

Neue Wege in der s-Block-Chemie – Komplexe mit Beryllium in der Oxidationsstufe Null

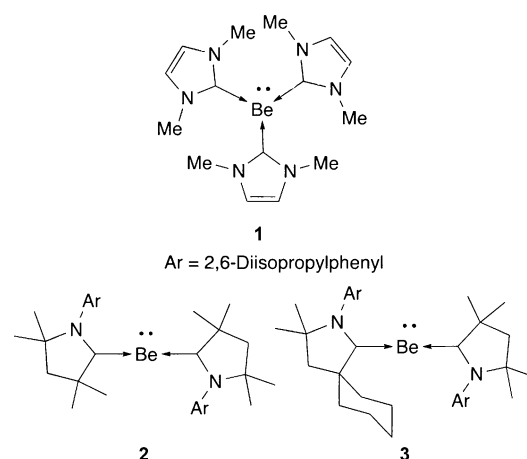
Jason L. Dutton* und Gernot Frenking*

Beryllium · Carbene · Hauptgruppenelemente ·
Niedervalente Verbindungen

Beryllium ist das nach Neon sicherlich am wenigsten untersuchte chemische Element der ersten Achterperiode. Berylliumverbindungen sind hochgiftig und experimentelle Studien sind für unerfahrene Chemiker potenziell gefährlich. Verbindungen des Berylliums und seine Salze sind krebs-erregend und können beim Einatmen starke toxische Wirkungen mit langer Inkubationszeit haben. Beryllium spielt aber auch eine einzigartige Rolle unter den s-Block-Atomen. Der geschlossenschalige Grundzustand 1S ($1\text{s}^2 2\text{s}^2$) und die relativ hohe Anregungsenergie $1\text{S} \rightarrow 3\text{P}(1\text{s}^2 2\text{s}^1 2\text{p}^1)$ von $62.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[1] machen es vergleichsweise schwierig, Verbindungen mit kovalenten Bindungen zu synthetisieren. Dies kann durch die Verwendung von elektronegativen Atomen wie Halogenen oder Sauerstoff als Bindungspartner erreicht werden, jedoch liegen die Moleküle in kondensierter Phase im Regelfall als polymere Feststoffe vor, oder sie bilden Komplexe mit einer Lewis-Base. Aufgrund der relativ hohen Elektronegativität (Be 1.57, Mg 1.31, Li 0.98) hat Beryllium unter allen s-Block-Elementen die besten Voraussetzungen für die Bildung kovalenter metallorganischer Verbindungen. Wegen der problematischen Toxizität ist die Chemie dieser Verbindungen jedoch nicht gut entwickelt. Beim Vergleich des Berylliums mit Elementen, die eine ähnliche Wertigkeit und Elektronegativität aufweisen, findet man in der CSD-Datenbank (2014) insgesamt 3504 Verbindungen mit Al-C-Bindungen, 1368 Einträge für Zn-C-Bindungen und 647 Verbindungen mit Mg-C-Bindungen, aber nur 59 Einträge mit Be-C-Bindungen.^[2]

Ein erfolgreicher Ansatz der Berylliumchemie nutzt die hohe Lewis-Azidität des Berylliums, welche höher ist als die der meisten anderen Hauptgruppenelemente. Monomeres Berylliumoxid BeO ist die stärkste neutrale Lewis-Säure von Atomen der Hauptgruppenelemente.^[3] Die Berylliumhalo-

genide BeX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) bilden sehr stabile Komplexe mit Lewis-Basen. Diese wurden von Dehnicke und Mitarbeitern systematisch untersucht.^[5] Auch das „nackte“ Berylliumatom zeigt einen starken Lewis-Säure-Charakter. Zwei theoretische Arbeiten aus dem Jahr 2013 sagen voraus, dass dreifach koordinierte Berylliumkomplexe $[\text{Be}(\text{L})_3]$ mit den Liganden $\text{L} = \text{CO}$, PR_3 , NHC (N-heterocyclisches Carben) ein Elektronenoktett am Beryllium ausbilden und als freie Moleküle ($\text{L} = \text{NHC}$; **1**)^[6] oder als Liganden in Übergangsmetallkom-



plexen $[\text{TM} \leftarrow \text{Be}(\text{L})_3]$ synthetisiert werden können.^[7] Die Zielrichtung der theoretischen Arbeiten wurde jüngst von Braunschweig und Mitarbeitern mit experimentellen Arbeiten aufgegriffen, die zu unerwarteten Ergebnissen führten.^[8]

Braunschweig et al. synthetisierten die Komplexe $[\text{Be}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$ (**2**) und $[\text{Be}(\text{cAAC}^{\text{Me}})(\text{cAAC}^{\text{Cy}})]$ (**3**), in welchen zwei cyclische Alkyl-Amino-Carbene (cAAC) ein Berylliumatom in der formalen Oxidationsstufe Null stabilisieren, wobei Beryllium zweifach und nicht wie in **1** dreifach koordiniert vorliegt, wie es für die NHC-Komplexe vorhergesagt wurde (Abbildung 1). Der cAAC-Ligand wurde 2005 von Bertrand eingeführt^[9] und hat sich für die Isolierung von ein-,^[10] zwei-^[11] und dreiatomigen^[12] Addukten $[\text{E}_n(\text{cAAC})_m]$ ($n = 1-3$) von nullwertigen Gruppe-13- und Gruppe-14-Elementen als sehr erfolgreich erwiesen.^[13] cAAC-Liganden sind bessere σ -Donoren und π -Akzeptoren als NHCs, was zu erkennbar unterschiedlichen Eigenschaften der Komplexe führt.^[14] Die

[*] Dr. J. L. Dutton
Department of Chemistry and Physics
La Trobe Institute for Molecular Sciences
La Trobe University, Melbourne, Victoria (Australien)
E-Mail: j.dutton@latrobe.edu.au

Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 1, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606244> zu finden.

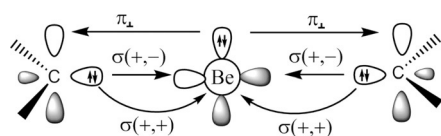


Abbildung 1. Bindungssituation in $[\text{Be}(\text{cAAC}^{\text{R}})_2]$ nach Lit. [8].

Verwendung von cAAC-Liganden ergänzt den Bereich ligandenstabilisierter $[\text{E}_n(\text{NHC})_2]$ Addukte der Gruppe-13- bis Gruppe-15-Elemente, der in den letzten 10 Jahren großes Interesse erfahren hat.^[13b,15]

Braunschweig hat durch die neuen Berylliumverbindungen die Bandbreite von carbenstabilisierten s-Block-Elementen der Oxidationsstufe Null erweitert. Die Synthese umfasst zwei Schritte. Zunächst erfolgt die Koordination eines cAAC^{Me} -Liganden an kommerziell erhältlichem BeCl_2 . Im entscheidenden zweiten Schritt findet eine Reduktion unter Verwendung von KC_8 in Gegenwart des zweiten Äquivalents cAAC^{Me} statt, die zur Bildung des Komplexes $[\text{Be}(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$ (**2**) führt. Versuche, die Reduktion ohne die Gegenwart des Liganden durchzuführen, führten zu einer Mischung verschiedener Produkte. Die von Braunschweig verwendete Methode ermöglicht außerdem die Synthese von heteroleptischen Komplexen $[\text{Be}(\text{cAAC}^{\text{R1}})(\text{cAAC}^{\text{R2}})]$, da das zweite Äquivalent cAAC variiert werden kann. So führt die Verwendung des cyclohexylsubstituierten cAAC-Liganden im zweiten Schritt zu **3**. Diese Verbindung ist jedoch nicht, wie behauptet, der erste heteroleptische zweifach koordinierte Hauptgruppenkomplex; dieses wurde bereits kürzlich für Carbodicarbene $\text{C}(\text{NHC})(\text{NHC})$ berichtet.^[16] Ein wichtiger Aspekt der kurzen Syntheseroute von Braunschweig liegt in dem stark reduzierten Aufwand im Umgang mit Beryllium und der Minimierung von berylliumhaltigem Abfall.

Die Autoren haben großen Wert auf die Erläuterung der Natur der Metall-Ligand-Bindung in den Berylliumverbindungen **2** und **3** gelegt. Abbildung 1 zeigt die wesentlichen Merkmale der Bindungssituation, die mit dem Dewar-Chatt-Duncanson(DCD)-Modell^[17] erklärt werden kann, das vor allem in der Übergangsmetallchemie verwendet wird.^[18] Die Untersuchung der besetzten Molekülorbitale und die Berechnung der verschiedenen elektronischen Zustände und Ladungen zeigen, dass das Berylliumatom im angeregten $1^1\text{D}(1s^2 2s^0 2p^2)$ -Referenzzustand mit den beiden cAAC-Liganden in deren Grundzustand wechselwirkt. Der elektronische Zustand der Liganden ist perfekt für die σ -Donierung und π -Akzeptanz nach dem DCD-Modell geeignet. Die σ -Elektronenpaare der cAAC-Liganden donieren Elektronendichte in das leere $2s$ -Atomorbital (AO) (gleichphasige Kombination $\sigma(+,+)$) und das leere $2p(\sigma)$ -AO (ungleichphasige Kombination $\sigma(+,-)$) des Berylliums. Das zweifach besetzte orthogonale $p(\pi_{\perp})$ -AO des Berylliums doniert Elektronendichte in die leeren $p(\pi_{\perp})$ -Orbitale des Carben-Kohlenstoffatoms. Die Ebene ist dabei durch die Ringe der cAAC-Liganden definiert, welche nahezu koplanar sind. Die Berechnungen zeigen, dass die $(\text{cAAC}) \leftarrow \text{Be} \rightarrow (\text{cAAC})$ - π -Rückdonierung stärker ist als Summe der σ -Donierungen $(\text{cAAC}) \rightarrow \text{Be} \leftarrow (\text{cAAC})$. Dies ist im Einklang mit einer Berechnung der Partialladungen, die eine Ladung von $+0.87e$ am Beryllium ergibt.

Die starke π -Komponente der Be-C-Bindung führt zu einem hohen Mehrfachbindungscharakter, welcher mit der eher kleinen Bindungslänge von 1.65 \AA und der nahezu perfekt linearen Anordnung um das Berylliumatom einhergeht (Abbildung 2). Die experimentellen Bindungslängen für

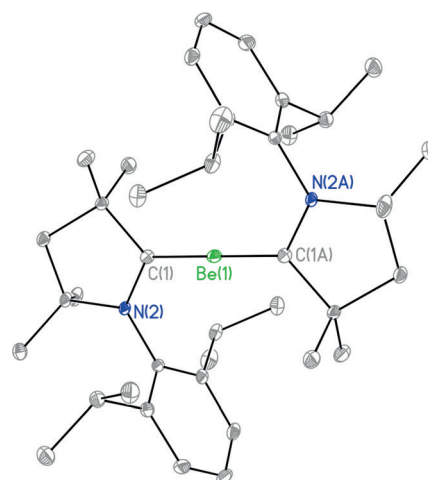


Abbildung 2. Struktur von **2** im Festkörper. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Be}(1)-\text{C}(1)$ $1.664(1)$; $\text{C}(1)-\text{Be}(1)-\text{C}(1A)$ 180.0 .

beide Verbindungen liegen zwischen den Standardwerten für eine Be-C-Einfachbindung (1.77 \AA) und einer Be-C-Doppelbindung (1.57 \AA).^[19] Die Autoren schreiben die Stabilität der Moleküle einer starken 3-Zentren-2-Elektronen- π -Bindung über die C-Be-C-Einheit zu. Das Berylliumatom der cAAC-Komplexe hat ein weiteres leeres $p(\pi_{\parallel})$ -AO, das nicht in Abbildung 1 dargestellt ist. Die Ergebnisse der Bindungsanalyse zeigen, dass die Stabilisierung durch die hyperkonjugative Donierung der cAAC-Liganden in das leere $p(\pi_{\parallel})$ -AO des Berylliums relativ schwach ist und dadurch eine potentiell freie Koordinationsstelle vorliegt. Ein nukleophiler Angriff am Beryllium scheint durch die sperrigen Substituenten behindert zu werden. Die freie Koordinationsstelle befindet sich in der Ebene der fünfgliedrigen Ringe (Abbildung 1). Bei Zugabe von starken Brønsted-Säuren zersetzen sich die Komplexe, aber sie reagieren glatt mit Selen oder CO_2 unter Bildung von elementarem Beryllium und den bekannten Addukten cAAC-Se bzw. cAAC- CO_2 . Diese Ligandenaustauschreaktion stützt die Bindungsbeschreibung von **2** und **3** als Carbenaddukte von Be^0 .

Der letzte große Fortschritt in der s-Block-Chemie war der Bericht von Jones und Mitarbeitern aus dem Jahr 2007 über die Mg^{I} -Dimere, die durch anionische β -Diketiminat- oder Guanidinliganden stabilisiert werden.^[20] Das „Jones-Reagenz“ ist inzwischen ein von vielen Chemikern verwendetes, leistungsstarkes und gut zu kontrollierendes Reduktionsmittel. Man darf gespannt sein, ob die neue Klasse von Berylliumverbindungen zusätzliche Perspektiven für die Reaktivität der s-Block-Elemente eröffnet, oder ob diese Hoffnung durch die Herausforderungen im Umgang mit Beryllium unerfüllt bleibt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13380–13382
Angew. Chem. **2016**, 128, 13576–13578

- [1] C. E. Moore, *Natl. Bur. Stand. Circ.* **1952**, 467.
- [2] Suchergebnis für Verbindungen mit E-C-Bindungen (E = Be, Mg, Al, Zn) in der Cambridge Structural Database, **2014**.
- [3] a) G. Frenking, W. Koch, J. R. Collins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1147; b) G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8007; c) C. A. Thompson, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 423; d) L. Andrews, T. J. Tague, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6856; e) A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 226, 11.
- [4] a) S. Metz, M. C. Holthausen, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 814; b) N. Fröhlich, U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Organometallics* **1997**, 16, 442.
- [5] Systematische experimentelle Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Berylliumverbindungen, die zumeist auf Deutsch verfasst sind, wurden im Zeitraum 2003–2011 in über 40 Publikationen von Dehnicke und Mitarbeitern publiziert. Repräsentative Beispiele sind: a) W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1702; b) Review: K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2703; c) für einen Übersichtsartikel zu neueren Ergebnissen in der metallorganischen Chemie des Berylliums siehe: K. J. Iversen, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 297–298, 40.
- [6] S. A. Couchman, N. Holzmann, G. Frenking, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11375.
- [7] S. De, P. Parameswaran, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 4650.
- [8] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, DOI: 10.1038/nchem.2542.
- [9] a) V. Lavallo, Y. Kanac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5851; b) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 256.
- [10] a) K. C. Mondal, H. W. Roesky, F. Klinke, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2963; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3036; b) Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrade, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12422.
- [11] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9082; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9228.
- [12] K. C. Mondal, S. Roy, B. Dittrich, D. M. Andrade, G. Frenking, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3158; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 3210.
- [13] a) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 256; b) G. Frenking, M. Hermann, D. M. Andrade, N. Holzmann, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 1129.
- [14] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Neudeck, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1801; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1845.
- [15] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11815.
- [16] W.-C. Chen, J.-S. Shen, T. Jurca, C.-J. Peng, Y.-H. Lin, Y.-P. Wang, W.-C. Shih, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15207; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15422.
- [17] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2929; c) G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 9; d) *Modern Coordination Chemistry: The Legacy of Joseph Chatt* (Hrsg.: G. J. Leigh, N. Wintererton), The Royal Society, London, **2002**.
- [18] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717.
- [19] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770.
- [20] a) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754; b) C. Jones, A. Stasch in *Alkaline Earth Metals in Synthesis Topics in Organometallic Chemistry*, Bd. 45 (Hrsg.: S. Harder), Springer, Heidelberg, **2013**, S. 73–102; für ausgewählte neuere Beispiele siehe: c) C. Ganesamoorthy, C. Woelper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4204; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 4276; d) M. Wagner, M. Lutter, B. Zobel, W. Hiller, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 153; e) J. O. Moilanen, B. M. Day, T. Pugh, R. A. Layfield, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11478; f) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 115.

Eingegangen am 27. Juni 2016

Online veröffentlicht am 17. August 2016