}_2\text{H}_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2](\text{SiPh}_3)$ (**3**), das einen neutralen makrocyclischen NNNN-Liganden ent-

hält und durch Hydrogenolyse von $[\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})(\text{SiPh}_3)_2]$ (**2**) erhalten werden konnte.

Als erstes setzten wir **1** mit Me_4TACD ^[7] zu dem gelben THF-freien Bis(triphenylsilyl)calcium $[\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})(\text{SiPh}_3)_2]$ (**2**) um (Schema 1). Dieser Komplex löst sich in THF und ist in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich. Komplex **2** löst sich weniger in THF als **1** und konnte daher in quantitativer Ausbeute durch Kristallisation aus einer Mischung aus THF und *n*-Pentan bei 25 °C erhalten werden. Die Elementaranalyse und die NMR-spektroskopischen Daten von **2** stimmen mit der vorgeschlagenen Formel überein (siehe die Hintergrundinformationen).



Schema 1. Synthese des Me_4TACD -Addukts von Bis(triphenylsilyl)calcium (**2**).

Einkristalle von **2** wurden aus einer konzentrierten THF-Lösung erhalten; die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit $Z=4$ und kristallographischer C_2 -Symmetrie. Das Calciumatom auf der C_2 -Achse ist verzerrt trigonal-prismatisch an zwei Silyl- und an einen $\kappa^4\text{N-Me}_4\text{TACD}$ -Liganden gebunden (Abbildung 1). Die Ca-Si-Bindungslänge ($\text{Ca1-Si1} = 3.1654(15)$ Å) ist vergleichbar mit der in $[\text{Ca}(\text{SiPh}_3)_2(\text{THF})_4]$ ^[6] (**1**) und in $[\text{Ca}(\text{Si-}$

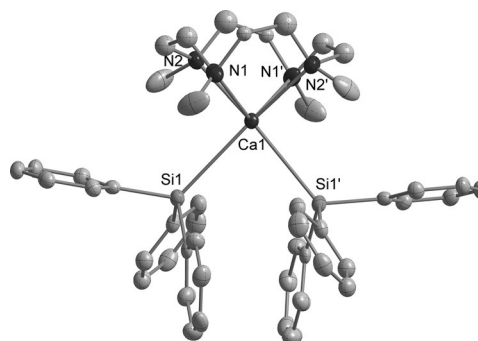


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**. Die Versetzungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt; zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome ausgelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ca1-Si1 3.1654(15), Ca1-N1 2.559(3), Ca1-N2 2.603(4); Si1-Ca1-Si1' 85.68(5), N1-Ca1-N1' 117.82(17), N2-Ca1-N2' 99.37(16).

[*] V. Leich, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

Prof. Dr. L. Maron
CNRS, INSA, UPS, UMR 5215, LPCNO, Université de Toulouse
135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse (Frankreich)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (einschließlich experimenteller Vorschriften, kinetischer Experimente sowie Details zu Kristallographie, Spektroskopie und zu den Berechnungen) sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600552> zu finden.

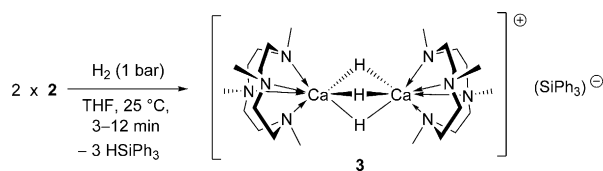
(SiMe₃)₃]₂(THF)₃].^[8] Der kleine Si1-Ca1-Si1'-Winkel von 85.68(5)° ist bemerkenswert. Die Ca-N-Bindungslängen (Ca1-N1 = 2.559(3) Å; Ca1-N2 = 2.603(4) Å) sind unauffällig. In ihrer Gesamtheit erinnert die Struktur an den Lutetiumdialkyl-Komplex [Lu(Me₄TACD)(CH₂SiMe₃)₂](B{3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄).^[9]

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** in [D₈]THF bei 25 °C zeigt zwei scharfe Singulets bei δ = 2.18 und 2.50 ppm für die Protonen der Methyl- und CH₂CH₂-Gruppen von Me₄TACD, wobei die CH₂CH₂-Protonen wegen des dissoziierten Me₄TACD-Liganden äquivalent sind. Die Silylgruppen ergeben drei Multipletts für die *para/meta/ortho*-CH-Protonen im erwarteten Verhältnis zwischen δ = 6.87 und 7.41 ppm. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum bei –60 °C zeigt ein Singulett bei δ = –15.20 ppm; das Fehlen eines Signals bei Raumtemperatur in [D₈]THF deutet eine schnelle Dissoziation auf der NMR-Zeitskala an. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Messungen in [D₈]THF zeigen eine Koaleszenz der CH₂CH₂-Resonanzen bei –40 °C, und es ergibt sich ein berechneter Wert von ΔG[‡] = 48.8 kJ mol^{–1} (siehe die Hintergrundinformationen). Bei –80 °C erscheinen zwei breite Signale (δ = 2.20–2.70 ppm) mit relativen Intensitäten von 1:1 für die diastereotopen CH₂CH₂-Protonen des makrocyclischen Me₄TACD. Folglich tauscht dieser Ligand gegen THF-Moleküle aus; Me₄TACD ist nur labil an das Calciumzentrum in **2** gebunden.

DFT-Rechnungen auf B3PW91-Niveau wurden durchgeführt, um die Bindung in **2** zu verstehen. Die optimierte Struktur lässt sich gut mit der Kristallstruktur vergleichen, und die NBO-Analyse zeigte drei schwach bindende Orbitale zwischen Me₄TACD und Calcium. Zwei starke Wechselwirkungen zwischen Calcium und den Silylliganden wurden an den Orbitalen HOMO und HOMO–1 erkannt (siehe die Hintergrundinformationen). Weil die Rechnungen nicht die Labilität des Me₄TACD-Liganden erklären, haben wir ermittelt, wieviel Enthalpie für eine Verdrängung von Me₄TACD durch THF erforderlich ist: Der Wert von ΔH = 36.4 kJ mol^{–1} für die endotherme Austauschreaktion [Ca(SiPh₃)₂(THF)₄] + Me₄TACD → [Ca(Me₄TACD)(SiPh₃)₂] + 4 THF stimmt gut mit der beobachteten Reaktion überein.

Bis(triphenylsilyl) **2** reagierte mit H₂ (1 bar) in THF bei Raumtemperatur zu dem roten Calciumhydrid [Ca₂H₃(Me₄TACD)₂](SiPh₃) (**3**) in 95 % Ausbeute. Die Hydrierung verlief schnell bei Raumtemperatur, aber die Deuterierung zum Trideuterid [Ca₂D₃(Me₄TACD)₂](SiPh₃) ([D₃]-**3**; 95 % Ausbeute) war merklich langsamer (12 min gegenüber 3 min bei einer 0.1 M Lösung). **3** löst sich in THF, ist aber unlöslich in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und wurde durch Elementaranalyse und NMR-spektroskopisch charakterisiert (Schema 2).^[10] Die Reaktion von **3** mit Ph₃SiH führte nicht unter Freisetzung von H₂ zu dem als Ausgangsmaterial eingesetzten Silylkomplex **2** zurück.

Ein Einkristall des kationischen Calciumhydrids **3** wurde aus THF/*n*-Hexan-Lösung bei –30 °C erhalten. **3** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe P1̄(Nr. 2). Röntgenkristallographie zeigte ein getrenntes Ionenpaar mit einem kationischen Kern aus Dicalciumtrihydrid [Ca₂H₃(Me₄TACD)₂]⁺ und einem nichtkoordinierenden Triphenylsilyl-Anion (SiPh₃)[–] (siehe Abbildung 2 und die Hintergrundinformatio-



Schema 2. Synthese des kationischen Calciumtrihydrids **3**.

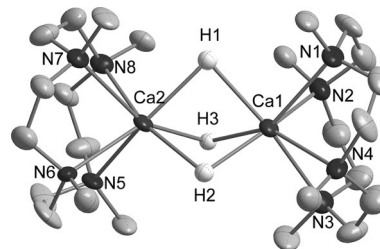


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3**. Versetzungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt; das Triphenylsilyl-anion und die Wasserstoffatome außer denen des Ca₂H₃-Kerns sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å]: Ca1...Ca2 3.233(2), Ca1-N1 2.614(6), Ca1-N2 2.576(8), Ca1-N3 2.590(6), Ca1-N4 2.674(7), Ca2-N5 2.589(6), Ca2-N6 2.670(7), Ca2-N7 2.612(6), Ca2-N8 2.587(6).

nen für das Silylanion). Die Positionen für die Hydride H1, H2 und H3 im Ca₂H₃-Kern von **3** wurden gefunden und verfeinert. Jedes Calciumatom wird von vier Stickstoffatomen des Me₄TACD-Liganden und von drei verbrückenden Hydriden koordiniert, was zu einer Koordinationszahl von sieben bei tetragonal einfach überdachter, trigonal-prismatischer Geometrie um das Calciumatom führt. Die Hydride verbrücken die Metallzentren im μ_2 -Modus. Der Ca1...Ca2-Abstand in **3** (3.233(2) Å) ist kleiner als in dreikernigen Calciumhydrid-Komplexen [Ca₃H₂(Me₃TACD)₃](A)^[4] (Ca...Ca = 3.3551(10) Å) und vergleichbar mit denen in zweikernigen Lanthanoidtrihydriden [Ln₂H₃] (Ln = Y und Lu; Ln...Ln = 2.93–3.75 Å),^[9,11] obwohl der Radius des Ca²⁺-Ions (1.06 Å bei KZ = 7) größer als der des Y³⁺-Ions (0.96 Å bei KZ = 7) und des Lu³⁺-Ions (0.86 Å bei KZ = 6) ist.^[12]

Die Stabilität des kationischen Calciumhydrids **3** wurde anhand einer NBO-Analyse über DFT-Rechnungen auf dem gleichen Niveau wie für **2** bewertet. Die optimierte Struktur lässt sich gut mit der im Kristall vergleichen. Wie erwartet sind die Calciumatome nicht über Molekülorbitale miteinander verknüpft. Starke Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen zwischen den Calcium- und Wasserstoffatomen stabilisieren den Calciumhydridkomplex (siehe die Hintergrundinformationen).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** in [D₈]THF bei 25 °C zeigt ein Singulett bei δ = 2.54 ppm für die Methylgruppen von Me₄TACD und zwei breite Signale im Bereich von δ = 1.95–3.23 ppm für die CH₂CH₂-Protonen, die auf hochbewegliche CH₂CH₂-Brücken hinweisen. Das Hydridsignal bei δ = 4.72 ppm erscheint als scharfes Singulett und ist im Vergleich zur entsprechenden Resonanz für [(CaH(DIPP-nacnac))(THF)]₂^[3] (δ = 4.45 ppm) und [Ca₃H₂(Me₃TACD)₃](A)^[4] (δ = 4.00 ppm) tieffeldverschoben. Die *para/meta/ortho*-CH-Protonen des Triphenylsilylanions erscheinen als Multipletts im Bereich von δ = 6.70–7.39 ppm. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spek-

trum zeigt ein Singulett bei $\delta = -9.96$ ppm und -40°C . NMR-spektroskopische Daten des kationischen Calciumdeuterids $[\text{D}_3]\text{-3}$ sind ähnlich zu denen von **3** und das ^2H -NMR-Spektrum von $[\text{D}_3]\text{-3}$ zeigt ein Singulett bei $\delta = 4.81$ ppm (siehe die Hintergrundinformationen).

^1H -NMR-Messungen von **3** bei variabler Temperatur in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigen zwei Dubletts und zwei Pseudotriplets im Verhältnis 1:1:1:1 für ein AA'XX'-Spinsystem oberhalb der Koaleszenztemperatur von 0°C (siehe die Hintergrundinformationen).^[13] Eine Linienformanalyse zeigte das Vorliegen leichtbeweglicher CH_2CH_2 -Brücken mit Werten von $\Delta H^\ddagger = 61.6 \pm 0.3$ kJ mol $^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = 34.7 \pm 2$ J mol $^{-1}$ K $^{-1}$, die mit denen ähnlicher Makrocyclen, die CH_2CH_2 -Einheiten enthalten, vergleichbar sind ($\Delta H^\ddagger = 60.4 \pm 3.1$ kJ mol $^{-1}$ für $[\text{Fe}(\text{L})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$; L = makrocyclischer Ligand).^[14]

Wurde eine Lösung des kationischen Calciumhydrids **3** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ mit D_2 (1 bar) behandelt, nahm das Hydridsignal im ^1H -NMR-Spektrum unter gleichzeitiger Bildung von HD ($\delta = 4.51$ ppm, $^1J_{\text{HD}} = 42.66$ Hz) ab. Die Deuterierung von **3** zum $[\text{D}_3]\text{-3}$ wurde mit dem allmählichen Erscheinen der Hydridresonanzen der Isotomere angezeigt (siehe die Hintergrundinformationen). Wie erwartet^[15] sind die Hydridresonanzen von Monodeuterid $[\text{D}_1]\text{-3}$ und Dideuterid $[\text{D}_2]\text{-3}$ verglichen mit **3** um 0.01 und 0.02 ppm hochfeldverschoben. Der H-D-Austausch zwischen **3** und $[\text{D}_3]\text{-3}$ ist ähnlich wie bei der kürzlich beschriebenen Deuterierung des Lanthanoidhydrids $[\text{Lu}_2\text{H}_4(\text{Me}_4\text{TACD})_2](\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4)_2$.^[9] Die Umwandlung von **3** in $[\text{D}_3]\text{-3}$ folgte einer Kinetik pseudo-erster Ordnung mit $k_{\text{H}}(\text{H}_2) = 2.82(3) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{D}}(\text{D}_2) = 1.80(8) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Ein kinetischer Isotopeneffekt (KIE) von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.6$ zeigt, dass die H-H(D-D)-Bindungsspaltung bei der Aktivierung von Diwasserstoff durch das kationische Calciumhydrid geschwindigkeitsbestimmend ist. Ein KIE von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.40$ wurde bei der H/D-Austauschreaktion mit einem Palladiumhydrid in der β -Phase beobachtet.^[16] Ähnliche Reaktivitäten wurden für Eisenhydridkomplexe,^[17] ein Magnesium-^[18] und Calciumborohydrid erzielt.^[19]

Wurde das kationische Calciumhydrid **3** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C in Gegenwart eines Äquivalentes an HSiPh_3 deuteriert, verschwand die Si-H-Resonanz nach 12 h und DSiPh_3 wurde gebildet. Dies zeigt an, dass das Silylanion $(\text{SiPh}_3)^-$ bei der Aktivierung von Diwasserstoff beteiligt ist. Wir haben auch beobachtet, dass **3** in THF dissoziiert. Bei einer anfänglichen 1:1-Mischung aus **3** und $[\text{D}_3]\text{-3}$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C stellte sich während fünf Minuten ein Gleichgewicht ein, das zu einem ^1H -NMR-Spektrum mit Signalen für **3**, $[\text{D}_1]\text{-3}$, $[\text{D}_2]\text{-3}$ und $[\text{D}_3]\text{-3}$ führte (Abbildung 3).

Aufgrund dieser Beobachtungen schlagen wir vor, dass die Deuterierung des kationischen Calciumhydrids **3** zum deuterierten Komplex $[\text{D}_3]\text{-3}$ über einen Diwasserstoffkomplex **A** als Zwischenstufe abläuft.^[9] Auch ein dissoziierter Komplex **B**^[20] mag auftreten (Schema 3). Deuterium wird entweder durch das Lewis-saure Calciumzentrum in **A** oder durch σ -Bindungsmetathese in Komplex **B** aktiviert, wobei das neutrale einfach deuterierte Trihydrid des Calciums **C** unter Freisetzung von DSiPh_3 entsteht. Das Silan DSiPh_3 reagiert mit **C** zum einfach deuterierten Calciumhydrid $[\text{D}_1]\text{-3}$. Die Anwesenheit eines geeigneten makrocyclischen NNNN-Liganden und eines protischen Silans in der Reakti-

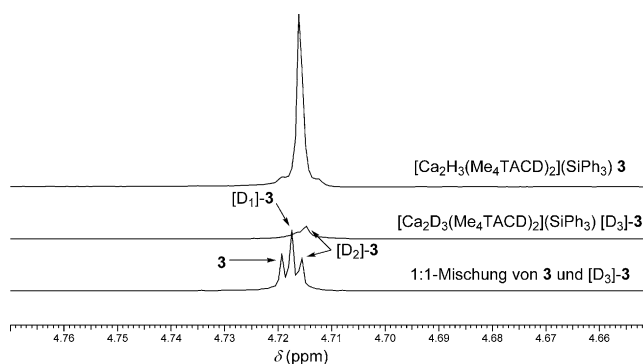
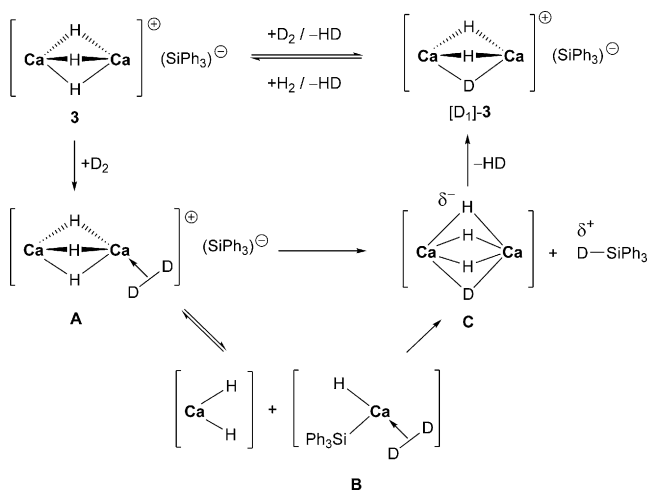


Abbildung 3. ^1H -NMR-Spektren von **3**, $[\text{D}_3]\text{-3}$ und einer 1:1-Mischung in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C . Für die vollständigen ^1H -NMR-Spektren siehe die Hintergrundinformationen.

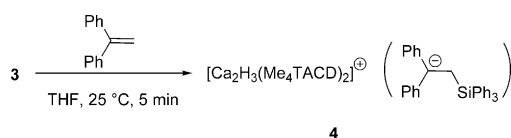


Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion des kationischen Calciumhydrids **3** mit D_2 zum $[\text{D}_1]\text{-3}$. Der neutrale makrocyclische NNNN-Ligand Me_4TACD ist zur besseren Übersicht weggelassen.

onslösung beugt der Bildung unlöslichen Calciumhydrids vor und protoniert den neutralen Calciumdihydridkomplex **C**. DFT-Rechnungen deuten an, dass die Protonierung des Calciumdihydridkomplexes **C** mit $\Delta H = -9.2$ kJ mol $^{-1}$ begünstigt ist, während die Dissoziation des dimeren **3** in die Monomere $[\text{CaH}_2(\text{Me}_4\text{TACD})]$ und $[\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})\text{H}(\text{SiPh}_3)]$ (**B**) mit $\Delta H = 107.6$ kJ mol $^{-1}$ ungünstig ist.

Um die Reaktivität des kationischen Calciumhydridkerns $[\text{Ca}_2\text{H}_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2]^+$ in **3** zu studieren, haben wir versucht, das reaktive Silylanion $(\text{SiPh}_3)^-$ gegen ein nichtkoordinierendes Anion auszutauschen. Die Reaktion von **3** mit 1,1'-Diphenylethylen (DPE) lieferte das neue kationische Calciumhydrid $[\text{Ca}_2\text{H}_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2](\text{Ph}_2\text{CCH}_2\text{SiPh}_3)$ (**4**) als rote Mikrokristalle. Es wurde in 95 % Ausbeute isoliert und durch Elementaranalyse sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert (Schema 4).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C stimmt mit der vorgeschlagenen Formel überein und zeigt ein Singulett bei $\delta = 2.68$ ppm für die $\text{Ph}_2\text{CCH}_2\text{SiPh}_3$ -Protonen, ein Triplet von Triplets bei $\delta = 5.45$ ppm sowie zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 6.31$ und 6.81 ppm für die *para/metal* *ortho*-CH-Atome in der 1,1'-Diphenylethyl-Einheit. Die



Schema 4. Synthese des kationischen Calciumhydrids **4**.

SiPh₃-Einheit wird mit zwei Multipletts im Bereich $\delta = 7.07$ – 7.57 ppm für die *para/meta/ortho*-CH-Atome im erwarteten Verhältnis angezeigt. Die ¹H-NMR-Resonanzen des kationischen Calciumhydridkerns [Ca₂H₃(Me₄TACD)₂]⁺ von **4** sind mit denen von **3** vergleichbar. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von **4** in [D₈]THF bei 25 °C zeigt ein Singulett bei $\delta = -19.25$ ppm (siehe die Hintergrundinformationen). Verbindung **4** katalysierte die Hydrierung von 1,1'-DPE bei 60 °C innerhalb von 24 h.^[3,5] B(C₆F₅)₃ katalysierte die Hydrierung von 1,1'-DPE mit quantitativer Umsetzung nach 48 h bei 50 °C (unter 4 atm H₂-Druck,^[21] wobei die mit B(C₆F₅)₃ katalysierte Transferhydrierung von 1,1'-DPE bei 25 °C nach 8 h zum gleichen Umsatz führte).^[22] Die mit einem kationischen NHC-Galliumchlorid katalysierte Transferhydrierung von 1,1'-DPE führte nach 1 h bei 20 °C nur zu 67 % Umsatz.^[23]

Zusammenfassend verlief die Hydrierung des Bis(triphenylsilyls) [Ca(Me₄TACD)(SiPh₃)₂] (**2**) unter milden Bedingungen (1 bar H₂) zum kationischen Dicalciumtrihydridkern in [Ca₂H₃(Me₄TACD)₂](SiPh₃) (**3**) anstelle zum neutralen Calciumdihydrid [CaH₂(Me₄TACD)]. Diese Reaktionsbedingungen stehen im Kontrast zur langsamen und komplizierten Hydrierung von Allylcalcium [Ca(C₃H₅)(Me₃TACD)] zum [Ca₃H₂(Me₃TACD)₃]⁺(SiPh₃H₂)⁻.^[4] Wie aus den Deuterierungsexperimenten von **3** ersichtlich ist, mag die Unzugänglichkeit des neutralen Dihydrids [CaH₂(Me₄TACD)] an der erwarteten hohen Polarität der Ca-H-Bindungen liegen, die sogar Si-H-Bindungen deprotonieren können. Nichtsdestotrotz könnte die Hydrierung einer M-Si-Bindung (M = Ca,^[4b] K^[24]) zur Synthese anderer molekularer Alkali- und Erdalkalimetallhydride angewendet werden.

Danksagung

Wir danken dem Exzellenzcluster „Tailor-Made Fuels from Biomass“ für finanzielle Unterstützung, Dr. K. Beckerle für die Linienformanalyse und Dr. C. Räuber für ²H-NMR-spektroskopische Messungen.

Stichwörter: Calcium · Erdalkalimetalle · Hydride · Si-Liganden · Wasserstoff

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4794–4797
Angew. Chem. **2016**, *128*, 4872–4876

- [1] a) L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353–358; b) R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16675–16680; c) S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, H. Bandmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4156–4160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 4242–4246; d) E. Hevia, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9242–9243; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9410–

- 9411; e) S. Harder, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11165–11177; f) C. J. Webb, *J. Phys. Chem. Solids* **2015**, *84*, 96–106.
- [2] a) D. V. Graham, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2006**, *62*, m366–m368; b) M. Arrow-smith, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4013–4016; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4073–4076; c) S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955; d) J. Intemann, J. Spielmann, P. Sirsch, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8478–8489; e) S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14284–14290; f) D. J. Liptrot, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9871–9874; g) R. Lalremuia, A. Stasch, C. Jones, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 447–454; h) D. Martin, K. Beckerle, S. Schnitzler, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4115–4118; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4188–4191; i) S. Schnitzler, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11330–11334.
- [3] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474–3478; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3554–3558.
- [4] a) P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4452–4455; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4528–4531; b) V. Leich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4927–4933.
- [5] S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876.
- [6] V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2311–2314.
- [7] J. H. Coates, D. A. Hadi, S. F. Lincoln, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 903–909.
- [8] W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2004**, *23*, 2694–2700.
- [9] W. Fegler, A. Venugopal, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7976–7980; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8134–8138.
- [10] Zugabe von Me₄TACD zu einer hydrierten Lösung von [Ca(SiPh₃)₂(THF)₄] in THF ergab nicht den Calciumhydridkomplex [Ca₂H₃(Me₃TACD)₂](SiPh₃)₂. Die Bildung von unlöslichen Calciumhydridclustern wird durch die Gegenwart von makrocyclischen NNNN-Liganden verhindert.
- [11] a) A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, M. N. Bochka-rev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4396–4401; b) A. A. Trifonov, G. G. Skvortsov, D. M. Lyubov, N. A. Skorodumova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, V. N. Glushakova, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5320–5327; c) M. Konkol, T. P. Spaniol, M. Kondracka, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2007**, 4095–4102; d) D. M. Lyubov, A. M. Bubnov, G. K. Fukin, F. M. Dolgushin, M. Y. Antipin, O. Pelcé, M. Schappacher, S. M. Guillaume, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2090–2098; e) J. Cheng, T. Shima, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1857–1860; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1897–1900; f) E. Lu, Y. Chen, X. Leng, *Organometallics* **2011**, *30*, 5433–5441; g) A. Venugopal, W. Fegler, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17574–17577; h) J. Cheng, H. Wang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2230–2233; i) H. Kulinna, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 49–52.
- [12] R. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [13] a) J. K. Beattie, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 253–259; b) S. Aime, M. Botta, G. Ermondi, E. Terreno, P. L. Anelli, F. Fedeli, F. Uggeri, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2726–2736; c) S. Aime, M. Botta, M. Fasano, M. P. M. Marques, C. F. G. C. Geraldès, D. Pubanz, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2059–2068; d) M. Ohashi, M. Konkol, I. Del Rosal, R. Poteau, L. Maron, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6920–6921.
- [14] a) A. Raba, M. Cokoja, S. Ewald, K. Riener, E. Herdtweck, A. Pöthig, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Organometallics* **2012**, *31*, 2793–2800; b) I. Klawitter, M. R. Anneser, S. Dechert, S. Meyer, S. Demeshko, S. Haslinger, A. Pöthig, F. E. Kühn, F. Meyer, *Organometallics* **2015**, *34*, 2819–2825.

- [15] D. Nanz, W. V. Philipsborn, U. E. Bucher, L. M. Venanzi, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, S38–S44.
- [16] W. Luo, D. F. Cowgill, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 18099–18109.
- [17] T. R. Dugan, E. Bill, K. C. MacLeod, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2370–2380.
- [18] H. Hagemann, V. D'Anna, J.-P. Rapin, K. Yvon, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 10045–10047.
- [19] M. Sharma, D. Sethio, V. D'Anna, J. C. Fallas, P. Schouwink, R. Černý, H. Hagemann, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 29–32.
- [20] Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ca}_2\text{H}_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2](\text{SiPh}_3)$ (**3**) beobachten wir immer eine Resonanz bei $\delta = 4.84$ ppm, die wir dem vorgeschlagenen einkernigen Calciumhydridsilylkomplex $[\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})\text{H}(\text{SiPh}_3)]$ (**B**) zuordnen.
- [21] L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7492–7495; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7640–7643.
- [22] I. Chatterjee, Z.-W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12158–12162; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 12326–12330.
- [23] B. Michelet, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14488–14492.
- [24] V. Leich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 14772–14774.

Eingegangen am 18. Januar 2016

Online veröffentlicht am 8. März 2016