Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

**$[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$ und sein Hydrolyseprodukt
 $[\{\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6\}(18\text{-Krone-6})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
Kristallstrukturen und DFT-Rechnungen**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000250.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	28-Jun-2010
Complete List of Authors:	Dehnicke, Kurt; Universität Marburg, Chemie Puchta, Ralph; Universität Erlangen, Chemie
Keywords:	Beryllium, Crown ether complex, Hydroxo complex, Crystal structures, Vibrational spectra, DFT calculations

[(BeCl₂)₂(18-Krone-6)] und sein Hydrolyseprodukt

[{Be₃(μ-OH)₃(H₂O)₆}(18-Krone-6)]Cl₃·3H₂O: Kristallstrukturen und DFT-Rechnungen

[(BeCl₂)₂(18-Crown-6)] and its Product of Hydrolysis

[{Be₃(μ-OH)₃(H₂O)₆}(18-Crown-6)]Cl₃·3H₂O: Crystal Structures and DFT Calculations

Ralph Puchta^{*[a]}, René Kolbig^[a], Frank Weller^[b], Bernhard Neumüller^[b], Werner Massa^[b] und
Kurt Dehnicke^{*[b]}

Professor Herbert Schumann in memoriam

Keywords: Beryllium; Crown ether complex; Hydroxo complex; Crystal structures;
Vibrational spectra; DFT calculations

Abstract. Beryllium dichloride reacts in dichloromethane suspension with 18-crown-6 to give the molecular centrosymmetric complex [(BeCl₂)₂(18-crown-6)] (**1**), which was characterized by single crystal X-ray diffraction, by vibrational spectroscopy (IR, Raman), and by DFT calculations. **1** crystallizes monoclinically in the space group *P*2₁/*n* with *Z* = 2. Lattice dimensions at 100(2) K: *a* = 747.5(1), *b* = 1373.9(1), *c* = 899.1(1) pm, β = 94.84(1)°, *R*₁ = 0.0233.

* Dr. R. Puchta
Fax: +49 (0)9131 8527387
E-Mail: ralph.puchta@chemie.uni-erlangen.de
[a] Department Chemie der
Friedrich-Alexander-Universität
Egerlandstr. 1
91058 Erlangen, Germany

* Prof. Dr. K. Dehnicke
Fax: +49 (0)6421 2825653
E-Mail: dehnicke@chemie.uni-marburg.de
[a] Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße
35032 Marburg, Germany

Exposition of **1** to moist atmosphere leads to single crystals of $[\{\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{18-crown-6})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**·3H₂O), which are characterized by X-ray diffraction. **2** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$. Lattice dimensions at 100(2) K: $a = 1046.04(9)$, $b = 1236.12(11)$, $c = 1275.72(13)$ pm, $\alpha = 80.233(8)^\circ$, $\beta = 66.439(7)^\circ$, $\gamma = 80.053(7)^\circ$, $R_1 = 0.0476$.

1 Einleitung

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zum komplexchemischen Verhalten von Berylliumchlorid und Halogenido-Beryllaten [1] haben wir unlängst über Synthesen und Kristallstrukturen der beiden Kronenether-Komplexe $[\text{Be}(\text{12-Krone-4})\text{Cl}]^+[\text{SbCl}_4]^-$ [2] mit verzerrt tetragonal-pyramidaler Struktur des Kations und über den Molekülkomplex $[\text{BeCl}_2(\text{15-Krone-5})]$ [3] mit verzerrt tetraedrischer Koordination am Berylliumatom berichtet. DFT-Rechnungen ergaben, daß die exocyclische Anordnung des BeCl_2 -Fragments in Übereinstimmung mit dem Experiment die bei weitem stabilste Anordnung darstellt [3]. Bei Versuchen zur Koordination von BeCl_2 an 18-Krone-6 ergab sich nun als einziges isolierbares Produkt der zweikernige Molekülkomplex $[(\text{BeCl}_2)_2(\text{18-Krone-6})]$, was nach einer Recherche im Cambridge Crystallographic Data Centre ein Novum darstellt. Dagegen bilden die mit BeCl_2 valenzisoelektronischen Spezies MgCl_2 und $\{\text{AlCl}_2\}^+$ mit 18-Krone-6 jeweils nur die einkernigen Komplexe $[(\text{MgCl}_2)(\text{18-Krone-6})]$ [4] und $[(\text{AlCl}_2)(\text{18-Krone-6})]^+[\text{EtAlCl}_3]^-$ [5] mit jeweils verzerrt oktaedrischer Koordination an den Metallatomen.

Wir ergänzen unseren Bericht über DFT-Rechnungen an $[(\text{BeCl}_2)_2(\text{18-Krone-6})]$ und über die Kristallstrukturanalyse seines Hydrolyseproduktes, das als Tris(μ -Hydroxo)hexaaquatriberylliumtrichlorid mit eingelagerter 18-Krone-6 identifiziert wurde.

2 Ergebnisse

Beryllium(II)chlorid reagiert in Suspensionen von Dichlormethan oder Acetonitril mit 18-Krone-6 unabhängig von den angewandten molaren Verhältnissen der Reaktanten unter Bildung des Molekülkomplexes **1** gemäß Gleichung (1).

Versuche zur Herstellung eines 1:1-Komplexes mißlingen; überschüssiger Kronenether läßt sich aus den Filtraten von Reaktion (1) durch Einengen unter vermindertem Druck als (18-Krone-6)·2CH₂Cl₂ [6] bzw. als (18-Krone-6)·2CH₃CN [7] isolieren; beide Komplexe haben wir durch Einkristallstrukturanalysen identifiziert. **1** läßt sich als weißes, feuchtigkeitsempfindliches und in beiden Lösungsmitteln auffällig schwerlösliches Kristallpulver in nahezu vollständiger Ausbeute erhalten.

An feuchter Luft reagiert **1** in langsamer Reaktion unter Bildung von Tris(μ-Hydroxo)hexaaquatriberylliumtrichlorid, das unter Einschluß von 18-Krone-6 als Trihydrat (2·3H₂O) als Einkristalle aus dem Gemisch mit weiterer 18-Krone-6 ausgelesen werden kann (Gleichung 2).

1

Das [Be₃(μ-OH)₃(H₂O)₆]³⁺-Ion wurde nach seiner NMR-spektroskopischen Charakterisierung [8] erst unlängst als Bestandteil im Kristall von (Ph₄P)₂[Be₃(μ-OH)₃(H₂O)₆]Cl₅ [9] kristallographisch bestimmt und seine Bindungsverhältnisse mittels DFT-Rechnungen beschrieben. Über die Kristallstruktur von **2·3H₂O** berichten wir in dieser Arbeit.

2.1 Schwingungsspektrum von [BeCl₂]₂(18-Krone-6) (**1**)

Zur näheren Charakterisierung von **1** haben wir das Schwingungsspektrum (Raman, IR) registriert und zum Vergleich die Spektren von 18-Krone-6 unter denselben Aufnahmebedingungen aufgenommen (Tabelle 1). Von besonderer Bedeutung sind dabei die von den Gerüstatomen C, O, Be, Cl ausgehenden Schwingungen, von denen nach den irreduziblen Darstellungen [10] für die kristallographisch ermittelte Zentrosymmetrie C_i (siehe Abschnitt 3.1) insgesamt 66 Grundschiebungen, davon je 33 in der Rasse A_g (Raman) und A_u (IR) zu erwarten sind. Von diesen sind je 13 Schwingungen mit vorwiegend Valenzschwingungscharakter und je 20 Deformationsschwingungen.

Man entnimmt Tabelle 1 anhand des für **1** weitgehend erfüllten Alternativgebots von IR- und Raman-Spektrum Übereinstimmung mit dem kristallographischen Befund von Zentrosymmetrie. Dies ist auch für das Schwingungsspektrum von 18-Krone-6 erfüllt, deren kristallographisch ermittelte Molekülstruktur (Raumgruppe $Pbca$ [11]) ebenfalls zentrosymmetrisch ist. Einzelne Abweichungen von der strengen Erfüllung des Alternativgebots in beiden Schwingungsspektren (Tabelle 1) lassen sich insbesondere bei den wenig charakteristischen Schwingungen der CH_2 -Gruppen beobachten. Wir haben deshalb auf die Auflistung der CH_2 -Valenzschwingungen in Tabelle 1 verzichtet. Die für die Anzahl der berechneten Gerüstschwingungen in den Spektren von **1** je 33 Banden im IR- und im Raman-Effekt werden nicht ganz erreicht. Wir führen dies auf zufällige Entartungen zurück, was auch im Einklang ist mit der sehr engen Streubreite der C–C- und C–O-Bindungslängen (siehe Tabelle 3 in Abschnitt 3.1). Der Vergleich zwischen den skalierten, berechneten (RB3LYP/6-31G*) und den gemessenen Schwingungsfrequenzen zeigt eine gute Übereinstimmung. Das Skalieren der berechneten Frequenzen hat sich generell als notwendig erwiesen, da bei der Berechnung Anharmonizitätseffekte vernachlässigt werden [20]. Zusätzliche Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten ergeben sich durch Nachbargruppeneffekte in den Kristallen bzw. in der Nujol-Verreibung, da bei der Berechnung nur ein einzelnes, isoliertes Molekül betrachtet wird. Unabhängig davon bleiben einzelne Zuordnungen in Tabelle 1 wegen des Fehlens von spektroskopischen Vergleichen unsicher. Für zwei experimentell beobachtete, aber in den DFT-Rechnungen nicht realisierte Banden schlagen wir Kombinationsschwingungen von Gitterschwingungen mit entsprechenden

Grundschwingungen vor. Für diese treffen die Auswahlregeln für Ober- und Kombinationsschwingungen [10] zu.

3 Kristallstrukturanalysen

Tabelle 2 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen von $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$ (**1**) und $[\{\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(18\text{-Krone-6})\}\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (**2**·3H₂O). In den Tabellen 3, 4 und 5 sind die Bindungslängen und -winkel sowie die Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindungen zusammengestellt. Die Kristalle wurden auf einem Flächendetektorsystem (IPDS2, Stoe) mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung vermessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97 [14a]) und mit voller Matrix gegen die F²-Daten verfeinert (SHELXL-97 [14b]). Für alle schwereren Atome wurden anisotrope Auslenkungsparameter verwendet. Wegen der guten Kristallqualität von **1** konnten die H-Atome mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert werden, bei **2** wurden sie an den Kronenethermolekülen auf berechneten Lagen „reitend“ einbezogen. An den OH-Gruppen wurden die O–H-Abstände auf 85.0(5) pm eingeschränkt. Die Aqua-Liganden wurden aus einer Differenzfouriersynthese lokalisiert und als starre Gruppen mit idealisierten Abmessungen (O–H-Bindungslänge 85 pm, Winkel H–O–H 109.5°) verfeinert. Für alle H-Atome wurden isotrope Auslenkungsparameter mit $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{O})$ verwendet. (Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC 779177 (**1**) and 779178 (**2**)“ 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).

3.1 Kristallstruktur von $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$ (**1**)

1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die gute Kristallqualität ließ eine sehr genaue Strukturbestimmung zu, zudem wurde die Struktur von **1** ebenso wie die von 18-Krone-6 [11] bei 100 K bestimmt, so daß präzise Vergleiche möglich sind. **1** bildet die in Abbildung 1 wiedergegebene zentrosymmetrische Molekülstruktur der Symmetrie C_i . In ihr sind die beiden Berylliumatome der BeCl_2 -Gruppen exocyclisch mit jeweils zwei benachbarten Sauerstoffatomen des Kronenethers unter Bildung von BeO_2C_2 -Fünfringen verknüpft. Wie in der Struktur von $[(\text{BeCl}_2)(15\text{-Krone-5})]$ [3] nehmen auch in **1** die Fünfringe *twist*-Konformation ein, die wir auch in der Struktur des Diisopropylcyclohexyl-1,2-diamin-Komplexes $(R,R,S^N,S^N)-[(\text{BeCl}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2)]$ [12] beobachtet haben. Aufgrund des sehr kleinen Ionenradius des Be^{2+} -Ions von 41 pm für C.N. vier [13] und der daraus folgenden stark polarisierenden Wirkung sind die O–Be–O-Bindungswinkel in **1** mit $92.4(1)^\circ$ recht groß ($92.98(9)^\circ$ in $[(\text{BeCl}_2)(15\text{-Krone-5})]$ [3]). Noch etwas stumpfer ist der N–Be–N-Chelatwinkel in dem erwähnten Diamin-Komplex [12] mit $96.4(4)^\circ$. Während die Be–O- und Be–Cl-Abstände und die Bindungswinkel an den Berylliumatomen in **1** den Erwartungen entsprechen [1], werden die von O(1) und O(2) ausgehenden C–O-Abstände im Vergleich zur Struktur von 18-Krone-6 (142.3 pm [11]) durch die Koordination der Berylliumatome deutlich auf 145.6 pm gedehnt, während die von der Koordination nicht betroffenen C–O(3)-Abstände mit 142.0 pm nur marginale Änderungen gegenüber 18-Krone-6 [11] erfahren (Zahlenangaben sind Mittelwerte). Andererseits sind die C–C-Bindungen in **1** mit 149.9 pm bei nur geringer Streubreite von 149.7(2) bis 150.0(2) pm gegenüber 18-Krone-6 (151.2 pm [11]) signifikant kürzer. Eine Besonderheit in der Struktur von **1** bilden die beiden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen $\text{C}(3)\text{--H}(32)\cdots\text{O}(3)$ (und symmetrieäquivalente Bindung) mit $\text{H}\cdots\text{O}$ von nur 236 pm und einem Abstand $\text{C}(\text{H})\cdots\text{O}$ von nur 290.9(2) pm bei einem allerdings nur kleinen C–H $\cdots$ O-Bindungswinkel von $115(1)^\circ$. Vermutlich tragen diese Brückenbindungen zur Fixierung der Gerüstatom des Kronenethers und zur parallelen Anordnung der beiden BeO_2C_2 -Fünfringe zueinander bei.

Neben den intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bestehen auch intermolekulare C–H $\cdots$ O- und C–H $\cdots$ Cl-Brückenbindungen (Tabelle 3), die eine wesentliche

Ursache für die geringe Löslichkeit von **1** in Dichlormethan und Acetonitril darstellen. In Abbildung 2 sind die Packungsverhältnisse wiedergegeben. Die Moleküleinheiten von **1** sind wie Münzen entlang [010] gestapelt.

3.2 Kristallstruktur von $[\{\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{18-Krone-6})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

$2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 3 ist ein Ausschnitt aus der Struktur von $2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wiedergegeben, in der die komplexen Einheiten $\{\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6\}^{3+}$ und 18-Krone-6 entlang $[01\bar{1}]$ gestapelt sind. Dabei bilden die Kationen zu beiden benachbarten 18-Krone-6-Molekülen jeweils zwei H-Brückenbindungen von den Aqua-Liganden (O7 bzw. O8) und eine von einer OH-Gruppe (O1 bzw. O3) zu O-Atomen der Kronenether-Moleküle aus (Tabelle 5). Durch die Symmetriezentren in den Kronenether-Molekülen entstehen so Ketten parallel zur $[01\bar{1}]$ -Richtung, zwischen denen die Chloridionen und Kristallwassermoleküle angeordnet sind (Abbildungen 3 + 4). Wie Abbildung 4 zeigt, sind sie entsprechend einer hexagonalen Stabpackung angeordnet. Die Struktur des Tris(μ -Hydroxo)hexaaquatriberyllium-Trikations unterscheidet sich nur wenig von der gleichen Struktureinheit in $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_5$ [9], in der die Be–OH-Abstände im Mittel 159.5 pm betragen gegenüber 159.0 pm in **2**, und Be–OH₂ im Mittel 165.0 gegenüber 164.8 pm in **2**. Da auch die Konformation des $\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3$ -Sechsrings in beiden Verbindungen recht ähnlich ist, haben wir für $2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ keine DFT-Rechnungen ausgeführt. Auch die Kronenethermoleküle behalten ihre Zentrosymmetrie wie in der Struktur von 18-Krone-6 [11], wobei auch die gemittelten Strukturparameter nur geringe Abweichungen voneinander aufweisen:

	$2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [diese Arbeit]	18-Krone-6 [11]
C–O	142.5 pm	142.3 pm
C–C	149.4 pm	151.2 pm
C–O–C	111.7°	112.8°

Die supramolekulare Struktur von 2·3H₂O wird ergänzt durch ein komplexes Netzwerk von O–H···O- und O–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen, an der alle funktionellen Gruppen einschließlich der eingelagerten H₂O-Moleküle beteiligt sind (siehe Tabelle 5).

4 DFT-Berechnung [(BeCl₂)₂(18-Krone-6)] (1)

Da sowohl im Schwingungsspektrum als auch nach der Kristallstrukturanalyse nur ein zentrosymmetrisches Strukturisomer der Symmetrie *C_i* gefunden wurde, stellten wir uns die Frage, warum nicht auch das zweite, *C₂*-symmetrische Isomer, bei dem die beiden BeCl₂-Einheiten an benachbarte Sauerstoffdonoren gebunden sind, gebildet wird. Die Berechnung der beiden Isomere von [(BeCl₂)₂(18-Krone-6)] (1) zeigt einheitlich eine höhere Stabilität des *C_i* symmetrischen Isomers gegenüber dem *C₂* symmetrischen (vgl. Tabelle 6). Dies führen wir auf destabilisierende sterische Einflüsse der BeCl₂ koordinierenden Chelatsysteme im *C₂*-Fall zurück.

Tabelle 6. Relative Energien / kcal·mol⁻¹ der beiden Isomere von [(BeCl₂)₂(18-Krone-6)] (1)

	<i>C_i</i>	<i>C₂</i>
RB3LYP/6-31G*// RB3LYP/6-31G* + ZPE(RB3LYP/6-31G*)	0.0	0.8
RB3LYP/6-311+G**// RB3LYP/6-31G* + ZPE(RB3LYP/6-31G*)	0.0	1.5
RMP2(full)/6-31G*// RB3LYP/6-31G* + ZPE(RB3LYP/6-31G*)	0.0	1.3

Unterstützt wird dieser Befund durch einen Vergleich der beiden berechneten (RB3LYP/6-31G*), von Nachbargruppeneffekten unbeeinflussten Strukturen (Abbildung 5). Die Be–O-Bindungslängen in beiden Isomeren sind nahezu gleich, aber mit 175 pm bzw. 173 pm für *C_i* und 176 pm bzw. 174 pm für *C₂* etwas verlängert im instabileren Isomer. Im Fall der ungestört vom Kronenether wegzeigenden Be-Cl Bindungslängen haben beide Isomere mit 196 pm und 195 pm nahezu dieselben Abstände. Ebenso geringe Abweichungen finden sich

in den O–Be–O- und Cl–Be–Cl-Winkeln. Das C_i -Isomer hat mit 89.3° und 121.1° minimal größere Winkel als das C_2 -Isomer (88.5° und 120.6°). Einen deutlicheren Unterschied messen wir bei den O–C–C–O-Diederwinkeln in den fünfgliedrigen Chelatringen. Hier zeigt sich wohl am deutlichsten, daß sich das C_2 -System stärker verdrehen muß (42.0°), um das zweite BeCl_2 -Molekül zu chelatisieren, als das stabilere Molekül der Symmetrie C_i (36.3°).

Experimenteller Teil

Vorsicht! Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2 krebserregender Arbeitsstoffe; siehe auch die Literatur in der Übersicht [1]). Es wirkt zudem auch mutagen [15]. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher die Anwendung besonderer Arbeitsbedingungen. Siehe hierzu die aktuelle Übersicht aus arbeitsmedizinischer Sicht [16].

Ein Teil der Versuche erfordert Ausschluß von Feuchtigkeit. Berylliumchlorid erhielten wir wie beschrieben [17] aus den Elementen. Acetonitril (Merck) wurde in der Aldra SORB-Qualität eingesetzt, Dichlormethan (Merck) wurde in einer Säule von Sikapent und Aluminiumoxid nachgereinigt. 18-Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan) war ein Präparat der Firma Fluka (99%ig). Die IR-Spektren wurden mit dem Bruker-Gerät IFS-88 registriert, Nujolverreibungen, Silberchlorid- und Polyethylenscheiben. Für das Raman-Spektrum stand das Gerät Labram HR 800 von Jobin Yvon zur Verfügung; He/Ne-Laseranregung 632.817 nm.

[(BeCl₂)₂(18-Krone-6)] (1). Beryllium(II)chlorid (0.15 g, 1.88 mmol) wurde in 5.0 mL Acetonitril suspendiert und mit 18-Krone-6 (0.29 g, 1.09 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde 24 h bei 20 °C gerührt, wobei eine homogene weiße Suspension der Verbindung **1** entstand. Nach Filtration und Trocknen im Vakuum erhielten wir 0.42 g mikrokristallines Pulver **1** (Ausbeute 95.5 %). Einengen des Filtrats unter vermindertem Druck bis auf 3.0 mL und Ruhigstellen bei 20 °C führte zu gutausgebildeten, farblosen, plättchenförmigen Einkristallen von Verbindung **1**, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

1
2
3
4
5
6 $[\{\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{18-Krone-6})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2·3H₂O). Eine Probe des mikrokristallinen
7
8 Kristallpulvers der Verbindung **1** wurde drei Tage unter staubfreien Bedingungen auf einem
9
10 Uhrglas feuchter Luft ausgesetzt. Hierbei entstanden reichlich nadelförmige Einkristalle, die
11
12 sich durch Auslesen separieren ließen und die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.
13
14
15
16
17

18 Quantenchemische Rechnungen

19
20
21 Die diskutierten Strukturen wurden mit B3LYP/6-31G* [18] vollständig optimiert und durch
22
23 Berechnung der Schwingungsfrequenzen als lokale Minima (NImag: 0) charakterisiert. In
24
25 früheren Arbeiten zeigte sich, daß B3LYP/6-31G* als Methode zur Berechnung von
26
27 Schwingungsspektren gut eignet ist [19]. Zum Vergleich zwischen dem berechneten und dem
28
29 experimentellen Schwingungsspektrum wurden die berechneten Frequenzen nach Scott und
30
31 Radom mit 0.914 skaliert [20]. Die relativen Energien der beiden Isomere von **1** wurden
32
33 mittels B3LYP/6-311+G** (B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31G*) und MP2(full)/6-311+G**
34
35 (MP2(full)/6-311+G**//B3LYP/6-31G*) Energierechnung überprüft, wobei die ZPE-Werte
36
37 unkorrigiert blieben. Die Gaussian 03 Program suite kam ausschließlich zum Einsatz [21].
38
39
40
41
42

43 Danksagung

44
45
46
47 Der Dank der Autoren gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Rudi van Eldik und Herrn Prof. Dr.
48
49 Tim Clark für die gewährte Unterstützung und dem Regionalen Rechenzentrum Erlangen
50
51 (RRZE) für die großzügige Bemessung von Rechenzeit.
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Literatur

- [1] Research Report: K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2703-2728.
- [2] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1681.
- [3] B. Neumüller, K. Dehnicke, R. Puchta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1473.
- [4] a) [(MgCl₂)(18-Krone-6)]: N. R. Strels'tsova, L. V. Ivakina, P. A. Storozhenko, B. M. Bulychev, V. K. Bel'skii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Russ.) (Proc. Nat. Acad. Sci. USSR)* **1986**, 291, 1373; b) [(MgCl₂)(18-Krone-6)]·2HCl: J. L. Atwood, S. G. Bott, C. M. Means, A. W. Coleman, H. Zhang, M. T. May, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 467.
- [5] J. L. Atwood, H. Elgamal, G. H. Robinson, S. G. Bott, J. A. Weeks, W. E. Hunter, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1984**, 2, 367.
- [6] P. G. Jones, O. Hiemisch, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 852.
- [7] a) F. Weller, H. Borgholte, H. Stenger, S. Vogler, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1524; b) R. L. Garrell, J. C. Smyth, F. R. Fronczek, R. D. Gandour, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, 6, 73; c) R. D. Rogers, P. D. Richards, E. J. Voss, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, 6, 65.
- [8] H. Schmidbaur, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 223.
- [9] R. Puchta, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, xxx.
- [10] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart – New York, 2. Aufl. 1984.
- [11] E. Maverick, P. Seiler, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 615.
- [12] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2262.
- [13] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925.
- [14] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997; b) G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.
- [15] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart 1995.

- [16] B. Schaller, K. H. Schaller, H. Drexler, in *Handbuch der Arbeitsmedizin*, S. Letzel, D. Nowak, Hrsg., ecomed-Verlag, Landsberg - München - Zürich, 7. Ergänzungslieferung 5/2008, Beryllium.
- [17] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2195.
- [18] 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.
- [19] a) C. Dosche, M. U. Kumke, F. Ariese, A. N. Bader, C. Gooijer, P. I. Dosa, S. Han, O. Š. Miljanić, K. P. C. Vollhardt, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4563 – 4569; b) C. Dosche, M. U. Kumke, H.-G. Löhmansröben, F. Ariese, A. N. Bader, C. Gooijer, O. Š. Miljanić, M. Iwamoto, K. P. C. Vollhardt, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 5476 - 5483.
- [20] A.P. Scott, L. Radom. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502.
- [21] 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**.

Tabelle 1. Schwingungsspektrum von $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$ im Vergleich mit dem von 18-Krone-6 (ohne CH-Valenzschwingungen). Berechnete Daten kursiv in Klammern.

$[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$				18-Krone-6		Zuordnungen
Raman/ cm^{-1}		IR/ cm^{-1}		Raman/ cm^{-1}	IR/ cm^{-1}	
Exp.	Ber.	Exp.	Ber.			
				1491 w	1491 m	
1485 m	(1487)			1488 w		
				1476 w		
1465 vw	(1468)					
1455 m	(1451)	1457 m	(1451)	1453 w	1456 st	
				1444 m		
1426 vw	(1419)					
				1411 vw	1411 w	
				1386 vw		δCH_2
				1373 w	1376 st	
1300 w	(1274)	1298 m	(1278)	1295 m	1297 st	
1287 w	(1271)					
				1278 m		
		1261 w	(1265)	1258 vst	1260 m	
1244 m	(1247), (1248)					
					1239 w	
		1232 w	(1226)	1235 w		
				1215 vw		
1167 vw	(1153)					
				1157 m		
1146 vw	(1138)	1144 m	(1139)			
				1136 vst	1132 vst	
1124 vw	(1121)					ωCH_2 , $\nu\text{C-C}$

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
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

		1113 w	(1109), (1115)	1110 vw	1107 vst	
1085 w	(1084)			1089 m		
		1068 m	(1083)			
1063 vw				1061 vw	1058 w	
		1047 m	(1055)	1045 vst		
					1042 m	
1028 vw	(1040)					
1018 vw	(1016)					
		995 w	(1011)			τCH_2 , $\nu\text{C-O}$
		986 vst			990 st	
					944 st	
934 w	(931)	932 st	(925)	936 vw		
920 w	(902)	918 w	(908)			
				890 vst	887 w	
		867 m	(896)	863 st	859 st	
857 vst,	(850)					
838 st						ρCH_2
				833 vw	828 m	
				821 w		
		802 w	(807)			
Schwingungen unter Beteiligung der Berylliumatome. Rasse A_g jeweils Gleichtaktschwin- gungen (in-phase), Rasse A_u jeweils Gegentaktschwingungen (out-of-phase)						
795 w	(806)					$\nu_{\text{as}}\text{BeO}_2, A_g$
		681 st	(710)			$\nu_{\text{as}}\text{BeO}_2, A_u$
		652 st	(631)			$\nu_{\text{s}}\text{BeO}_2, A_u$
615 w		614 w				
				578 w		
		570 m	(586)		569 m	$\nu_{\text{as}}\text{BeCl}_2, A_u$, δCCO
561 st	(585)					$\nu_{\text{s}}\text{BeO}_2, A_g$

					537 m	δ Gerüst
		531 m	(543)			$\nu_{\text{as}}\text{BeCl}_2, A_u$
				522 m		δ Gerüst
506 m	(512)	505 m	(472)			$\nu_{\text{s}}\text{BeCl}_2, A_g, A_u$
	(469)				463 w	
				450 w		
429 st						111, A_g + 303, A_g
				414 st		δ Gerüst
		405 st				127, A_g + 260 A_u
		355 vw,	(374)	350 w	352 w	δ Gerüst
		br				
347 m	(373)					$\delta\text{BeO}_2, A_g$
				320 m		δCOC
		315 w	(339)			$\omega\text{BeO}_2, A_u$
					307 w	
303 vst	(301)					$\tau\text{BeO}_2, A_g$
276 w	(280)	279 w	(296)			$\rho\text{BeO}_2, A_g, A_u$
				269 vst		δ Gerüst
		260 m	(277)			$\delta\text{BeCl}_2, A_u$
229 w	(223)					$\delta\text{BeCl}_2, A_g$
				218 m		δ Gerüst
				187 vw		
		180 sh	(181)			$\omega\text{BeCl}_2, A_u$
		166 vst				123, A_g + Gitter- schwingung, A_u
161 st	(164)					$\tau\text{BeCl}_2, A_g$
141 w	(147)			145 vw		δ Gerüst
127 m	(130)					$\rho\text{BeCl}_2, A_g$
		123 st	(122)	120 m		$\rho\text{BeCl}_2, A_u$
111 vst	(112)					Gitter- schwingungen
92 w	(93)					

Tabelle 2. Kristallographische Daten von [(BeCl₂)₂(18-Krone-6)] (**1**) und
[{Be₃(μ-OH)₃(H₂O)₆}(18-Krone-6)]Cl₃·3H₂O (**2**·3H₂O)

	1	2 ·3H ₂ O
Instrument	IPDS II (Stoe)	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α	Mo-K _α
Summenformel	C ₁₂ H ₂₄ Be ₂ Cl ₄ O ₆	C ₁₂ H ₄₅ Be ₃ Cl ₃ O ₁₈
Formelgewicht/g·mol ⁻¹	424.13	610.86
Kristallabmessungen/mm	0.16 × 0.16 × 0.11	0.21 × 0.08 × 0.03
a/pm	747.5(1)	1046.04(9)
b/pm	1373.9(1)	1236.12(11)
c/pm	889.1(1)	1275.72(13)
α/°	90	80.233(8)
β/°	94.84	66.439(7)
γ/°	90	80.053(7)
Zellvolumen/pm ³	920.1(2)·10 ⁶	1480.0(2)·10 ⁶
Z	2	2
d _{rönt} /g·cm ⁻³	1.531	1.371
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Absorptionskorrektur	numerisch	semiempirisch
μ/cm ⁻¹	6.67	3.78
Meßtemperatur/K	100(2)	100(2)
2θ _{max} /°	51.76	52.00
hkl-Werte	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 11	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15
gemessene Reflexe	11735	11465
unabhängige Reflexe	1786	5756
R _{int}	0.0553	0.0762

Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1308	3616
Parameter	157	361
Strukturlösung	direkte Methoden (SHELXS-97 [14a])	
Verfeinerung gegen F^2	SHELXL-97 [14b]	
H-Atome	frei verfeinert	reitend
R_1	0.0233	0.0476
wR_2 (alle Daten)	0.0374	0.0954
max. Restelektronendichte/ 10^{-6}e/pm^3	0.192	0.323

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
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 3. Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in
[(BeCl₂)₂(18-Krone-6)] (1)

Be(1)–Cl(1)	196.9(2)	C(1)–O(1)	146.0(2)	
Be(1)–Cl(2)	196.8(2)	C(2)–O(1)	145.1(2)	
Be(1)–O(1)	168.7(2)	C(3)–O(2)	145.6(2)	
Be(1)–O(2)	168.3(2)	C(4)–O(2)	145.7(2)	
C(1)–C(6')	149.7(2)	C(5)–O(3)	142.0(2)	
C(2)–C(3)	149.9(2)	C(6)–O(3)	141.9(2)	
C(4)–C(5)	150.0(2)			
Cl(1)–Be(1)–Cl(2)	114.3(1)	Be(1)–O(1)–C(1)	120.8(1)	
Cl(1)–Be(1)–O(1)	110.3(1)	Be(1)–O(1)–C(2)	109.2(1)	
Cl(1)–Be(1)–O(2)	111.7(1)	Be(1)–O(2)–C(3)	111.2(1)	
Cl(2)–Be(1)–O(1)	112.5(1)	Be(1)–O(2)–C(4)	129.9(1)	
Cl(2)–Be(1)–O(2)	113.7(1)	C(1)–O(1)–C(2)	114.7(1)	
O(1)–Be(1)–O(2)	92.4(1)	C(3)–O(2)–C(4)	115.9(1)	
O(1)–C(1)–C(6')	111.2(1)	C(5)–O(3)–C(6)	114.3(1)	
O(1)–C(2)–C(3)	103.1(1)	O(2)–C(4)–C(5)	112.9(1)	
O(2)–C(3)–C(2)	104(1)	O(3)–C(5)–C(4)	108.2(1)	
		O(3)–C(6)–C(1')	108.2(1)	
Wasserstoffbrückenbindungen				
	X–H/pm	H⋯Y/pm	X⋯Y/pm	X–H⋯Y/°
C(1)–H(11)⋯O(3b)	98(2)	234(2)	330.9(2)	169(1)
C(3)–H(31)⋯Cl(1c)	97(2)	275(2)	361.3(2)	148(1)
C(3)–H(32)⋯O(3)	98(2)	236(2)	290.9(2)	115(1)

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in
 $[\{\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6\}(18\text{-Krone-6})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Abstände Be–OH		Abstände Be–OH ₂	
Be(1)–O(1)	159.0(4)	Be(1)–O(4)	166.6(4)
Be(1)–O(3)	158.0(4)	Be(1)–O(5)	164.5(4)
Be(2)–O(1)	159.9(4)	Be(2)–O(6)	165.5(4)
Be(2)–O(2)	159.0(4)	Be(2)–O(7)	164.1(4)
Be(3)–O(2)	158.7(4)	Be(3)–O(8)	162.8(4)
Be(3)–O(3)	159.4(4)	Be(3)–O(9)	165.0(4)
Bindungswinkel Be ₃ O ₃ -Ring			
O(1)–Be(1)–O(3)	106.5(2)	Be(1)–O(1)–Be(2)	126.6(2)
O(1)–Be(2)–O(2)	110.1(2)	Be(2)–O(2)–Be(3)	122.8(2)
O(2)–Be(3)–O(3)	110.1(2)	Be(1)–O(3)–Be(3)	125.3(2)
Bindungswinkel HO–Be–OH ₂			
O(1)–Be(1)–O(4)	112.0(2)	O(1)–Be(2)–O(6)	110.1(2)
O(1)–Be(1)–O(5)	108.8(2)	O(1)–Be(2)–O(7)	111.6(2)
O(3)–Be(1)–O(4)	110.1(2)	O(2)–Be(2)–O(6)	111.0(2)
O(3)–Be(1)–O(5)	116.0(2)	O(2)–Be(2)–O(7)	112.3(2)
O(2)–Be(3)–O(8)	112.9(2)	O(3)–Be(3)–O(8)	111.1(2)
O(2)–Be(3)–O(9)	109.7(2)	O(3)–Be(3)–O(9)	109.6(2)
Bindungswinkel H ₂ O–Be–OH ₂			
O(4)–Be(1)–O(5)	103.5(2)	O(8)–Be(3)–O(9)	103.2(2)
O(6)–Be(2)–O(7)	101.5(2)		
Abstände C–O und C–C in 18-Krone-6			
C(11)–O(11)	141.7(3)	C(21)–O(21)	143.1(3)
C(12)–O(11)	142.8(3)	C(22)–O(21)	142.5(3)
C(13)–O(12)	142.6(3)	C(23)–O(22)	143.1(3)
C(14)–O(12)	142.1(3)	C(24)–O(22)	142.5(3)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
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

C(15)–O(13)	142.6(3)	C(25)–O(23)	142.1(3)
C(16)–O(13)	142.6(4)	C(26)–O(23)	142.7(3)
C(11) ^a –C(16)	149.3(5)	C(21) ^b –C(26)	149.3(4)
C(12)–C(13)	148.9(4)	C(22)–C(23)	149.5(4)
C(14)–C(15)	149.4(5)	C(24)–C(25)	150.3(4)
Bindungswinkel C–O–C			
C(11)–O(11)–C(12)	111.6(2)	C(21)–O(21)–C(22)	112.5(2)
C(13)–O(12)–C(14)	111.8(2)	C(23)–O(22)–C(24)	110.2(2)
C(15)–O(13)–C(16)	111.2(2)	C(25)–O(23)–C(26)	112.7(2)
Symmetrie-Transformationen: ^a 2-x,-y,1-z ; ^b 2-x,1-y,-z			

Tabelle 5. H-Brückenbindungen in 2·3H₂O [pm und °].

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
O(1)-H(1)···O(12)	79.9(5)	204.4(7)	283.8(3)	172(3)
O(2)-H(2)···Cl(2) ^c	79.9(5)	247.7(10)	325.4(2)	164(3)
O(3)-H(3)···O(23)	79.7(5)	201.4(8)	280.0(3)	169(3)
O(4)-H(4B)···Cl(3)	85	223	307.4(2)	169.2
O(4)-H(4A)···Cl(3) ^d	85	223	304.2(2)	161.2
O(5)-H(5A)···Cl(1)	85	215	299.8(2)	179.5
O(5)-H(5B)···Cl(2)	85	231	310.7(2)	157.2
O(6)-H(6A)···O(30) ^e	85	186	270.3(3)	172.8
O(6)-H(6B)···Cl(1)	85	219	302.9(2)	169.9
O(7)-H(7A)···O(13) ^a	85	196	280.7(2)	176.6
O(7)-H(7B)···O(11) ^a	85	184	268.5(3)	178.0
O(8)-H(8A)···O(22) ^b	85	193	277.5(2)	174.8
O(8)-H(8B)···O(21)	85	186	270.4(2)	174.5
O(9)-H(9A)···Cl(3)	85	218	302.8(2)	172.6
O(9)-H(9B)···O(40) ^c	85	182	265.2(3)	164.2
O(30)-H(30A)···Cl(1)	84	240	306.8(2)	136.3
O(30)-H(30B)···O(50) ^f	85	195	278.9(3)	167.6
O(40)-H(40B)···Cl(2)	85	225	309.5(2)	172.5
O(40)-H(40A)···Cl(3) ^d	85	233	316.0(2)	165.2
O(50)-H(50A)···Cl(2)	85	234	317.8(2)	168.8
O(50)-H(50B)···O(30)	85	208	293.3(3)	174.4

Symmetrie-Transformationen: ^a -x+2,-y,-z+1 ; ^b -x+2,-y+1,-z ; ^c x+1,y,z ; ^d -x+1,-y+1,-z+1 ;

^e -x+2,-y,-z ; ^f -x+1,-y,-z

Legenden

Abbildung 1. Zentrosymmetrische Molekülstruktur von $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$ (**1**) im Kristall mit Atombezeichnungen. Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K

Abbildung 2. Packungsverhältnisse in der Struktur von $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$ (**1**). H-Atome nicht gezeichnet. Große graue Kugeln: Cl, kleine helle: C, kleine graue: O, kleine schwarze: Be Blick aus Richtung der a -Achse.

Abbildung 3. Ausschnitt aus der Struktur von **2** mit Atombezeichnungen. Beide 18-Krone-6-Moleküle auf Symmetriezentren, wodurch eine Kette aus abwechselnd Kationen und 18-Krone-6 – Molekülen gebildet wird. H-Brückenbindungen innerhalb der Kette gestrichelt, Auslenkungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrie-Transformationen: ^a $2-x, 1-y, -z$; ^b $2-x, -y, 1-z$.

Abbildung 4. Packung der Ketten in der Struktur von **2** in der Art einer hexagonalen Stabpackung. Blick aus der Ketten-Richtung $[01\bar{1}]$. Große helle Kugeln: Cl, kleine helle: C, kleine graue: O, kleine schwarze: Be.

Abbildung 5. Berechnete Struktur (B3LYP/6-31G*) des C_i -symmetrischen Iosmers von $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$ (**1**).