

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

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

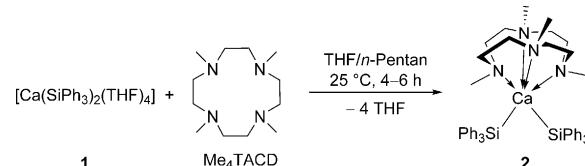
*In memoriam Yoshiharu Izumi*

**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,  $[Ca(Me_4TACD)(SiPh_3)_2]$  (**2**), führte zu dem kationischen zweikernigen Calciumhydrid  $[Ca_2H_3 \cdot (Me_4TACD)_2](SiPh_3)$  (**3**), das über NMR-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse und Dichtefunktionalrechnungen charakterisiert wurde. **3** reagierte mit Deuterium zu dem Deuterid  $[D_3] \cdot \mathbf{3}$ .

**M**olekulare Magnesiumhydride sind als Materialien für die Wasserstoffspeicherung interessant.<sup>[1]</sup> Einige molekulare Magnesiumhydridkomplexe sind literaturbekannt. Ihre Strukturen und Reaktivitäten, einschließlich der Abgabe und Aufnahme von Wasserstoff, wurden weitgehend untersucht.<sup>[2]</sup> Allerdings sind nur zwei molekulare Calciumhydride beschrieben, nämlich das dimere, durch nacnac-Liganden gestützte Calciumhydrid  $[(\text{CaH}(\text{DIPP-nacnac})(\text{THF}))_2]$ <sup>[3]</sup> ( $\text{DIPP-nacnac} = (2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-NC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ) von Harder und das kationische Tricalciumdihydrid  $[\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{Me}_3\text{TACD})_3](\text{A})$ <sup>[4]</sup> ( $\text{A} = \text{SiPh}_3\text{H}_2$ ,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{-}(\text{SiPh}_3)$ ,  $(\text{Ph}_3\text{SiH})\text{CHPh}$ ,  $\text{SiPh}_3$ ;  $\text{Me}_3\text{TACD-H} = 1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan}$ ). Stabilisiert waren diese Calciumhydridkomplexe durch monoanionische Liganden vom  $\text{LX}$ - und  $\text{L}_3\text{X}$ -Typ, welche die Bildung unlöslicher Calciumdihydride mit stabilem  $\text{PbCl}_2$ -Gittertyp verhindern.<sup>[5]</sup> Während Bis(triphenylsilyl)calcium  $[\text{Ca}(\text{SiPh}_3)_2(\text{THF})_4]$  (**1**) mit Wasserstoff anscheinend kolloidales Calciumdihydrid bildet,<sup>[6]</sup> sollte sich  $\text{Me}_4\text{TACD}$ -gebundenes Bis(triphenylsilyl)calcium als Vorstufe für das molekulare Calciumdihydrid  $[\text{CaH}_2(\text{Me}_4\text{TACD})]$  ( $\text{Me}_4\text{TACD} = 1,4,7,10\text{-Tetramethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan}$ ) 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-

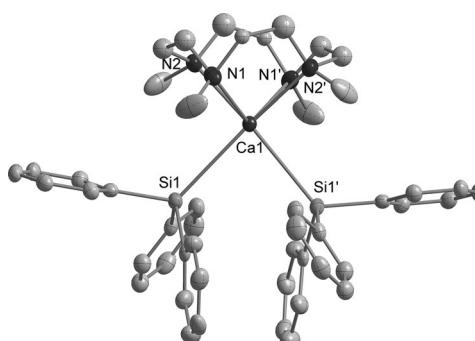
hält und durch Hydrogenolyse von  $[\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})(\text{SiPh}_3)_2]$  (2) erhalten werden konnte.

Als erstes setzten wir **1** mit  $\text{Me}_4\text{TACD}^{[7]}$  zu dem gelben THF-freien Bis(triphenylsilyl)calcium  $[\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})_2(\text{SiPh}_3)_2]$  (**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  $\text{Me}_4\text{TACD}$ -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  $\kappa^4N\text{-Me}_4\text{TACD}$ -Liganden gebunden (Abbildung 1). Die Ca-Si-Bindungslänge ( $\text{Ca1-Si1} = 3.1654(15) \text{ \AA}$ ) ist vergleichbar mit der in  $[\text{Ca}(\text{SiPh}_3)_2(\text{THF})_4]^{[6]}$  (**1**) und in  $[\text{Ca}(\text{SiPh}_3)_2(\text{THF})_4]^{[7]}$



**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.

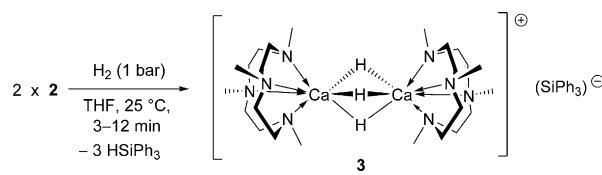
$(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_3]$ .<sup>[8]</sup> Der kleine Si1-Ca1-Si1'-Winkel von  $85.68(5)^\circ$  ist bemerkenswert. Die Ca-N-Bindungslängen ( $\text{Ca1-N1} = 2.559(3)$  Å;  $\text{Ca1-N2} = 2.603(4)$  Å) sind unauffällig. In ihrer Gesamtheit erinnert die Struktur an den Lutetium-dialkyl-Komplex  $[\text{Lu}(\text{Me}_4\text{TACD})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2](\text{B}\{3,5-\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2\}_4)$ .<sup>[9]</sup>

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $25^\circ\text{C}$  zeigt zwei scharfe Singulette bei  $\delta = 2.18$  und  $2.50$  ppm für die Protonen der Methyl- und  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppen von  $\text{Me}_4\text{TACD}$ , wobei die  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Protonen wegen des dissozierten  $\text{Me}_4\text{TACD}$ -Liganden äquivalent sind. Die Silylgruppen ergeben drei Multipletts für die *para/meta/ortho*-CH-Protonen im erwarteten Verhältnis zwischen  $\delta = 6.87$  und  $7.41$  ppm. Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $-60^\circ\text{C}$  zeigt ein Singulett bei  $\delta = -15.20$  ppm; das Fehlen eines Signals bei Raumtemperatur in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  deutet eine schnelle Dissoziation auf der NMR-Zeitskala an. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  zeigen eine Koaleszenz der  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Resonanzen bei  $-40^\circ\text{C}$ , und es ergibt sich ein berechneter Wert von  $\Delta G^\ddagger = 48.8$  kJ mol $^{-1}$  (siehe die Hintergrundinformationen). Bei  $-80^\circ\text{C}$  erscheinen zwei breite Signale ( $\delta = 2.20$ – $2.70$  ppm) mit relativen Intensitäten von 1:1 für die diastereotopen  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Protonen des makrocyclischen  $\text{Me}_4\text{TACD}$ . Folglich tauscht dieser Ligand gegen THF-Moleküle aus;  $\text{Me}_4\text{TACD}$  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  $\text{Me}_4\text{TACD}$  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  $\text{Me}_4\text{TACD}$ -Liganden erklären, haben wir ermittelt, wieviel Enthalpie für eine Verdrängung von  $\text{Me}_4\text{TACD}$  durch THF erforderlich ist: Der Wert von  $\Delta H = 36.4$  kJ mol $^{-1}$  für die endotherme Austauschreaktion  $[\text{Ca}(\text{SiPh}_3)_2(\text{THF})_4] + \text{Me}_4\text{TACD} \rightarrow [\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})(\text{SiPh}_3)_2] + 4\text{THF}$  stimmt gut mit der beobachteten Reaktion überein.

Bis(triphenylsilyl) **2** reagierte mit  $\text{H}_2$  (1 bar) in THF bei Raumtemperatur zu dem roten Calciumhydrid  $[\text{Ca}_2\text{H}_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2](\text{SiPh}_3)$  (**3**) in 95 % Ausbeute. Die Hydrierung verlief schnell bei Raumtemperatur, aber die Deuterierung zum Trideuterid  $[\text{Ca}_2\text{D}_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2](\text{SiPh}_3)$  ( $[\text{D}_3]\text{-}3$ ; 95 % Ausbeute) war merklich langsamer (12 min gegenüber 3 min bei einer 0.1M Lösung). **3** löst sich in THF, ist aber unlöslich in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und wurde durch Elementaranalyse und NMR-spektroskopisch charakterisiert (Schema 2).<sup>[10]</sup> Die Reaktion von **3** mit  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  führte nicht unter Freisetzung von  $\text{H}_2$  zu dem als Ausgangsmaterial eingesetzten Silylkomplex **2** zurück.

Ein Einkristall des kationischen Calciumhydrids **3** wurde aus THF/*n*-Hexan-Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. **3** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  (Nr. 2). Röntgenkristallographie zeigte ein getrenntes Ionenpaar mit einem kationischen Kern aus Dicalciumtrihydrid  $[\text{Ca}_2\text{H}_3(\text{Me}_4\text{TACD})_2]^+$  und einem nichtkoordinierenden Triphenylsilyl-Anion ( $\text{SiPh}_3^-$ ) (siehe Abbildung 2 und die Hintergrundinformationen).



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

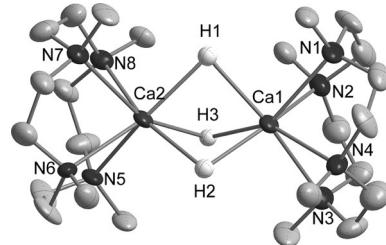


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3**. Versetzungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt; das Triphenylsilylanion und die Wasserstoffatome außer denen des  $\text{Ca}_2\text{H}_3$ -Kerns sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å]:  $\text{Ca1} \cdots \text{Ca2} = 3.233(2)$ ,  $\text{Ca1-N1} = 2.614(6)$ ,  $\text{Ca1-N2} = 2.576(8)$ ,  $\text{Ca1-N3} = 2.590(6)$ ,  $\text{Ca1-N4} = 2.674(7)$ ,  $\text{Ca2-N5} = 2.589(6)$ ,  $\text{Ca2-N6} = 2.670(7)$ ,  $\text{Ca2-N7} = 2.612(6)$ ,  $\text{Ca2-N8} = 2.587(6)$ .

nen für das Silylanion). Die Positionen für die Hydride H1, H2 und H3 im  $\text{Ca}_2\text{H}_3$ -Kern von **3** wurden gefunden und verfeinert. Jedes Calciumatom wird von vier Stickstoffatomen des  $\text{Me}_4\text{TACD}$ -Liganden und von drei verbrückenden Hydriden koordiniert, was zu einer Koordinationszahl von sieben bei tetragonal einfache überdachter, trigonal-prismatischer Geometrie um das Calciumatom führt. Die Hydride verbrücken die Metallzentren im  $\mu_2$ -Modus. Der  $\text{Ca1} \cdots \text{Ca2}$ -Abstand in **3** (3.233(2) Å) ist kleiner als in dreikernigen Calciumhydrid-Komplexen  $[\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{Me}_3\text{TACD})_3](\text{A})$ <sup>[4]</sup> ( $\text{Ca} \cdots \text{Ca} = 3.3551(10)$  Å) und vergleichbar zu denen in zweikernigen Lanthanoidtrihydriden  $[\text{Ln}_2\text{H}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  und  $\text{Lu}$ ;  $\text{Ln} \cdots \text{Ln} = 2.93$ – $3.75$  Å),<sup>[9,11]</sup> obwohl der Radius des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions (1.06 Å bei  $\text{KZ} = 7$ ) größer als der des  $\text{Y}^{3+}$ -Ions (0.96 Å bei  $\text{KZ} = 7$ ) und des  $\text{Lu}^{3+}$ -Ions (0.86 Å bei  $\text{KZ} = 6$ ) ist.<sup>[12]</sup>

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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $25^\circ\text{C}$  zeigt ein Singulett bei  $\delta = 2.54$  ppm für die Methylgruppen von  $\text{Me}_4\text{TACD}$  und zwei breite Signale im Bereich von  $\delta = 1.95$ – $3.23$  ppm für die  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Protonen, die auf hochbewegliche  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Brücken hinweisen. Das Hydridesignal bei  $\delta = 4.72$  ppm erscheint als scharfes Singulett und ist im Vergleich zur entsprechenden Resonanz für  $[\text{CaH}(\text{DIPP-nacnac})(\text{THF})_2]$ <sup>[3]</sup> ( $\delta = 4.45$  ppm) und  $[\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{Me}_3\text{TACD})_3](\text{A})$ <sup>[4]</sup> ( $\delta = 4.00$  ppm) tieffeldverschoben. Die *para/meta/ortho*-CH-Protonen des Triphenylsilylions erscheinen als Multipletts im Bereich von  $\delta = 6.70$ – $7.39$  ppm. Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

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

$^1\text{H}$ -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  $0^\circ\text{C}$  (siehe die Hintergrundinformationen).<sup>[13]</sup> Eine Linienformanalyse zeigte das Vorliegen leichtbeweglicher  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Brücken mit Werten von  $\Delta H^\ddagger = 61.6 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = 34.7 \pm 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , die mit denen ähnlicher Makrocyclen, die  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Einheiten enthalten, vergleichbar sind ( $\Delta H^\ddagger = 60.4 \pm 3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$ ;  $\text{L}$  = makrocyclischer Ligand).<sup>[14]</sup>

Wurde eine Lösung des kationischen Calciumhydrids **3** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  mit  $\text{D}_2$  (1 bar) behandelt, nahm das Hydridsignal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unter gleichzeitiger Bildung von HD ( $\delta = 4.51$  ppm,  $^1J_{\text{HD}} = 42.66 \text{ Hz}$ ) ab. Die Deuterierung von **3** zum  $[\text{D}_3]\text{-3}$  wurde mit dem allmählichen Erscheinen der Hydridresonanzen der Isotopomere angezeigt (siehe die Hintergrundinformationen). Wie erwartet<sup>[15]</sup> 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  $[\text{Lu}_2\text{H}_4(\text{Me}_4\text{TACD})_2](\text{B}[3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_2)_2$ .<sup>[9]</sup> 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  $\beta$ -Phase beobachtet.<sup>[16]</sup> Ähnliche Reaktivitäten wurden für Eisenhydridkomplexe,<sup>[17]</sup> ein Magnesium-<sup>[18]</sup> und Calciumborohydrid erzielt.<sup>[19]</sup>

Wurde das kationische Calciumhydrid **3** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $25^\circ\text{C}$  in Gegenwart eines Äquivalents an  $\text{HSiPh}_3$  deuteriert, verschwand die Si-H-Resonanz nach 12 h und  $\text{DSiPh}_3$  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  $25^\circ\text{C}$  stellte sich während fünf Minuten ein Gleichgewicht ein, das zu einem  $^1\text{H}$ -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.<sup>[9]</sup> Auch ein dissoziierter Komplex **B**<sup>[20]</sup> mag auftreten (Schema 3). Deuterium wird entweder durch das Lewis-saure Calciumzentrum in **A** oder durch  $\sigma$ -Bindungsmetathese in Komplex **B** aktiviert, wobei das neutrale einfach deuterierte Trihydrid des Calciums **C** unter Freisetzung von  $\text{DSiPh}_3$  entsteht. Das Silan  $\text{DSiPh}_3$  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-

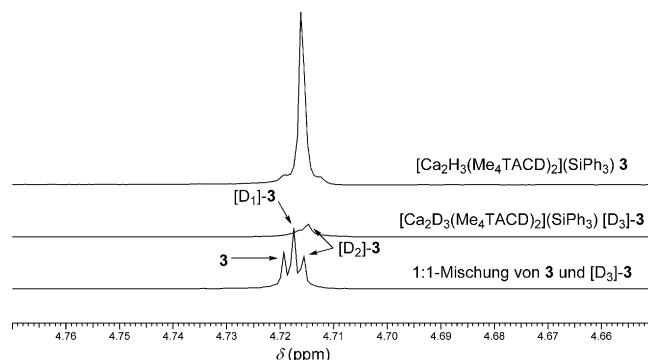
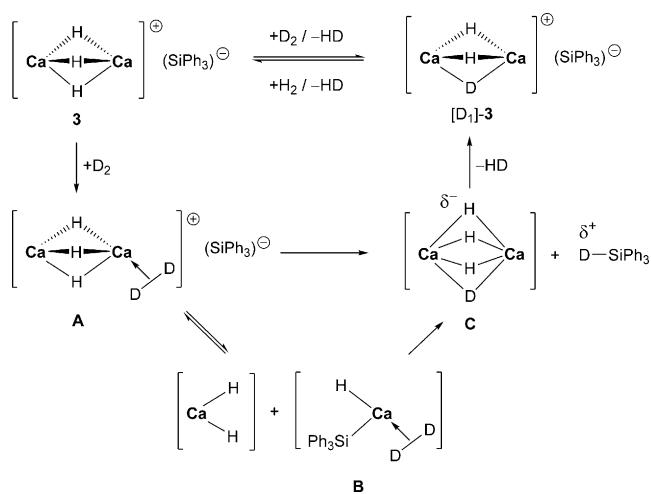


Abbildung 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3**,  $[\text{D}_3]\text{-3}$  und einer 1:1-Mischung in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $25^\circ\text{C}$ . Für die vollständigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren siehe die Hintergrundinformationen.

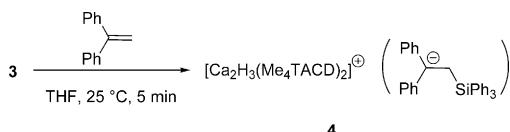


Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion des kationischen Calciumhydrids **3** mit  $\text{D}_2$  zum  $[\text{D}_1]\text{-3}$ . Der neutrale makrocyclische NNNN-Ligand  $\text{Me}_4\text{TACD}$  ist zur besseren Übersicht weggelassen.

onslösung beugt der Bildung unlöslichen Calciumhydrids vor und protoniert den neutralen Calciumdihydridkomplex **C**. DFT-Rechnungen deuten an, dass die Protonierung des Calciumdihydridkomplexes **C** mit  $\Delta H = -9.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  begünstigt ist, während die Dissoziation des dimeren **3** in die Monomeren  $[\text{CaH}_2(\text{Me}_4\text{TACD})]$  und  $[\text{Ca}(\text{Me}_4\text{TACD})\text{H}(\text{SiPh}_3)]$  (**B**) mit  $\Delta H = 107.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $25^\circ\text{C}$  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/meta*/ortho-CH-Atome in der 1,1'-Diphenylethyl-Einheit. Die



**Schema 4.** Synthese des kationischen Calciumhydriks **4**.

SiPh<sub>3</sub>-Einheit wird mit zwei Multipletts im Bereich  $\delta = 7.07\text{--}7.57$  ppm für die *para/meta/ortho*-CH-Atome im erwarteten Verhältnis angezeigt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen des kationischen Calciumhydridkerns [Ca<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>TACD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> von **4** sind mit denen von **3** vergleichbar. Das <sup>29</sup>Si[<sup>1</sup>H]-NMR-Spektrum von **4** in [D<sub>8</sub>]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.<sup>[3,5]</sup> B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> katalysierte die Hydrierung von 1,1'-DPE mit quantitativer Umsetzung nach 48 h bei 50°C (unter 4 atm H<sub>2</sub>-Druck,<sup>[21]</sup> wobei die mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> katalysierte Transferhydrierung von 1,1'-DPE bei 25°C nach 8 h zum gleichen Umsatz führte).<sup>[22]</sup> Die mit einem kationischen NHC-Galliumchlorid katalysierte Transferhydrierung von 1,1'-DPE führte nach 1 h bei 20°C nur zu 67% Umsatz.<sup>[23]</sup>

Zusammenfassend verlief die Hydrierung des Bis(triphenylsilyls) [Ca(Me<sub>4</sub>TACD)(SiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) unter milden Bedingungen (1 bar H<sub>2</sub>) zum kationischen Dicalciumtrihydridkern in [Ca<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>TACD)<sub>2</sub>](SiPh<sub>3</sub>) (**3**) anstelle zum neutralen Calciumdihydrid [CaH<sub>2</sub>(Me<sub>4</sub>TACD)<sub>2</sub>]. Diese Reaktionsbedingungen stehen im Kontrast zur langsamen und komplizierten Hydrierung von Allylcalcium [Ca(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(Me<sub>3</sub>TACD)] zum [Ca<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>TACD)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(SiPh<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sup>-</sup>.<sup>[4]</sup> Wie aus den Deuterierungsexperimenten von **3** ersichtlich ist, mag die Unzänglichkeit des neutralen Dihydrids [CaH<sub>2</sub>(Me<sub>4</sub>TACD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> an der erwartet hohen Polarität der Ca-H-Bindungen liegen, die sogar Si-H-Bindungen deprotonieren können. Nichtsdestotrotz könnte die Hydrierung einer M-Si-Bindung (M = Ca,<sup>[4b]</sup> K<sup>[24]</sup>) 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 Liniensomanalyse und Dr. C. Räuber für <sup>2</sup>H-NMRspektroskopische 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. Zuttel, *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. 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. Arrowsmith, 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. Lalrempuia, 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. Ruhland-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 Me<sub>4</sub>TACD zu einer hydrierten Lösung von [Ca(SiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>] in THF ergab nicht den Calciumhydridkomplex [Ca<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(Me<sub>4</sub>TACD)<sub>2</sub>](SiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 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. Bochkarev, *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. Geraldes, 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  $^1\text{H}$ -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