

Die Kristallstruktur von [BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)]Crystal Structure of [BeCl<sub>2</sub>(15-Crown-5)]Bernhard Neumüller<sup>a,\*</sup>, Kurt Dehnicke<sup>a</sup> und Ralph Puchta<sup>b</sup><sup>a</sup> Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität<sup>b</sup> Erlangen, Department Chemie der Friedrich-Alexander-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 2008.

*Professor Hartmut Bärnighausen zum 75. Geburtstag gewidmet*

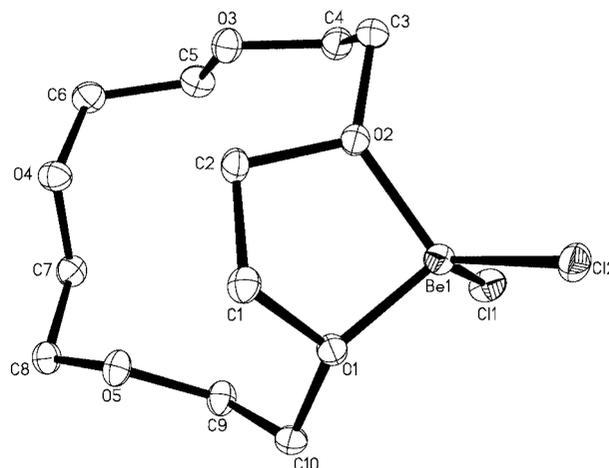
**Abstract.** Single crystals of [BeCl<sub>2</sub>(15-crown-5)] (**1**) were obtained from dichloromethane solutions of BeCl<sub>2</sub> in the presence of the equivalent amount of 15-crown-5 and characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction. Space group  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ , lattice dimensions at 100 K:  $a = 1036.2(1)$ ,  $b = 1071.1(1)$ ,  $c = 1360.1(1)$  pm,  $\beta = 109.86(1)^\circ$ ,  $R_1 = 0.0225$ . The structure determination shows no disorder, all hydrogen positions were refined isotropically. The results are in contrast to the previously reported

crystal structure determination in the space group  $P2_1nb$ . The beryllium atom of **1** forms a BeO<sub>2</sub>C<sub>2</sub> five-membered heterocycle with terminal chlorine atoms to give a distorted tetrahedral coordination with distances Be–O 166.5(2), 169.9(2) pm, and Be–Cl 195.8(2), 197.8(2) pm. The structural results are in good agreement with DFT calculations on B3LYP/6-311+G\*\* level.

**Keywords:** Beryllium; Crownether complexes; Crystal structures

Über die Kristallstruktur von [BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)] wurde bereits 1989 berichtet [1]. Die Autoren lösten die Struktur in der Raumgruppe  $P2_1nb$  mit  $Z = 4$ . Die Gitterkonstanten  $a = 893,4(1)$ ;  $b = 1139,0(1)$ ;  $c = 1471,0(2)$  pm führten zu einer röntgenographischen Dichte von  $1.2425(2)$  g·cm<sup>-3</sup> bei einem Zellvolumen von  $1496,86$  Å<sup>3</sup>. Diese Daten weichen bei gleicher Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle erheblich von unseren Ergebnissen ab [2]. Da auch die angegebenen Strukturparameter [1] größere Unterschiede bei zugleich großen Standardabweichungen zu unseren Ergebnissen aufweisen, sind Zweifel an der richtigen Raumgruppe sowie eine erhebliche Fehlordnungsproblematik nicht auszuschließen. Wir sehen uns daher veranlaßt, unsere Ergebnisse über die Neubestimmung der Kristallstruktur von [BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)] (**1**) mitzuteilen [2]. Wir setzen hiermit zugleich unsere Arbeiten zum Thema Kronenetherkomplexe des Berylliums von [BeCl(12-Krone-4)]<sup>+</sup> und Untersuchungen über die Mechanismen von Ligandenaustausch-Prozessen an solvatisierten Beryllium-Kationen fort [3, 4].

**1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur wiedergegeben, die ohne kristallographische Lagesymmetrie ist ( $C_1$ ); Abbildung 2 enthält die



**Abb. 1** Molekülstruktur von [BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)] (**1**) ohne H-Atome. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K.

Darstellung der Elementarzelle. Die exzellente Kristallqualität ließ eine sehr genaue Strukturbestimmung zu, die zu abschließenden Übereinstimmungsindizes von  $R_1 = 0,0225$  und  $wR_2$  (alle Daten) von  $0,057$  führte. Dies ließ auch die isotrope Verfeinerung aller H-Atomlagen zu. In Tabelle 1 sind die Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

Das Berylliumatom in **1** koordiniert mit zwei benachbarten Sauerstoffatomen des Kronenethermoleküls unter Bildung eines gewellten BeO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Fünfringes, dessen "beste Ebene" mit der "besten Ebene" der O-Atome des resultie-

\* Prof. Dr. B. Neumüller  
 Fachbereich Chemie der Philipps-Universität  
 D-35032 Marburg (Germany)  
 E-Mail: neumuell@chemie.uni-marburg.de  
 Fax: +49 (0)6421 2825653

renden Ringfragmentes von O(1) bis O(2) einen Diederwinkel von  $54^\circ$  bildet. Die Abweichungen von beiden "besten Ebenen" betragen in pm:

O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
-13	-24	22	-14	2
Be(1)	O(1)	C(1)	C(2)	O(2)
8	-21	26	-18	5

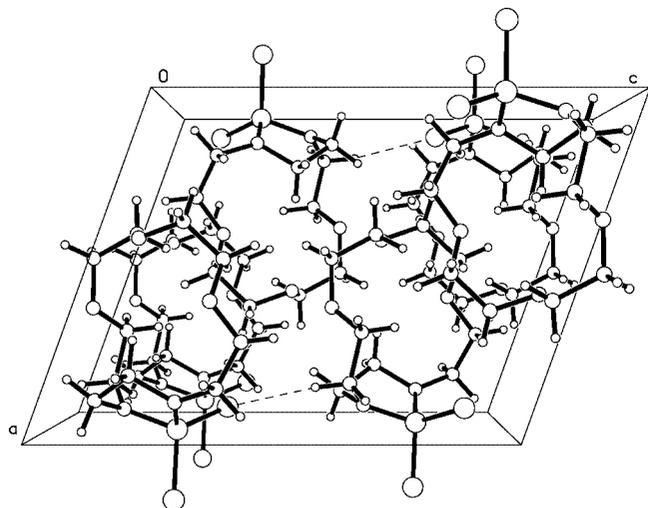


Abb. 2 Darstellung der Elementarzelle von **1**. Gestrichelte Linien C–H···Cl-Wasserstoffbrückenkontakte.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in [BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)]

Be(1)–O(1)	166,5(2)	C(3)–C(4)	150,4(2)
Be(1)–O(2)	169,9(2)	O(3)–C(4)	141,9(2)
Be(1)–Cl(1)	195,8(2)	O(3)–C(5)	142,5(2)
Be(1)–Cl(2)	197,8(2)	C(5)–C(6)	150,3(2)
O(1)–C(1)	146,2(2)	O(4)–C(6)	142,6(2)
O(2)–C(2)	146,5(1)	O(4)–C(7)	141,8(2)
C(1)–C(2)	150,7(2)	C(7)–C(8)	151,2(2)
O(1)–C(10)	145,4(2)	O(5)–C(8)	142,8(2)
O(2)–C(3)	145,4(2)	O(5)–C(9)	141,9(2)
		C(9)–C(10)	150,5(2)
O(1)–Be(1)–O(2)	92,98(9)	O(2)–C(3)–C(4)	113,1(1)
O(1)–Be(1)–Cl(1)	113,25(9)	O(1)–C(10)–C(9)	114,4(1)
O(1)–Be(1)–Cl(2)	109,08(9)	O(3)–C(4)–C(3)	108,7(1)
O(2)–Be(1)–Cl(1)	115,04(9)	C(4)–O(3)–C(5)	112,7(1)
O(2)–Be(1)–Cl(2)	110,54(9)	O(3)–C(5)–C(6)	108,1(1)
Cl(1)–Be(1)–Cl(2)	114,03(8)	O(4)–C(6)–C(5)	112,2(1)
Be(1)–O(1)–C(1)	108,00(9)	C(6)–O(4)–C(7)	113,7(1)
Be(1)–O(1)–C(10)	126,42(9)	O(4)–C(7)–C(8)	108,9(1)
Be(1)–O(2)–C(2)	112,46(9)	O(5)–C(8)–C(7)	114,7(1)
Be(1)–O(2)–C(3)	128,08(9)	C(8)–O(5)–C(9)	113,80(9)
		O(5)–C(9)–C(10)	109,2(1)

Aufgrund des kleinen Ionenradius des Be<sup>2+</sup>-Ions von 41 pm und der daraus folgenden stark polarisierenden Wirkung ist der O(1)–Be(1)–O(2)-Bindungswinkel mit  $92,98(9)^\circ$  relativ groß. Einen ähnlich stumpfen Chelat-Winkel von  $96,4(4)^\circ$  haben wir unlängst auch für den N–Be–N-Bindungswinkel des BeN<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Fünfringes in der Molekülstruktur von (*R,R,S<sup>N</sup>,S<sup>N</sup>*)-[(C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>)BeCl<sub>2</sub>] gefunden [5]. Dagegen sind die O–M–O-Bindungswinkel in

(15-Krone-5)-Komplexen mit größeren Metallatomen und analogem Chelatmodus wie in **1** erheblich kleiner. Beispiele sind [CrCl<sub>3</sub>(15-Krone-5)(H<sub>2</sub>O)] mit O–Cr–O  $77,35(7)^\circ$  [6] und [TiCl<sub>3</sub>(15-Krone-5)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>[SbCl<sub>6</sub>]<sup>–</sup> mit O–Ti–O  $75,3(3)^\circ$  [7]. Von Interesse ist auch die von **1** abweichende Struktur des Komplexkations von [AlCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)]<sup>+</sup>-[AlCl<sub>4</sub>]<sup>–</sup> [8], in der trotz der mit BeCl<sub>2</sub> isolobalen Baugruppe AlCl<sub>2</sub><sup>+</sup> das Aluminiumatom pentagonal-bipyramidal von den fünf O-Atomen des Kronenethers und apical von den beiden Chloratomen koordiniert ist (Symmetrie D<sub>5h</sub>).

Die beiden Be–O-Abstände in **1** sind mit 166,5(2) und 169,9(2) pm etwas verschieden lang, jedoch entspricht der Mittelwert der Be–O-Bindungen von 168,2 pm sehr genau den Be–O-Abständen in dem Diethyletherkomplex [BeCl<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [9] mit 168,3(3) pm. Von den beiden Be–Cl-Bindungen ist Be–Cl(2) identisch mit den Be–Cl-Abständen des Diethyletherkomplexes [9] von 197,8(3) pm; Be–Cl(1) in **1** ist geringfügig mit 2 pm länger. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in den etwas verschieden starken intermolekularen C–H···Cl-Wasserstoffbrückenkontakten, die von den H-Atomen an C(10) ausgehen. Wie der Vergleich zeigt (Abstände in pm, Winkel in Grad),

	C–H	C–H···Cl	C···Cl	C–H···Cl
C(10)–H(101)···Cl(1a)	94(2)	278(2)	366,9(1)	157(1)
C(10)–H(102)···Cl(2b)	97(2)	280(2)	349,5(1)	130(1)

ist der Abstand C(10)···Cl(2b) mit 349,5(1) pm immerhin 17,4 pm kürzer als der Abstand C(10)···Cl(1a). Die Koordination des Berylliumions an die Sauerstoffatome O(1) und O(2) verursacht eine Verlängerung der benachbarten vier C–O-Bindungen auf im Mittel 145,9 pm, während die übrigen sechs C–O-Bindungen mit einem Mittelwert von 142,2 pm davon unberührt bleiben und den Erwartungen von C–O-Einfachbindungen entsprechen [10].

In Tabelle 2 sind die Bandenmaxima des IR-Spektrums von **1** im Vergleich mit dem Spektrum von 15-Krone-5 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die von dem Kronenethermolekül in **1** ausgehenden Schwingungen sowohl weitgehend unverändert gegenüber dem Spektrum von 15-Krone-5 sind, darüber hinaus aber ihre Anzahl und die Frequenzlagen auch deutliche Abweichungen zeigen. Damit spiegelt das IR-Spektrum die kristallographischen Befunde gut wider. Die beiden BeCl<sub>2</sub>-Valenzschwingungen in **1** sind deutlich kürzerwellig als in dem erwähnten 1,2-Diamin-komplex [5], was aber mit den unterschiedlich langen Be–Cl-Abständen in beiden Komplexen korreliert (199,8(4) pm im Diaminkomplex [5] und im Mittel 196,8(2) pm in **1**).

Vergleicht man die hier vorgestellte Kristallstruktur von **1** mit den Strukturen der 15-Krone-5-Komplexe benachbarter Metallionen, z. B. [MgCl(H<sub>2</sub>O)(15-Krone-5)] [13] oder [AlCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)]<sup>+</sup> [8], so ist nur in **1** die MCl<sub>x</sub>-Einheit außerhalb des Kronenethers gebunden, in den beiden anderen Fällen ist diese Einheit nahezu mittig im Ring eingebaut. Um Näheres über das Isomer mit der BeCl<sub>2</sub>-Einheit

**Tabelle 2** IR-Spektrum von [BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)] (**1**) im Vergleich mit dem von 15-Krone-5 mit den Zuordnungsvorschlägen

[BeCl <sub>2</sub> (15-Krone-5)] cm <sup>-1</sup>	Int.*	15-Krone-5 cm <sup>-1</sup>	Int.*	Zuordnungen
1321	w			
1302	m	1295	m	ωCH <sub>2</sub>
1255	m	1252	m	τCH <sub>2</sub>
1237	w			
1135	vst	1131	vst	vC–C
1116	st			} vC–C
1082	st			
		1046	vw	
1044	st			v <sub>as</sub> BeOC
1007	m	984	st	v <sub>as</sub> COC
937	vst	940	st	v <sub>s</sub> COC, v <sub>s</sub> BeOC
927	sh			
862	m	855	st	ρCH <sub>2</sub>
824	w			
804	w			
773	w			
703	st			v <sub>as</sub> BeCl <sub>2</sub>
651	st			v <sub>s</sub> BeCl <sub>2</sub>
592	m			δOBeO
529	m			δOBeCl

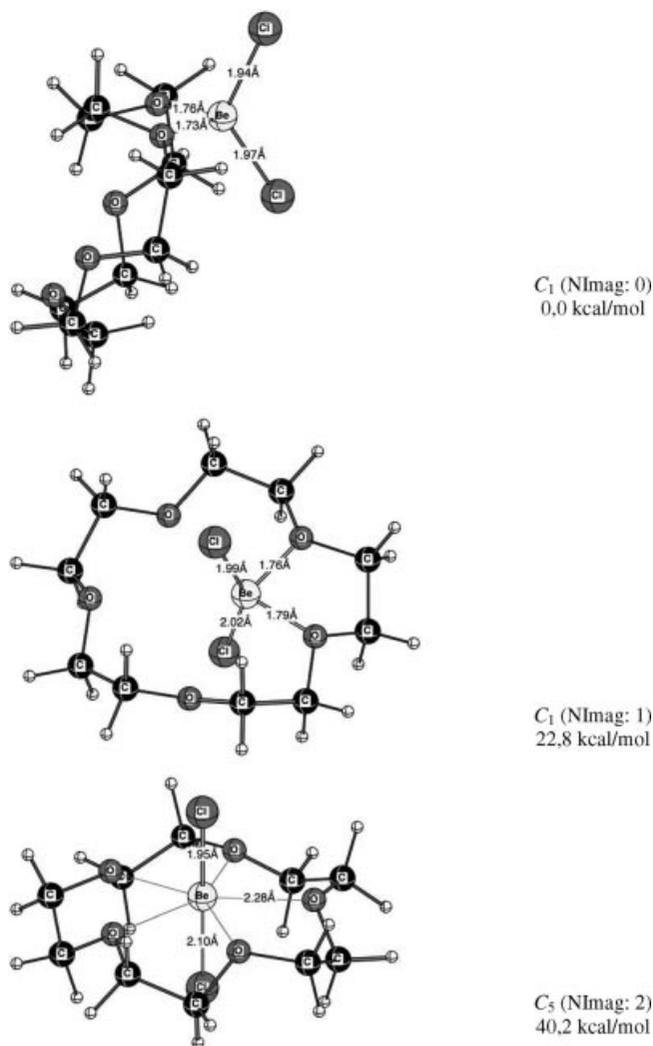
\*) Intensitäten: vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter

im Ring zu erfahren, berechneten wir mit DFT (B3LYP/6-311+G\*\*) die Isomere von [BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)] mit innen und außen koordiniertem BeCl<sub>2</sub> (vgl. Abbildung 3). Es zeigte sich, daß die C<sub>5</sub>-symmetrische Anordnung einen um 40,2 kcal/mol energetisch ungünstigeren Sattelpunkt höherer Ordnung darstellt (NImag:2). Bindet man die BeCl<sub>2</sub>-Einheit analog der Kristallstruktur an zwei Ethersauerstoffatome, findet man ein lokales Minimum, das aber immer noch um fast 23 kcal/mol ungünstiger ist als die in **1** realisierte exocyclische Struktur (vgl. Abbildung 3). Stellt man die berechnete Struktur und die durch Kristallstrukturanalyse bestimmte Struktur für außen an 15-Krone-5 gebundenes BeCl<sub>2</sub> gegenüber, so stimmen die Bindungslängen erwartungsgemäß gut überein.

Vergleicht man die berechneten Bindungslängen der beiden lokalen Minima, so fällt auf, daß beim innen koordinierten Isomer sowohl die Be-O als auch die Be-Cl-Bindungen signifikant verlängert sind (vgl. Abbildung 3). In Verbindung mit dem deutlichen Energieunterschied der beiden lokalen Minima zeigt dies, daß die Elektronendichte der drei nicht komplexierten Ethersauerstoffatome nicht zur Stabilisierung des Be<sup>2+</sup>-Ions beitragen kann, sondern zu einer Abstoßung führt. Unterstützung erfährt dieser Befund durch die sowohl in der berechneten, als auch röntgenographisch ermittelten Struktur nach außen gerichteten Sauerstoffatome. Deshalb ist ein innen koordiniertes Isomer von **1** nicht zu erwarten.

## Experimentelles

*Vorsicht!* Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2 krebserregender Arbeitsstoffe) [12]. Es wirkt zudem auch mutagen. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher möglichst sterile Arbeitsbedingungen.



**Abb. 3** Berechnete Strukturen (B3LYP/6-311+G\*\*) von [BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)].

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. BeCl<sub>2</sub> erhielten wir aus den Elementen nach Lit. [11]. 15-Krone-5 (Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung unter Verwendung einer Injektionspritze eingesetzt. Dichlormethan (Merck, p. A.) wurde über eine Säule Sicapent/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> getrocknet und gereinigt. Die IR-Spektren wurden mit dem Bruker-Gerät IFS-88 registriert, AgCl-Scheiben (15-Krone-5 in kapillarer Schicht, **1** in Nujolverreibung).

**[BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)] (1)**. Man suspendiert 0,10 g BeCl<sub>2</sub> (0,13 mmol) in 3 mL Dichlormethan und tropft unter Rühren 0,28 g 15-Krone-5 (0,25 mL; 0,13 mmol) hinzu, wobei sich das BeCl<sub>2</sub> langsam ohne Wärmeentwicklung löst. Man rührt noch 12 h, filtriert dann von wenig feinteiligem Niederschlag und engt das Filtrat i. Vak. bis zur öligen Konsistenz ein. Überschichten mit Pentan führt zu zwei nicht mischbaren Phasen, die keine Kristallisationsneigung zeigen. Abschrecken mit flüssigem Stickstoff und 2-tägigem Aufbewahren bei 4 °C führt zur vollständigen Kristallisation des Ansatzes.

## Quantenchemische Rechnungen

Die Strukturen wurden mit B3LYP/6-311+G\*\* [14] vollständig optimiert und durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen als

lokale Minima (NImag: 0), als Übergangszustände (NImag: 1) oder Sattelpunkte höherer Ordnung (NImag: 2) charakterisiert. Die Gaussian 03 Programmsuite kam ausschließlich zum Einsatz [15].

## Literatur

- [1] V. K. Bel'skii, B. M. Bulychev, N. R. Strel'tsova, L. V. Ivakina, *Zh. Obshch. Khim. Russ. J. Gen. Chem.* **1989**, 59, 1806.
- [2] [BeCl<sub>2</sub>(15-Krone-5)], Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>BeCl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 4, Gitterkonstanten bei 100 K: a = 1036,2(1); b = 1071,1(1); c = 1360,1(1) pm; β = 109,86(1)°, Zellvolumen = 1419,2(2) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, d<sub>rönt</sub> = 1,404 g/cm<sup>3</sup>, Absorptionskorrektur numerisch, μ = 4,65 cm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 51,76°, hkl-Werte -12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16, 19583 gemessene Reflexe, 2760 unabhängige Reflexe, R<sub>int</sub> = 0,0408, 2372 Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4σ(F<sub>o</sub>), 243 Parameter. Strukturlösung mit direkten Methoden [SIR-92], Verfeinerung gegen F<sup>2</sup> [SHELXL-97], H-Atomlagen frei verfeinert, Übereinstimmungsindices R<sub>1</sub> = 0,0225; wR<sub>2</sub> (alle Daten) 0,057, max. Restelektronendichte 0,232/10<sup>-6</sup> epm<sup>-3</sup>. Meßinstrument IPDS II (Stoe), MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Kristallabmessungen 0,24 × 0,16 × 0,13 mm. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) wurden als "supplementary publication no. CCDC 681395 (1)" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.
- [3] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1681.
- [4] (a) R. Puchta, R. van Eldik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 735; (b) R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, R. van Eldik, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 911.
- [5] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2262.
- [6] T. Ernst, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 967.
- [7] M. Plate, G. Frenzen, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 149.
- [8] N. R. Strel'tsova, V. K. Bel'skii, L. V. Ivakina, P. A. Storozhenko, B. M. Bulychev, *Koord. Khim.* **1987**, 13, 1101.
- [9] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 1724.
- [10] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1984.
- [11] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2195.
- [12] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart 1995.
- [13] N. R. Strel'tsova, B. M. Bulychev, V. K. Bel'skii, O. K. Kireeva, *Zh. Obshch. Khim. (Russ.) (Russ. J. Gen. Chem.)* **1991**, 61, 795.
- [14] (a) P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chabrowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; (c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**.