Direktsynthese und Kristallstruktur von [BeBr₂(CH₃CN)₂]

Kurt Dehnicke, Bernhard Neumüller

► To cite this version:

Kurt Dehnicke, Bernhard Neumüller. Direktsynthese und Kristallstruktur von [BeBr₂(CH₃CN)₂]. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2010, 636 (8), pp.1438. 10.1002/zaac.201000129 . hal-00599866

HAL Id: hal-00599866

<https://hal.science/hal-00599866>

Submitted on 11 Jun 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

Direktsynthese und Kristallstruktur von $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000129
Wiley - Manuscript type:	Communication
Date Submitted by the Author:	16-Mar-2010
Complete List of Authors:	Dehnicke, Kurt; Universitaet Marburg, Chemistry Neumüller, Bernhard; Universitaet Marburg, Chemistry
Keywords:	Berylliumbromide-acetonitrile complex, X-ray diffraction, IR spectroscopy

SHORT COMMUNICATION

Direktsynthese und Kristallstruktur von $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ **One-step synthesis and crystal structure of $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$** Bernhard Neumüller^[a] und Kurt Dehnicke^{*[a]}**Keywords:** Berylliumbromide-acetonitrile complex; X-ray diffraction; IR spectroscopy

Abstract. The berylliumbromide-acetonitrile complex $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**1**) was prepared in a one-step synthesis from beryllium powder and bromine in acetonitrile at room temperature to give colourless single crystals, which were characterized by X-ray diffraction and IR spectroscopy. Compound **1** crystallizes orthorhombically in the space group *Pnma* with four formula units per unit cell. Lattice dimensions at 100(2) K: $a = 1253.1(1)$, $b = 1003.7(1)$, $c = 650.8(1)$ pm, $R_1 = 0.0217$. The structure of **1** consists of monomeric molecules with site symmetry *m* and distances Be–Br of 214.7(5) pm and Be–N of 171.3(4) pm.

Die Synthese solvatisierter Berylliumhalogenide $[\text{BeX}_2(\text{D})_2]$, vor allem mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, die wegen ihrer guten Löslichkeit in den entsprechenden Donorsolventien D häufig für Folgereaktionen Anwendung finden [1-4], setzt die aufwendige Synthese der

* Prof. Dr. K. Dehnicke

Fax: +49-6421-2825653

E-Mail: dehnicke@chemie.uni-marburg.de

^[a] Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

Hans-Meerwein-Straße

35032 Marburg, Germany

Berylliumhalogenide BeX_2 voraus. Man erhält sie zweckmäßig aus den Elementen bei Temperaturen oberhalb von 500 °C. Über ein verbessertes Eintopfverfahren zur Herstellung von $[\text{BeBr}_2(\text{SMe}_2)_2]$ wurde unlängst berichtet [5], jedoch wurde auch hier zunächst BeBr_2 in einem ersten Schritt synthetisiert. Nach unseren Erfahrungen der bereits bei Raumtemperatur verlaufenden Umsetzungen von Berylliumpulver mit Iod in Gegenwart von Solvatmolekülen D (D = Pyridin, *N*-Methylimidazol, Di-isopropylcarbodiimid, Tetramethylharnstoff), die zu Verbindungen mit den Dikationen $[\text{Be}(\text{D})_4]^{2+}$ und Iodid- oder Polyiodid als Gegenionen führen [6], haben wir nach demselben Muster den Molekülkomplex $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ herstellen können. Wir berichten hierüber im folgenden.

Ergebnisse

Eine Suspension von Berylliumpulver in trockenem Acetonitril reagiert beim Zutropfen der äquivalenten Menge Brom spontan exotherm gemäß Gleichung (1) unter Bildung von Berylliumdibromid-di-Acetonitril:

1

Bei Anwendung von überschüssigem Acetonitril entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich das Rohprodukt **1** nach dem Evakuieren in vollständiger Ausbeute als gelber Kristallbrei abscheidet. Umkristallisation aus gesättigter Lösung in Acetonitril durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels führt zu farblosen Einkristallen, die wir kristallographisch charakterisiert haben (siehe unten).

Es sei bemerkt, daß Reaktion (1) bei Anwendung eines Überschusses an Brom oder durch eine zu hohe Reaktionstemperatur von der Nebenreaktion der bekannten cyclo-Trimerisierung von Acetonitril [7] unter Bildung von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin begleitet werden kann. Hierzu ist bereits die im Vergleich zu Verbindung **1** schwächere Lewis-Säure LiCl in siedendem Acetonitril befähigt [8].

Kristallstrukturanalyse

Die Verbindung **1** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Sie kristallisiert damit isotyp mit dem Chloridokomplex $[\text{BeCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ [10]. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur von **1** wiedergegeben. Einziges Symmetrieelement ist eine Symmetrieebene, die von den Atomen Be(1), Br(1) und Br(2) besetzt ist, so daß C_s -Symmetrie resultiert, wenngleich die beiden Be–Br-Bindungslängen nur sehr wenig verschieden sind, so daß C_{2v} -Symmetrie nahezu erreicht wird.

> Abb. 1 <

Die Be–Br-Abstände sind mit 214.7(5) pm etwas länger als in dem Thioetherkomplex $[\text{BeBr}_2(\text{SMe}_2)_2]$ [5] mit 212.1(3) pm, jedoch kürzer als in dem Diethyletherkomplex $[\text{BeBr}_2(\text{OEt}_2)_2]$ [1] mit 217.3(8) pm, was vor allem eine Folge der unterschiedlich langen Beryllium-Donoratomabstände ist. In entsprechender Weise reagieren darauf die Br–Be–Br-Bindungswinkel mit 115.5(2)° in $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**1**), mit 117.6(2)° in $[\text{BeBr}_2(\text{SMe}_2)_2]$ [5] und mit 111.6(4)° in $[\text{BeBr}_2(\text{OEt}_2)_2]$ [1]. Analog hierzu sind die Be–N-Bindungen in Verbindung **1** mit 171.3(4) pm deutlich kürzer als in den Chlorido-Nitrilkomplexen $[\text{BeCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ [10] mit 172.9(3) pm und $[\text{BeCl}_2(\text{PhCN})_2]$ [2] mit 174.0(3) pm. Die Koordination der Acetonitrilmoleküle an die Berylliumatome erfolgt in beiden genannten Beispielen nahezu linear mit Be–NC-Bindungswinkeln von 171.7(2)° im Chloridokomplex [10] und mit 171.6(3)° im isotypen Bromidokomplex **1**. Zugleich führt die Koordination der Acetonitrilmoleküle in beiden Fällen zu einer Verkürzung des $\text{C}\equiv\text{N}$ -Abstandes um etwa 3 pm gegenüber dem nichtkoordinierten Molekül [11], was auch mit den IR-spektroskopischen Befunden im Einklang ist.

Infrarot-Spektrum

Im IR-Spektrum von $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**1**) sind für Symmetrie C_s nach den irreduziblen Darstellungen [12] insgesamt 39 Grundschnwingungen N_i der Rassen A' und A''

zu erwarten, die nach den Auswahlregeln sämtlich IR-aktiv sind [12]. In Tabelle 2 sind die Bandenmaxima im Bereich von 100 bis 4000 cm^{-1} enthalten, deren Anzahl nicht annähernd dieser Erwartung entspricht, wobei zudem einige sehr schwache Banden als Ober- oder Kombinationsschwingungen zu beschreiben sind. Dies hängt damit zusammen, daß die inneren Schwingungen der Acetonitrilliganden wegen ihrer nahezu orthogonalen Anordnung zueinander mit einem N–Be–N-Bindungswinkel von $102.1(3)^\circ$ nicht nennenswert miteinander koppeln können. Somit ist die Anzahl dieser Schwingungsmoden reduziert. Es ist daher sinnvoll, das Erwartungsspektrum der Verbindung **1** in zwei Fragmente zu gliedern, nämlich in N_2BeBr_2 mit Symmetrie C_s und in eine Einheit CH_3CN mit C_{3v} -Symmetrie. Tatsächlich entspricht dieses Modell sehr gut dem experimentellen Befund (Tabelle 2) mit $N_i = 6A' + 3A''$ für N_2BeBr_2 und $N_i = 4A_1 + 4E$ für CH_3CN , mithin insgesamt 17 IR-aktive Grundschnwingungen.

Die in Tabelle 1 im einzelnen getroffenen Zuordnungen stützen sich neben dem Schwingungsspektrum des flüssigen Acetonitrils [13] vor allem auf die Spektren zahlreicher Acetonitrillkomplexe [14] sowie auf das Raman-Spektrum von $[\text{BeBr}_2(\text{SMe}_2)_2]$ [5]. So beobachten wir auch im IR-Spektrum von Verbindung **1** die typische, durch Fermi-Resonanz bedingte Aufspaltung von νCN in das Dublett 2333/2303 cm^{-1} und ihre kurzwellige Verschiebung gegenüber dem Dublett im freien Acetonitril bei 2293/2253 cm^{-1} [13]. Auch die CC-Valenzschwingung im Spektrum von **1** wird kurzwellig von 917 cm^{-1} [13] nach 1021 cm^{-1} verschoben. Beide Effekte lassen sich auf die Verkürzung der CC- und der CN-Bindungen durch die Koordination am Berylliumion sowie auf die stark polarisierende Wirkung des kleinen Be^{2+} -Ions (41 pm bei C.N. 4 [15]) zurückführen. Andererseits ist die antisymmetrische BeBr_2 -Valenzschwingung im Spektrum von **1** mit 582 cm^{-1} merklich längerwellig als im Raman-Spektrum von $[\text{BeBr}_2(\text{SMe}_2)_2]$ mit 613 cm^{-1} [5], was durch die etwa 2.5 pm längeren BeBr_2 -Abstände in Verbindung **1** bedingt ist. Schließlich lassen sich die beiden Be–N-Valenzschwingungen (Rassen A' und A'') für das N_2BeBr_2 -Fragment von **1** mit den relativ kurzwelligen Bandenlagen von 923 und 962 cm^{-1} mit den vergleichsweise kurzen Be–N-Abständen [3] von 171.3(4) pm begründen.

Experimenteller Teil

Vorsicht! Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2 krebserregender Arbeitsstoffe; siehe auch die Literatur in der Übersicht [3]). Es wirkt zudem auch mutagen [16]. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher die Anwendung besonderer Arbeitsbedingungen. Siehe hierzu die aktuelle Übersicht aus arbeitsmedizinischer Sicht [17].

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Acetonitril (Sigma-Aldrich) wurde in der Aldra SORB-Qualität ohne weitere Reinigung eingesetzt. Berylliumpulver (99%ig) wurde von der Firma ACROS bezogen. Brom wurde über Phosphorpentoxid aufbewahrt und mittels einer Injektionsspritze entnommen. Das IR-Spektrum (siehe Tabelle 2) wurde mittels des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, Silberchloridscheiben, kapillare Schicht.

[BeBr₂(CH₃CN)₂] (1): Berylliumpulver (44 mg, 0.49 mmol) wurde in 5.0 mL Acetonitril suspendiert und unter Rühren tropfenweise bei 20 °C innerhalb von 20 min mit einer Lösung von Brom (0.78 g, 0.49 mmol) in 2.0 mL Acetonitril versetzt. Es wurde noch 3 h weitergerührt und anschließend von wenig Niederschlag abfiltriert. Einengen des orangefarbenen Filtrats unter vermindertem Druck bis auf 3 mL führte zu reichlich gelbem kristallinem Niederschlag, der durch zweitägiges Ruhigstellen unter der Mutterlauge zu blaßgelben Einkristallen führt, die in dünner Schicht farblos erscheinen. Ausbeute (nicht optimiert): 0.58 g = 49%, bezogen auf Beryllium. Zum vollständigen IR-Spektrum siehe Textteil.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC 769235 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.

Literatur

- [1] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4688.
- [2] M. P. Dressel, S. Nogai, R. J. F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 173.
- [3] Übersicht: K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2703-2728.
- [4] F. Kraus, M. F. Fichtl, S. A. Baer, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 257.
- [5] D. Himmel, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2021.
- [6] a) B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, xxx; b) *ibid.* **2010**, 636, xxx; c) *ibid.* **2010**, 636, xxx; d) *ibid.* **2010**, 636, xxx.
- [7] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed., J. Wiley and Sons, New York, **1985**.
- [8] S. Chitsaz, J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 245.
- [9] Kristallographische Daten von **1**: Meßinstrument IPDS 2T (Stoe), Strahlung Mo-K α , Summenformel C₄H₆BeBr₂N₂, Formelgewicht/g·mol⁻¹ 250.94, Kristallabmessungen 0.12 × 0.06 × 0.05 mm, Gitterkonstanten a = 1253.1(1), b = 1003.7(1), c = 650.8(1) pm, Zellvolumen 818.5(2)·10⁶ pm³, Z = 4, d_{röntg.} 2.036 g·cm⁻³, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, Absorptionskorrektur numerisch, μ = 98.19 cm⁻¹, Meßtemperatur 100(2) K, 2 $\theta_{\max}$ 52.40°, hkl-Werte -15 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ -12, -7 ≤ l ≤ 8, gemessene Reflexe 2891, unabhängige Reflexe 903, R_{int} = 0.0784, Reflexe mit F_o > 4 σ (F_o) 774, Parameter 48. Strukturlösung: direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung gegen F²: SHELXL-97, H-Atomlagen: berechnete Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter, R₁ = 0.0217, wR₂ (alle Daten) 0.0477, maximale Restelektronendichte 0.552·10⁻⁶ epm⁻³.
- [10] C. Chavant, J. C. Daran, Y. Jeannin, G. Kaufmann, J. MacCordick, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 14, 281.
- [11] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 864.
- [12] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart - New York, **1988**.
- [13] B. Schrader, W. Meier, *Raman/IR-Atlas organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1974**.

- 1
2
3
4 [14] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg-Thieme-
5 Verlag, Stuttgart - New York, **1981**.
6
7
8 [15] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, 32, 751.
9
10 [16] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner-Verlag,
11 Stuttgart, **1995**.
12
13
14 [17] B. Schaller, K. H. Schaller, H. Drexler, in *Handbuch der Arbeitsmedizin*, S. Letzel, D.
15 Nowak, Hrsg., ecomed-Verlag, Landsberg - München - Zürich,
16
17 7. Ergänzungslieferung 5/**2008**, Beryllium.
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in [BeBr₂(CH₃CN)₂]

Be(1)–Br(1)	214.6(5)	C(1)–C(2)	144.6(4)
Be(1)–Br(2)	214.7(5)	C(1)–N(1)	113.8(3)
Be(1)–N(1)	171.3(4)		
Br(1)–Be(1)–Br(2)	115.5(2)	N(1)–Be(1)–N(1')	102.1(3)
Br(1)–Be(1)–N(1)	109.8(2)	Be(1)–N(1)–C(1)	171.6(3)
Br(2)–Be(1)–N(1)	109.5(2)	N(1)–C(1)–C(2)	179.2(3)

Tabelle 2 IR-Spektrum von [BeBr₂(CH₃CN)₂] (**1**)

cm ⁻¹	Intensität	Zuordnung
2936	sh	v _s CH ₃
2921	m	v _{as} CH ₃
2333	m } *	vCN
2303		
2259	vw	
1475	m	δ _{as} CH ₃
1308	w	δ _s CH ₃
1233	vw	
1151	m	ρCH ₃
1021	m	vCC
962	st	v _{as} BeN ₂
923	w	v _s BeN ₂
878	vw	
772	vw	
746	st	δCCN
582	vst	v _{as} BeBr ₂
445	w	v _s BeBr ₂
379	w	δBeN ₂
352	w	
329	vst	ρBeN ₂
255	vst	ωBeN ₂
205	w	τN ₂ BeBr ₂
180	vst	δBeBr ₂

*) Fermi-Resonanz

Legende:

Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**1**). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K.