



**HAL**  
open science

## Direktsynthese und Kristallstruktur von [BeBr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]

Kurt Dehnicke, Bernhard Neumüller

► **To cite this version:**

Kurt Dehnicke, Bernhard Neumüller. Direktsynthese und Kristallstruktur von [BeBr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]. 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.


**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<sup>[a]</sup> und Kurt Dehnicke<sup>\*[a]</sup>**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

<sup>[a]</sup> Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

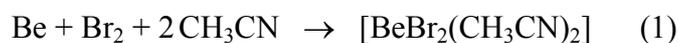
Hans-Meerwein-Straße

35032 Marburg, Germany

1  
2  
3  
4 Berylliumhalogenide  $\text{BeX}_2$  voraus. Man erhält sie zweckmäßig aus den Elementen bei  
5  
6 Temperaturen oberhalb von  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Über ein verbessertes Eintopfverfahren zur Herstellung  
7  
8 von  $[\text{BeBr}_2(\text{SMe}_2)_2]$  wurde unlängst berichtet [5], jedoch wurde auch hier zunächst  $\text{BeBr}_2$  in  
9  
10 einem ersten Schritt synthetisiert. Nach unseren Erfahrungen der bereits bei Raumtemperatur  
11  
12 verlaufenden Umsetzungen von Berylliumpulver mit Iod in Gegenwart von Solvatmolekülen  
13  
14 D (D = Pyridin, *N*-Methylimidazol, Di-isopropylcarbodiimid, Tetramethylharnstoff), die zu  
15  
16 Verbindungen mit den Dikationen  $[\text{Be}(\text{D})_4]^{2+}$  und Iodid- oder Polyiodid als Gegenionen  
17  
18 führen [6], haben wir nach demselben Muster den Molekülkomplex  $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$   
19  
20 herstellen können. Wir berichten hierüber im folgenden.  
21  
22  
23

### 24 *Ergebnisse*

25  
26  
27 Eine Suspension von Berylliumpulver in trockenem Acetonitril reagiert beim  
28  
29 Zutropfen der äquivalenten Menge Brom spontan exotherm gemäß Gleichung (1) unter  
30  
31 Bildung von Berylliumdibromid-di-Acetonitril:  
32  
33



35  
36  
37  
38 **1**  
39  
40  
41

42 Bei Anwendung von überschüssigem Acetonitril entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich das  
43  
44 Rohprodukt **1** nach dem Evakuieren in vollständiger Ausbeute als gelber Kristallbrei  
45  
46 abscheidet. Umkristallisation aus gesättigter Lösung in Acetonitril durch langsames  
47  
48 Verdampfen des Lösungsmittels führt zu farblosen Einkristallen, die wir kristallographisch  
49  
50 charakterisiert haben (siehe unten).  
51

52 Es sei bemerkt, daß Reaktion (1) bei Anwendung eines Überschusses an Brom oder  
53  
54 durch eine zu hohe Reaktionstemperatur von der Nebenreaktion der bekannten cyclo-  
55  
56 Trimerisierung von Acetonitril [7] unter Bildung von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin begleitet  
57  
58 werden kann. Hierzu ist bereits die im Vergleich zu Verbindung **1** schwächere Lewis-Säure  
59  
60  $\text{LiCl}$  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''

1  
2  
3  
4 zu erwarten, die nach den Auswahlregeln sämtlich IR-aktiv sind [12]. In Tabelle 2 sind die  
5 Bandenmaxima im Bereich von 100 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  enthalten, deren Anzahl nicht annähernd  
6 dieser Erwartung entspricht, wobei zudem einige sehr schwache Banden als Ober- oder  
7 Kombinationsschwingungen zu beschreiben sind. Dies hängt damit zusammen, daß die  
8 inneren Schwingungen der Acetonitrilliganden wegen ihrer nahezu orthogonalen Anordnung  
9 zueinander mit einem N–Be–N-Bindungswinkel von  $102.1(3)^\circ$  nicht nennenswert  
10 miteinander koppeln können. Somit ist die Anzahl dieser Schwingungsmoden reduziert. Es ist  
11 daher sinnvoll, das Erwartungsspektrum der Verbindung **1** in zwei Fragmente zu gliedern,  
12 nämlich in  $\text{N}_2\text{BeBr}_2$  mit Symmetrie  $C_s$  und in eine Einheit  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit  $C_{3v}$ -Symmetrie.  
13 Tatsächlich entspricht dieses Modell sehr gut dem experimentellen Befund (Tabelle 2) mit  $N_i$   
14 =  $6A' + 3A''$  für  $\text{N}_2\text{BeBr}_2$  und  $N_i = 4A_1 + 4E$  für  $\text{CH}_3\text{CN}$ , mithin insgesamt 17 IR-aktive  
15 Grundschnwingungen.  
16  
17

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

## 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.

**[BeBr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] (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*, 3<sup>rd</sup> 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 $\alpha$ , Summenformel C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>BeBr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Formelgewicht/g·mol<sup>-1</sup> 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)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, d<sub>röntg.</sub> 2.036 g·cm<sup>-3</sup>, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, Absorptionskorrektur numerisch,  $\mu$  = 98.19 cm<sup>-1</sup>, Meßtemperatur 100(2) K, 2 $\theta$ <sub>max</sub> 52.40°, hkl-Werte -15 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ -12, -7 ≤ l ≤ 8, gemessene Reflexe 2891, unabhängige Reflexe 903, R<sub>int</sub> = 0.0784, Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4 $\sigma$ (F<sub>o</sub>) 774, Parameter 48. Strukturlösung: direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung gegen F<sup>2</sup>: SHELXL-97, H-Atomlagen: berechnete Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter, R<sub>1</sub> = 0.0217, wR<sub>2</sub> (alle Daten) 0.0477, maximale Restelektronendichte 0.552·10<sup>-6</sup> epm<sup>-3</sup>.
- [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 [BeBr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]

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)

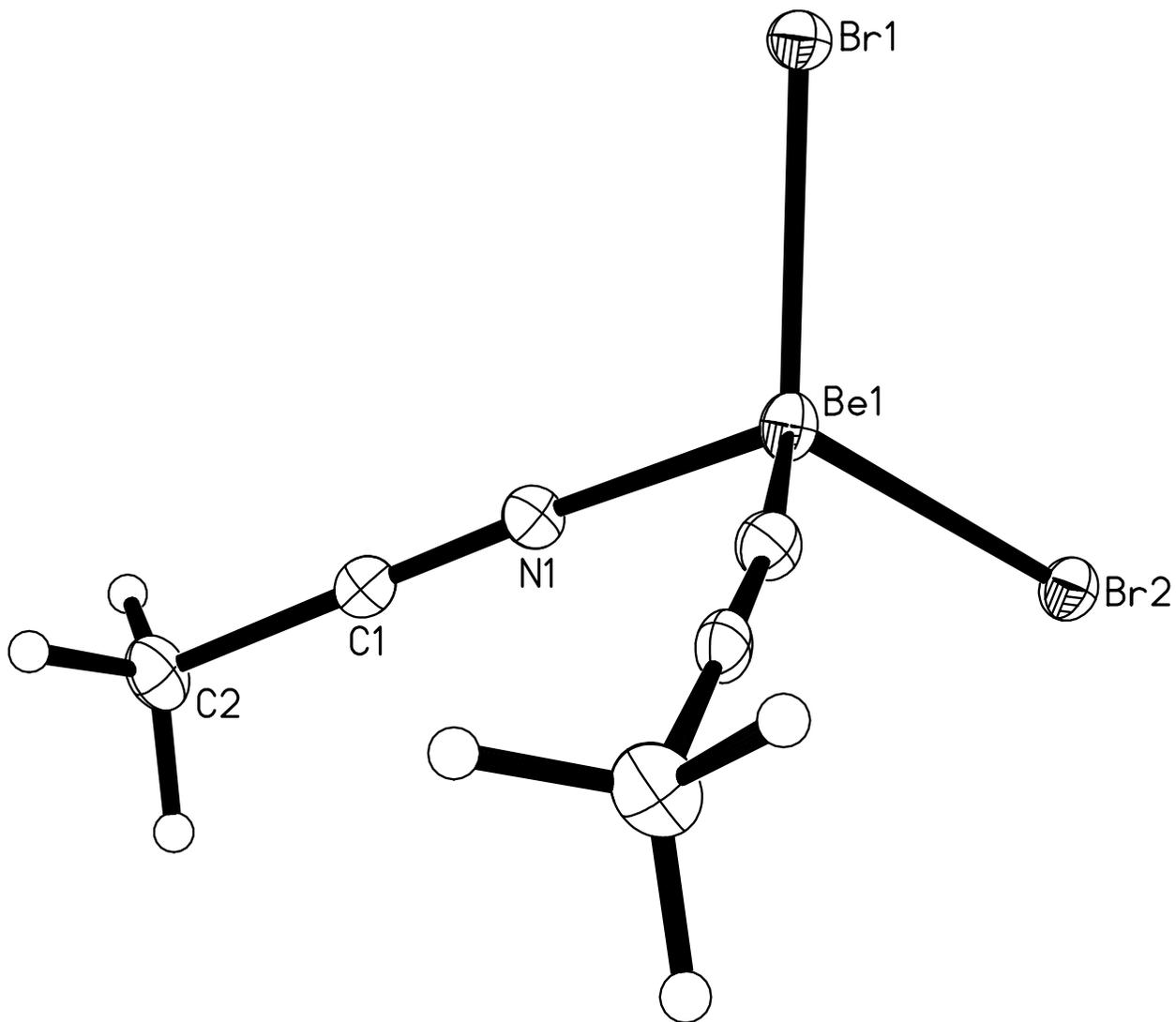
**Tabelle 2** IR-Spektrum von  $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (1)

$\text{cm}^{-1}$	Intensität	Zuordnung
2936	sh	$\nu_s\text{CH}_3$
2921	m	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2333	m	$\nu\text{CN}$
2303	m	
2259	vw	
1475	m	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1308	w	$\delta_s\text{CH}_3$
1233	vw	
1151	m	$\rho\text{CH}_3$
1021	m	$\nu\text{CC}$
962	st	$\nu_{\text{as}}\text{BeN}_2$
923	w	$\nu_s\text{BeN}_2$
878	vw	
772	vw	
746	st	$\delta\text{CCN}$
582	vst	$\nu_{\text{as}}\text{BeBr}_2$
445	w	$\nu_s\text{BeBr}_2$
379	w	$\delta\text{BeN}_2$
352	w	
329	vst	$\rho\text{BeN}_2$
255	vst	$\omega\text{BeN}_2$
205	w	$\tau\text{N}_2\text{BeBr}_2$
180	vst	$\delta\text{BeBr}_2$

\*) Fermi-Resonanz

1  
2  
3  
4 **Legende:**  
5  
6

7 **Abbildung 1.** Molekülstruktur von  $[\text{BeBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**1**). Ellipsoide der thermischen  
8  
9 Schwingung mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K.  
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



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