

Die Kristallstruktur von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$

Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke*

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 2004.

Professor Joachim Sieler zum 65. Geburtstag gewidmet

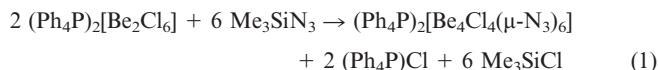
Crystal Structure of $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$

Abstract. Suitable single crystals for X-ray analysis of the recently published azido beryllate $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$ (**1**) [1] were obtained by a modified synthetic route, and the crystal structure of **1** was determined. The compound crystallizes isotypically with the corresponding bromo derivative [1] in the space group $C2/c$ with 12 formula units per unit cell. Lattice dimensions at 193 K: $a =$

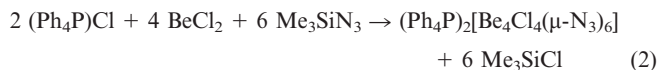
$4125.5(1)$, $b = 2001.7(1)$, $c = 2050.4(1)$ pm, $\beta = 101.05(1)^\circ$, $R_1 = 0.0359$. The structure contains adamantanlike dianions $[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]^{2-}$ with a Be_4N_6 core forming by the bridging function of the α -nitrogen atoms of the azido groups.

Keywords: Beryllium; Azide; Crystal structure

Wir haben unlängst über Synthese, IR-Spektren und Kristallstrukturen der ersten Azidoberyllate $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{X}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Adamantanstruktur berichtet [1]. Von diesen ließ sich nur das Bromoderivat kristallographisch mit zufriedenstellender Genauigkeit charakterisieren. Dagegen ließ sich die Struktur des Chloro-komplexes trotz exzellenter optischer Kristallqualität und trotz mehrfach wiederholter Strukturbestimmungen aus verschiedenen Syntheseansätzen jeweils nur bis zu Übereinstimmungsindizes von etwa $R_1 = 0,13$ verfeinern. Da die beiden Verbindungen isotyp miteinander kristallisieren (Raumgruppe $C2/c$, $Z = 12$) und ein Schichtengitter mit einer Doppellage von $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ionen bilden (Abb. 2), lag die Vermutung einer Fehlordnung durch Versetzung von Schichten nahe. Hierzu könnte die von uns angewandte Synthese beitragen, die mit der Bildung von überschüssigen Tetraphenylphosphonium-Ionen verbunden ist [Gl. (1)].



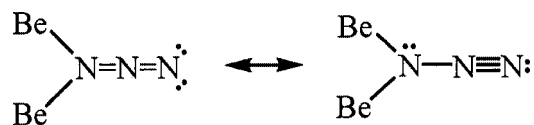
Wir haben daher den Syntheseweg modifiziert, indem wir die Komponenten $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$, BeCl_2 und Trimethylsilylazid in der [Gl. (2)] zugrundegelegten Stöchiometrie eingesetzt haben.



Reaktion (2) vollzieht sich beim Erhitzen in Dichlormethan am Rückfluß innerhalb von einer Stunde vollständig. Beim Abkühlen erhält man perfekt ausgebildete farblose Einkristalle von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$, die für eine kristallographische Strukturbestimmung geeignet sind. Es sei bemerkt, daß sich die terminal ge-

bundenen Chloratome des Azidoberyllats auch nicht bei Anwendung von überschüssigem Me_3SiN_3 austauschen lassen.

Mit einem nach Gl. (2) hergestellten Einkristall ließ sich die Kristallstrukturanalyse [2] von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$ nunmehr einwandfrei lösen und bis zu einem R_1 -Wert von 0,0359 verfeinern. Die Struktur besteht aus $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ionen und zwei symmetrieunabhängigen adamantanähnlichen Anionen $[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]^{2-}$, deren Strukturen in Abbildung 1 wiedergegeben sind. Eines der Anionen (1) ist ohne kristallographische Lagesymmetrie; es besetzt die doppelte Anzahl der Anionen in der Elementarzelle. Das zweite Anion (2) hat zweizählige Lagesymmetrie; seine zweizählige Symmetrieachse ist mit den Stickstoffatomen N(27, 26, 25, 28, 29, 30) besetzt. Wie in der isotypen Struktur der Bromoverbindung unterscheiden sich die Strukturparameter (Tab. 1) der beiden Individuen nur wenig voneinander. Die Azidogruppen sind linear, ihre verknüpfenden α -N-Atome haben planare Umgebung mit Bindungswinkeln, die im Mittel für Be-N-Be $118,9$ und $119,2^\circ$ sowie für Be-N-N $120,3$ und $120,4^\circ$ betragen. Die N-N-Abstände der Azidogruppen entsprechen für $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ mit $122,3$ und $122,7$ pm sowie für $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ mit $112,9$ und $112,7$ pm (jeweils Mittelwerte für die Individuen 1 und 2) der auch für die Bromoverbindung zutreffenden Schreibweise



für die Bindungsverhältnisse. Dies paßt auch gut zu den Befunden des IR-Spektrums [1]. Auch die Be-N -Abstände sind mit Beträgen zwischen $171,7(3)$ und $174,6(3)$ pm ähnlich wie in der Bromoverbindung ($171(1)$ bis $174(1)$ pm). Ihre vergleichsweise [3, 4] kurzen Abstände lassen auf deutlich kovalente Bindungen schließen. Die Berylliumatome in $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$ sind verzerrt tetraedrisch umgeben mit Bindungswinkeln N-Be-N , die im Mittel mit $104,3^\circ$ deutlich kleiner als der ideale Tetraederwinkel sind, so-

* Prof. Dr. K. Dehnicke
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
D-35032 Marburg
Fax: ++49/(0)6421/2825653

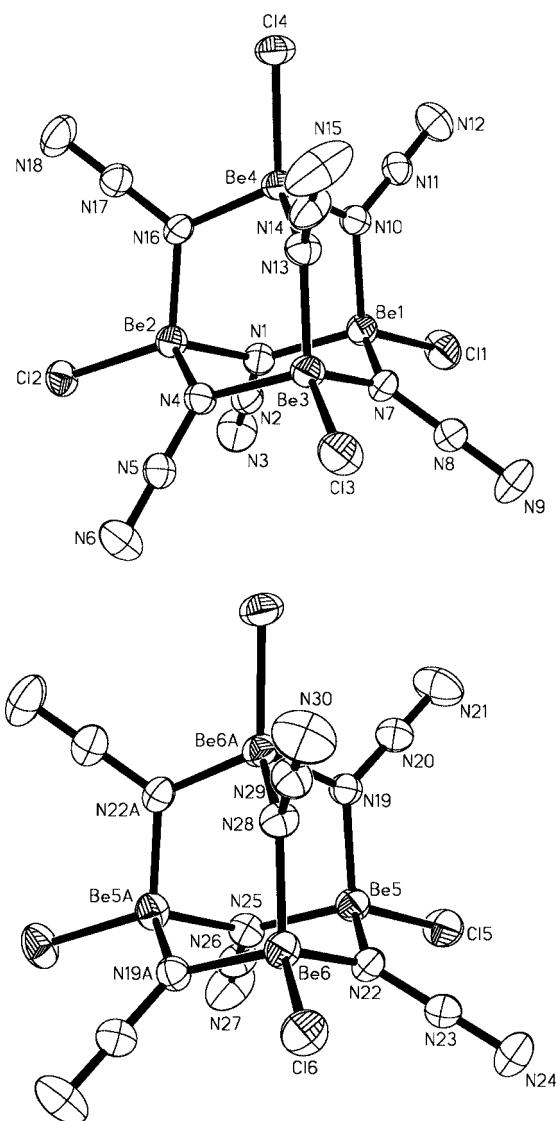


Abb. 1 Strukturen der beiden symmetrieeinzeligen Anionen $[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]^{2-}$.

Oben: Symmetrielooses Individuum 1 (C_1)

Unten: Individuum 2 mit C_2 -Symmetrie.

Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K.

wie entsprechend größeren Cl–Be–N-Winkeln von im Mittel $114,2^\circ$. Die Längen der Be–Cl-Bindungen streuen in dem engen Bereich von 195,1(3) bis 196,5(3) pm. Sie entsprechen damit gut den Be–Cl-Abständen der terminal gebundenen Chloratome in $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_6]$ [5] mit 196,0(3) pm und in $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ [6] mit 196,9(3) und 195,2(3) pm.

In Abbildung 2 ist die Elementarzelle von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$ wiedergegeben. Man erkennt Doppellagen von $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Kationen parallel zu (001), die von den Lagen der Dianionen $[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]^{2-}$ flankiert sind. Die Anionen des Individuums 2 besetzen zweizählige Symmetrieachsen, die des doppelt so häufigen symmetrieloosen Anions 1 sind gegeneinander versetzt. Ihre Stapelfolge entlang [100] ist somit 121121... Zwischen Kationen und Anionen

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$ in $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$

Individuum 1			
Be(1)–Cl(1)	195,1(3)	Be(3)–Cl(3)	196,3(3)
Be(2)–Cl(2)	195,5(3)	Be(4)–Cl(4)	196,5(3)
Be(1)–N(1)	173,1(3)	Be(3)–N(4)	174,0(3)
Be(1)–N(7)	173,8(3)	Be(3)–N(7)	172,9(3)
Be(1)–N(10)	173,5(3)	Be(3)–N(13)	172,8(3)
Be(2)–N(1)	173,7(3)	Be(4)–N(10)	172,3(3)
Be(2)–N(4)	174,6(3)	Be(4)–N(13)	173,9(3)
Be(2)–N(16)	173,2(3)	Be(4)–N(16)	173,1(3)
N(1)–N(2)	123,3(2)	N(10)–N(11)	121,9(2)
N(2)–N(3)	112,8(3)	N(11)–N(12)	113,2(3)
N(4)–N(5)	121,8(2)	N(13)–N(14)	121,2(2)
N(5)–N(6)	113,4(2)	N(14)–N(15)	112,7(3)
N(7)–N(8)	122,5(2)	N(16)–N(17)	122,9(2)
N(8)–N(9)	112,9(3)	N(17)–N(18)	112,6(3)
Individuum 2			
Be(5)–Cl(5)	195,4(3)	Be(6)–Cl(6)	195,6(3)
Be(5)–N(19)	174,6(3)	Be(6)–N(19A)	173,6(3)
Be(5)–N(22)	173,6(3)	Be(6)–N(22)	172,4(3)
Be(5)–N(25)	171,7(3)	Be(6)–N(28)	174,4(3)
N(19)–N(20)	122,0(2)	N(25)–N(26)	123,4(3)
N(20)–N(21)	112,8(3)	N(26)–N(27)	112,1(3)
N(22)–N(23)	122,9(2)	N(28)–N(29)	122,9(3)
N(23)–N(24)	113,1(3)	N(29)–N(30)	112,4(3)
Be–N–Be		Individuum 1	Individuum 2
im Mittel		118,3(1)–119,7(1)	118,9(1)–120,1(2)
N–Be–N		118,9	119,2
im Mittel		103,4(2)–105,2(2)	103,7(2)–104,9(2)
Cl–Be–N		104,4	104,2
im Mittel		112,6(1)–116,1(2)	113,3(1)–115,4(2)
Be–N–N		114,0	114,3
im Mittel		119,0(2)–120,9(2)	119,8(2)–120,9(2)
N–N–N		120,3	120,4
im Mittel		178,9(2)–179,9(2)	179,6(2)–180,00
		179,6	179,8

bestehen nur sehr schwache Wasserstoffbrücken-Kontakte. Die Packung offenbart aber deutlich die leichte Verschiebbarkeit der Kationen-Doppelschicht zueinander und die damit bedingte Neigung zu Versetzungs-Fehlordnung.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$ auf der Basis einer modifizierten Syntheseroute, die ohne störende $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ionen erfolgt, mit großer Genauigkeit möglich wurde.

Experimentelles

Vorsicht! Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2 krebserregender Arbeitsstoffe). Es wirkt zudem auch mutagen [7]. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher möglichst sterile Vorsichtsmaßnahmen. Die Handhabung von Berylliumaziden muß trotz der Stabilität des hier beschriebenen Präparats unter Sicherheitsvorkehrungen und Benutzung einer Staubmaske erfolgen.

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan wurde über eine Säule mit Sicapent und Aluminiumoxid getrocknet und gereinigt. BeCl_2 erhielten wir durch Chlorieren von Beryllium (ACROS) im Quarzrohr und anschließendem Ausgasen im Vakuum. Einkristalle von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$ erhielten wir durch einstündiges Erhitzen von 0,45 g $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$ (0,12 mmol) mit 0,172 g BeCl_2 (0,22 mmol) und 1,50 ml (1,32 g; 1,15 mmol) Me_3SiN_3 in 8 ml Dichlormethan am Rückfluß. Nach dem Abkühlen

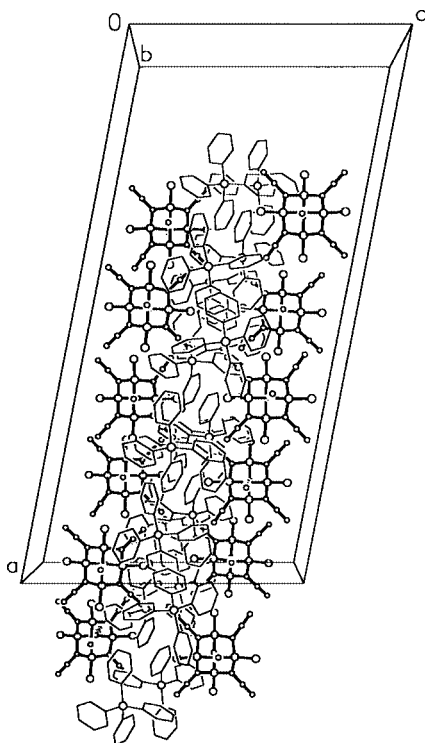


Abb. 2 Ansicht der Elementarzelle von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-N}_3)_6]$. Ausrichtung der Kationen-Doppelschicht parallel zu (001). Häufigkeit der anionischen Individuen 1 und 2 wie 2:1. Die Stapelfolge der Anionen entlang der a-Achse verläuft wie folgt (von oben nach unten): 121121 mit der Identitätsperiode 121.

auf 20 °C und mehrtägigem Ruhigstellen der Lösung bilden sich reichlich wohlausgebildete farblose Einkristalle.

Herrn Prof. Dr. D. Fenske, Karlsruhe, danken wir für die Überlassung von Beryllium.

- [1] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 347.
- [2] Raumgruppe C2/c, Z = 12, Gitterkonstanten bei 193 K: a = 4125,5(1); b = 2001,7(1); c = 2050,4(1) pm; $\beta = 101,05(1)^\circ$. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Be}_4\text{Cl}_4\text{N}_{18}\text{P}_2$ (1108,77 g/mol), Kristallabmessungen $0,46 \times 0,33 \times 0,12$ mm, V = 16618(1) Å³, $\rho(\text{ber.})$ 1,329 g/cm³. Gemessene Reflexe 120069, davon unabhängige 16676 ($R_{\text{int}} = 0,0626$), 10706 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$, 1031 Parameter. Numerische Absorptionskorrektur ($\mu\text{-MoK}_\alpha = 3,2 \text{ cm}^{-1}$, $2\Theta_{\text{max}} = 52,45^\circ$, hkl-Werte $-51 \leq h \leq 51$, $-24 \leq k \leq 24$, $-25 \leq l \leq 24$). Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97), H-Atomlagen in idealen Positionen und mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert. $R_1 = 0,0359$; wR_2 (alle Daten) = 0,0822, max. Restelektronendichte $0,16 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als "supplementary publication no. CCDC-234084" 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] M. P. Dressel, S. Nogai, R. J. F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 173.
- [4] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 369; **2003**, *629*, 2529.
- [5] H. Fink, E. Spundflasche, H.-J. Seifert, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 400.
- [6] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2195.
- [7] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart 1995.