



HAL
open science

**[BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂] - ein Donor-Akzeptorkomplex
des Berylliums mit dem
Bis(diphenylphosphino)methan-Liganden**

Kurt Dehnicke, Gernot Frenking, Nicole Holzmann, Bernhard Neumüller

► **To cite this version:**

Kurt Dehnicke, Gernot Frenking, Nicole Holzmann, Bernhard Neumüller. [BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂] - ein Donor-Akzeptorkomplex des Berylliums mit dem Bis(diphenylphosphino)methan-Liganden. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636 (9-10), pp.1772. 10.1002/zaac.201000172 . hal-00599872

HAL Id: hal-00599872

<https://hal.science/hal-00599872>

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.

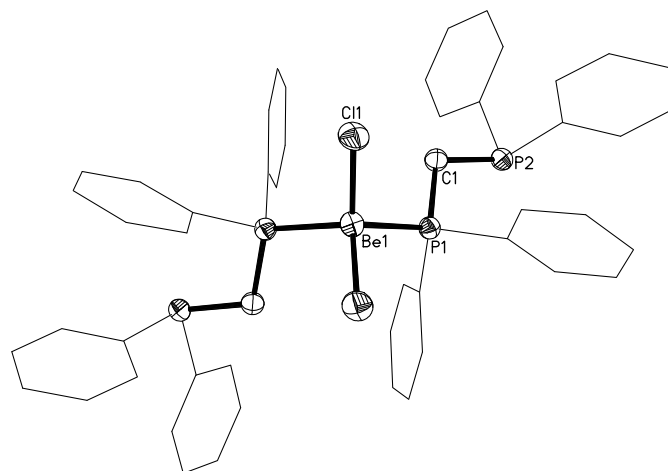
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



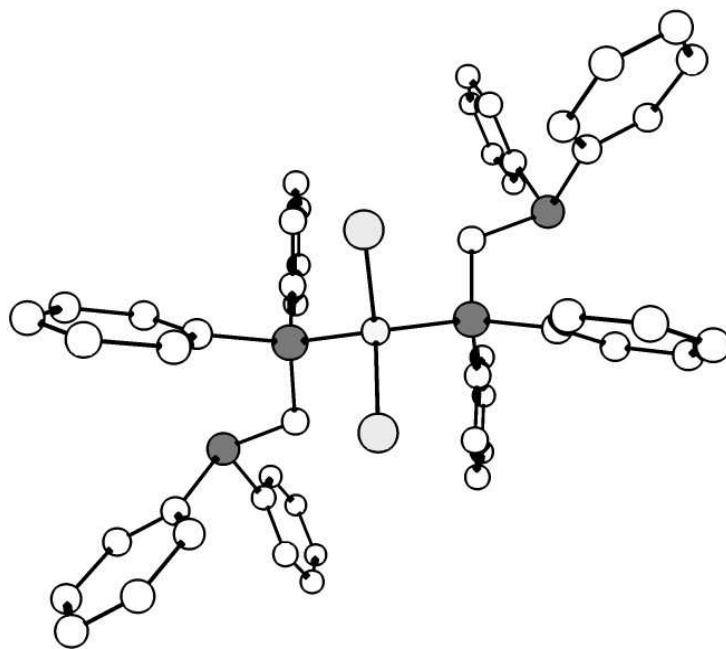
**[BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂] - ein Donor-Akzeptorkomplex des
 Berylliums mit dem Bis(diphenylphosphino)methan-
 Liganden**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000172.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	30-Apr-2010
Complete List of Authors:	Dehnicke, Kurt; Universitaet Marburg, Chemistry Frenking, Gernot; Universitaet Marburg, Chemistry Holzmann, Nicole; Universitaet Marburg, Chemistry Neumüller, Bernhard; Universitaet Marburg, Chemistry
Keywords:	Beryllium, Bis(diphenylphosphino)methane, Donor-acceptor complex, X-ray diffraction, IR spectra, DFT calucations

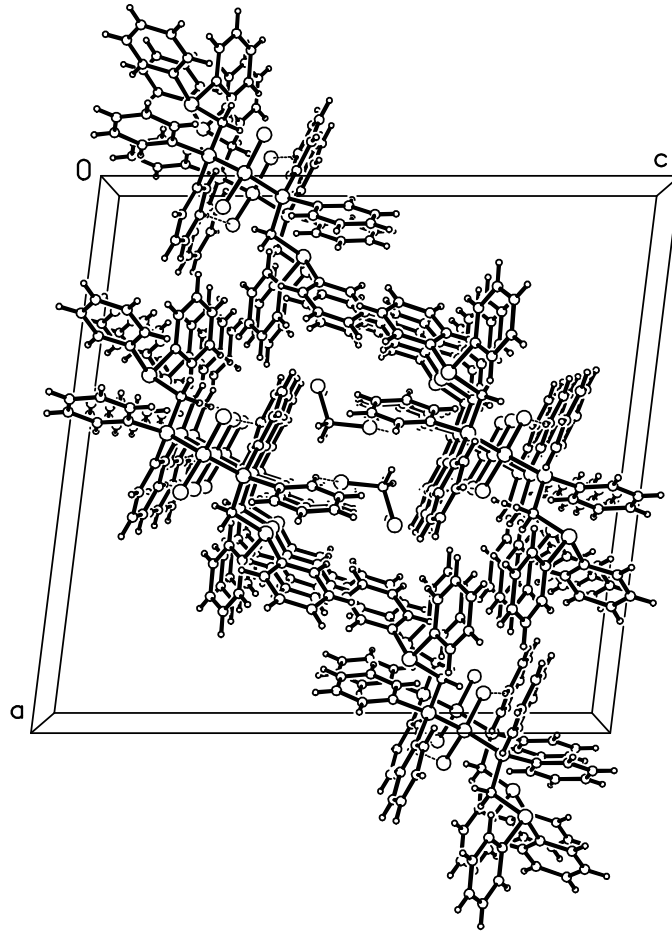




(a)



(b)



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10 **[BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂] – ein Donor-Akzeptorkomplex des Berylliums mit dem**
11 **Bis(diphenylphosphino)methan-Liganden**

12
13
14
15
16 **[BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂] – a Donor-Acceptor Complex of Beryllium with the Ligand**
17 **Bis(diphenylphosphino)methane**

18
19
20
21
22 Gernot Frenking^{*[a]}, Nicole Holzmann^[a], Bernhard Neumüller^[a] und Kurt Dehnicke^{*[a]}
23
24

25
26 *Professor Bernd Harbrecht zum 60. Geburtstag gewidmet*
27
28

29
30 **Keywords:** Beryllium; Bis(diphenylphosphino)methane; Donor-acceptor complex; X-ray
31
32 diffraction; IR spectra; DFT calculations
33
34

35
36
37
38
39 **Abstract.** The donor-acceptor complex [BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂] (**1**·2CH₂Cl₂) was prepared
40
41 from beryllium-dichloride and bis(diphenylphosphino)methane in dichloromethane
42
43 suspension to give colourless single crystals, which were characterized by X-ray diffraction,
44
45 IR spectra, and DFT calculations. Compound **1**·2CH₂Cl₂ crystallizes monoclinically in the
46
47 space group *C2/c* with four formula units per unit cell. Lattice dimensions at 193(2) K: a =
48
49 2339.5(2), b = 916.7(1), c = 2415.4(2) pm, β = 97.15(1)°, R₁ = 0.0386. The structure of **1**
50
51 consists of distorted tetrahedral molecules with site symmetry *C*₂ and bond lengths Be–Cl of
52
53

54
55 * Prof. Dr. G. Frenking
56 Fax: +49-6421-2825566
57 E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

58 * Prof. Dr. K. Dehnicke
59 Fax: +49-6421-2825653
60 E-Mail: dehnicke@chemie.uni-marburg.de

^[a] Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße
35032 Marburg, Germany

1
2
3
4 196.8(2) pm and Be–P of 220.6(3) pm. Quantum chemical calculations at the RI-BP86/SV(P)
5
6 level give a structure of **1** which is in very good agreement with the experimental one. The
7
8 calculations predict that the bond dissociation energies of the first and second Ph₂PCH₂PPh₂
9
10 ligand from **1** are D_e = 16.8 kcal/mol and 24.3 kcal/mol, respectively.
11
12

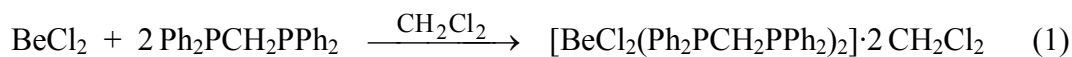
16 **1 Einleitung**

17
18
19 Eine Bilanz der Kenntnis von Donor-Akzeptorkomplexen der Berylliumhalogenide
20 vom Typ [BeX₂(L)₂] mit L = monofunktionellen Donormolekülen mit Stickstoff- oder
21 Sauerstoffatomen als Donoratomen weist eine ansehnliche Anzahl auch kristallographisch gut
22 belegter Beispiele auf [1, 2]. Dagegen sind mit den Ligandmolekülen L und dem Donoratom
23 Schwefel bisher nur der Molekülkomplex [BeBr₂(SMe₂)₂] [3] beschrieben, während
24 Komplexe mit dem Donoratom Phosphor (Phosphanliganden) unseres Wissens unbekannt
25 sind. Wir beschreiben hier ein erstes Beispiel anhand des Komplexes [BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂].
26
27
28
29
30
31
32

33
34 Andererseits sind Berylliumverbindungen mit phosphidischen Komponenten wie
35 Be₃P₂ [4] mit Be–P-Abständen von 211 pm, (η⁵-Pentamethyl-cyclopentadienyl)-di-t-
36 butylphosphido-Beryllium, [(t-Bu)₂P–Be–Cp*] [5] mit nahezu gestreckter Achse P–Be–Cp*
37 (centroid) und einem Be–P-Abstand von 208.3(6) pm sowie der Chelatkomplex
38 Bis(bis(Dimethylphosphanyl)(trimethylsilyl)methanid)-Beryllium, [Be{Me₃SiC(PMe₂)₂}₂]
39 [6], mit Be–P-Abständen von im Mittel 213.6 pm zum Teil bereits seit längerer Zeit
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
wohlbekannt.

50 **2 Ergebnisse**

51
52
53 Eine Suspension von Berylliumchlorid in Dichlormethan reagiert mit
54
55
56
57
58
59
60
Diphenylphosphinmethan unabhängig von dem angewandten stöchiometrischen Verhältnis
der Reaktanden gemäß Gleichung (1) unter Bildung des Donor-Akzeptorkomplexes
Bis(diphenylphosphino)methan-Berylliumdichlorid (**1**·2CH₂Cl₂).



1

Bei Anwendung des Eduktverhältnisses von Gleichung (1) entsteht bereits nach kurzer Zeit ohne erkennbare Wärmeentwicklung eine klare Lösung, aus der nach Einengen, Überschichten mit *n*-Pentan und Schockgefrieren mittels flüssigem Stickstoffs beim Auftauen farblose Einkristalle von **1**·2CH₂Cl₂ als große Prismen kristallisieren. Im Vakuum wird das eingelagerte Dichlormethan im Einklang mit den nur sehr schwachen intermolekularen C–Cl···H-Wasserstoffbrückenkontakten (siehe unten) rasch und vollständig abgegeben.

Das IR-Spektrum der Verbindung **1** wird im wesentlichen von den Banden des nichtkoordinierten Ligandenmoleküls dominiert, die zugleich im Spektrum von **1** nur wenig Änderungen erfahren. Eine Ausnahme beobachten wir bei den beiden P–CH₂–P-Valenzschwingungen, die durch die Koordination im Spektrum von **1** deutlich kurzweilig von 511 und 501 cm⁻¹ nach 642 und 582 cm⁻¹ verschoben werden und in ihren Frequenzlagen kräftig auseinander rücken. Die Ursache hierfür ist die Aufweitung des P–C–P-Bindungswinkels von 106.2(3)° im Ph₂PCH₂PPh₂-Molekül [7] nach 115.6(1)° in Verbindung **1**, die mit einer Zunahme der Schwingungskopplung verbunden ist [8]. Während die Be–P-Valenzschwingungen aufgrund der langen Be–P-Abstände unterhalb von 400 cm⁻¹ des von uns registrierten Frequenzbereichs zu erwarten sind, lassen sich die BeCl₂-Valenzschwingungen mit antisymmetrischem und symmetrischem Charakter bei 734 und 707 cm⁻¹ identifizieren. Dies passt gut zu den vergleichsweise [1, 2] kurzen Be–Cl-Abständen von 196.8(2) pm, wie sie beispielsweise in den Komplexen [BeCl₂(15-Krone-5)] [9] und [BeCl(12-Krone-4)]⁺[SbCl₄]⁻ [10] angetroffen werden, die zu Verbindung **1** ähnlichen Be–Cl-Valenzschwingungen führen. Zum vollständigen IR-Spektrum von **1** siehe experimentellen Teil.

3 Kristallstrukturanalyse von [BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂]·2CH₂Cl₂ (**1**·2CH₂Cl₂)

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen. In Tabelle 2 sind die Bindungsparameter zusammengestellt und zum

1
2
3
4 Vergleich den bei 233 K erhaltenen Daten des Bis(diphenylphosphino)methans [7]
5
6 gegenübergestellt. Die Kristallstruktur des Ligandmoleküls $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ wurde später noch
7
8 bei 153 K [11] und bei 293 K [12] ermittelt. Die kristallographischen Daten (ohne
9
10 Strukturfaktoren) von Verbindung **1** wurden als „supplementary publication no. CCDC-
11
12 77249“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können
13
14 kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-
15
16 mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.
17

18
19 Verbindung **1**·2 CH_2Cl_2 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier
20
21 Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 1a ist die die Molekülstruktur von **1**
22
23 wiedergegeben. Das Berylliumatom besetzt die zweizählige Symmetrieachse, so daß nur je
24
25 ein Be–Cl- und Be–P-Abstand resultiert. Die Be–P-Donor-Akzeptorbindungen sind mit
26
27 Abständen von 220.6(3) pm naturgemäß deutlich länger als die vom Phosphido(1–)-Typ
28
29 $[(t\text{-Bu})_2\text{P–Be–Cp}^*]$ [5] mit 208.3(6) pm und $[\text{Be}\{\text{Me}_3\text{SiC}(\text{PMe}_2)_2\}_2]$ [6] mit im Mittel 213.6
30
31 pm. Den langen Be–P-Bindungen in **1** stehen kurze Be–Cl-Bindungen von 196.8(2) pm
32
33 Länge gegenüber, die deutlich kürzer sind als in Komplexen $[\text{BeCl}_2(\text{L})_2]$ mit *N*-Donoratomen
34
35 der Liganden L [1, 2], jedoch entsprechen sie etwa den Be–Cl-Abständen in $[\text{BeCl}_2(15\text{-}$
36
37 $\text{Krone-5})]$ (197.8(2), 195.8(2) pm [9]) oder in $[\text{BeCl}(12\text{-Krone-4})]^+[\text{SbCl}_4]^-$ (198.5(7) und
38
39 197.4(9) pm [10]). Die relativ schwachen Be–P-Bindungen in **1** spiegeln sich in den nur
40
41 marginal veränderten P–C-Bindungslängen des Phosphinliganden gegenüber den
42
43 entsprechenden P–C-Abständen im freien Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ wider (siehe Tabelle 2).
44
45 Etwas größer sind die Veränderungen der C–P(1)–C-Bindungswinkel durch die Koordination
46
47 am Berylliumatom um +4.8°, während die C–P(2)–C-Bindungswinkel mit einer Zunahme
48
49 von nur +0.8° praktisch unverändert bleiben (jeweils Mittelwerte). Eine Ausnahme macht die
50
51 kräftige Aufweitung des P(1)–C(1)–P(2)-Bindungswinkels von 106.2(3)° im freien Liganden
52
53 nach 115.6(1)° in Verbindung **1**, die im wesentlichen durch die sterischen Verhältnisse
54
55 bedingt sein dürfte.
56

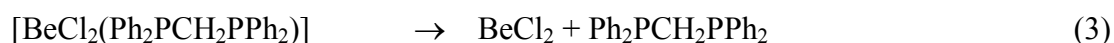
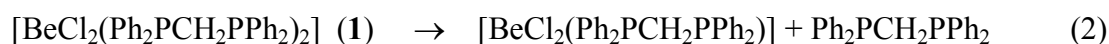
57
58 In Abbildung 2 sind die Packungsverhältnisse von Verbindung **1**·2 CH_2Cl_2
59
60 wiedergegeben. Die $[\text{BeCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ -Moleküle sind entlang [010] angeordnet, wobei
Kanäle entstehen, die von den Dichlormethanmolekülen fehlordnungsfrei besetzt werden. Sie

sind dort durch nur sehr schwache C–Cl···H-Wasserstoffbrückenbindungen mit den Phenyl-CH-Atomen fixiert. Ähnlich schwache Kontakte C–H···Cl bestehen auch mit den am Berylliumatom gebundenen Chloridoliganden.

4 Quantenchemische Berechnungen

Wir haben die Strukturen des Komplexes $[\text{BeCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**1**) sowie des freien Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf RI-BP86/SV(P)-Niveau berechnet [15]. Die optimierte Struktur von **1** in Abbildung 1b zeigt an, daß Rechnung und Experiment sehr ähnliche Geometrien für den Komplex ergeben. In der Tabelle 2 sind die theoretischen Werte für die Bindungslängen und Winkel aufgeführt. Der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die geringen Abweichungen können auf Festkörpereffekte wie auch auf Fehler des quantenchemischen Näherungsverfahrens zurückzuführen sein. In Übereinstimmung mit dem Experiment werden in den Rechnungen eine relativ lange Be–P-Bindung und nur geringfügig verkürzte C(1)–P-Bindungen im Komplex **1** bezogen auf den freien Liganden gefunden. Allerdings ist die Struktur des BeCl_2 in **1** gegenüber freiem Berylliumdichlorid auf Grund der zweifachen Komplexierung deutlich verändert. Nach den Rechnungen beträgt der Winkel Cl–Be–Cl im freien BeCl_2 180° und die Be–Cl Bindungslänge ist mit 181.7 pm wesentlich kürzer als im Komplex **1**.

Wir haben die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der Reaktionen (2) und (3) berechnet:



Die BDE des Komplexes **1** für die Reaktion (2) beträgt auf RI-BP86/SV(P)-Niveau $D_e = 16.8$ kcal/mol. Demnach ist der $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ -Ligand etwa so stark gebunden wie Ammoniak und der Carbenligand CF_2 . Die berechnete BDE eines NH_3 -Liganden im Komplex $[\text{BeCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ beträgt auf RI-BP86/TZ2P-Niveau $D_e = 18.4$ kcal/mol [16]. Für den Komplex $[\text{BeCl}_2(\text{CF}_2)_2]$

1
2
3
4 wurde auf MP2/6-31G(d)-Niveau eine BDE von $D_e = 18.6$ kcal/mol vorhergesagt [17]. Die
5
6 zweite BDE von **1** (Reaktion 3) wird auf RI-BP86/SV(P)-Niveau mit $D_e = 24.3$ kcal/mol als
7
8 stärker als die erste BDE berechnet. Sie ist aber etwas schwächer als die BDE des zweiten
9
10 NH_3 -Liganden im $[\text{BeCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, die auf RI-BP86/TZ2P-Niveau mit $D_e = 27.4$ kcal/mol
11
12 berechnet wird [16]. Für den Komplex $[\text{BeCl}_2(\text{CF}_2)_2]$ wird die zweite BDE mit $D_e = 19.8$
13
14 kcal/mol ermittelt [17]. Die berechnete atomare Ladungsverteilung nach dem NBO-Verfahren
15
16 [18] ergibt eine schwache Donierung der beiden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ -Liganden im Komplex **1** von
17
18 insgesamt 0.06 e. Das Be-Atom hat im Komplex eine positive Partialladung von 1.36 e
19
20 während die Chloratome eine negative Ladung von -0.71 e aufweisen.
21

22 Die schwache Donierung der Phosphoratome mit dem sehr geringen ionischen
23
24 Bindungsanteil spiegelt sich auch in den langen Be–P-Abständen von 220.6(3) pm (berechnet
25
26 224.2 pm) wider, während die stark ionischen Be–Cl-Bindungen in Komplex **1** durch
27
28 vergleichsweise [1, 2a, b] sehr kurze Abstände von 196.8(2) pm (berechnet 199.8 pm)
29
30 auffallen. In diesen Zusammenhang passen auch die kurzen Be–P-Bindungen von 211 pm
31
32 Länge des im Antifluorit-Typ kristallisierenden Be_3P_2 mit einem Viertel der
33
34 Tetraederpositionen unbesetzten Atomlagen, dessen Bindungstyp als weitgehend ionisch
35
36 beschrieben wird [4].
37
38
39
40

41 Experimenteller Teil

42
43
44 Vorsicht! Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2
45
46 krebserregender Arbeitsstoffe; siehe auch die Literatur in der Übersicht [1]). Es wirkt zudem
47
48 auch mutagen [19]. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher die Anwendung
49
50 besonderer Arbeitsbedingungen. Siehe hierzu die aktuelle Übersicht aus arbeitsmedizinischer
51
52 Sicht [20].
53

54 Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Alle Handlungen wurden unter
55
56 trockenem Stickstoff ausgeführt. Dichlormethan und *n*-Pentan (Merck, p.A.) wurden über
57
58 eine Säule mit Phosphorpentoxid getrocknet und mit einem Al_2O_3 -Filter nachgereinigt.
59
60 Berylliumchlorid erhielten wir wie beschrieben [21] durch Direktsynthese aus den Elementen.
Bis(diphenylphosphino)methan war ein handelsübliches Produkt (Aldrich, 97%ig), es wurde

1
2
3
4 ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das IR-Spektrum wurde mittels des Bruker-Gerätes IFS-
5
6 88 registriert, Silberchloridscheiben, Nujolverreibung.
7
8
9

10 **[BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂] (1)**: Berylliumchlorid (270 mg, 0.34 mmol) wurde in 6.0 mL
11
12 Dichlormethan suspendiert und unter Rühren mit Bis(diphenylphosphino)methan (2.60 g,
13
14 0.68 mmol) versetzt, wobei alsbald ohne erkennbare Wärmeentwicklung eine Lösung mit nur
15
16 geringer Trübung entstand. Nach Filtration wurde die Lösung im Vakuum bis zur
17
18 Gewichtskonstanz eingeengt und die Verbindung **1** als solvatfreies viskoses Öl mit praktisch
19
20 vollständiger Ausbeute (2.80 g) erhalten. Einkristalle von **1**·2CH₂Cl₂ erhielten wir durch
21
22 Lösen von **1** in Dichlormethan (3.0 mL), Zugabe von *n*-Pentan (0.5 mL), Schockgefrieren
23
24 mittels flüssigen Stickstoffs und Ruhigstellen des Ansatzes bei 4 °C im Kühlschrank. Zur
25
26 Aufnahme des IR-Spektrums wurden Einkristalle von **1**·2CH₂Cl₂ durch Evakuieren im
27
28 dynamischen Vakuum solvatfrei erhalten.
29

30 **IR-Spektrum von 1**, ohne Banden des Einbettungsmittels Nujol: $\nu = 1437$ (m), 1264 (w),
31
32 1103 (vst), 1027 (m), 999 (m), 894 (m, br), 769 (w), 744 (vst), 734 (st), 707 (m), 693 (vst),
33
34 642 (m), 582 (m), 487 (m), 466 (m) cm⁻¹.
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

Literatur

- [1] Übersicht: K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2703-2728.
- [2] a) M. P. Dressel, S. Nogai, R. J. F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 173; b) F. Kraus, M. F. Fichte, S. A. Baer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 257; c) H. D. Lutz, *Struct. Bonding* (Berlin) **1988**, *69*, 97.
- [3] D. Himmel, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2021.
- [4] A. El. Maslout, J.-P. Motte, A. Courtois, J. Protas, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1975**, *15*, 223.
- [5] J. L. Atwood, S. G. Bott, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, *Chem. Commun.* **1990**, 692.
- [6] H. H. Karsch, M. Reisky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 905.
- [7] H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, F. E. Wagner, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *147*, 143.
- [8] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart - New York, 2. Aufl., **1988**.
- [9] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1473.
- [10] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1681.
- [11] C. Di Nicola, Effendy, F. Fazaroh, C. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 720.
- [12] R. A. Burrow, F. C. Wouters, L. Borges de Castro, C. Peppe, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, o2559.
- [13] A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *SIR-92*, A program for crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.
- [15] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822. (c) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. (d) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1995**, *242*, 652. Die Rechnungen erfolgten mit dem Programm TURBOMOLE: TURBOMOLE V6.1 2009, a development of University of Karlsruhe and

1
2
3
4 Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007;
5
6 available from <http://www.turbomole.com>.

7
8 [16] S. Metz, M.C. Holthausen, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 814.

9
10 [17] N. Fröhlich, U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Organometallics* **1997**, 16, 442.

11
12 [18] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.

13
14 [19] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner-Verlag,
15
16 Stuttgart, **1995**.

17
18 [20] B. Schaller, K. H. Schaller, H. Drexler, in *Handbuch der Arbeitsmedizin* (Eds.: S.
19
20 Letzel, D. Nowak), ecomed-Verlag, Landsberg - München - Zürich,
21
22 7. Ergänzungslieferung 5/**2008**, Beryllium.

23
24 [21] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2195.
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. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von
 $[\text{BeCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($1 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$)

Instrument	IPDS I (Stoe)
Strahlung	Mo-K α
Summenformel	C ₅₂ H ₄₈ BeCl ₆ P ₄
Formelgewicht/g·mol ⁻¹	1018.49
Kristallabmessungen/mm	0.4 × 0.36 × 0.2
a/pm	2339.5(2)
b/pm	916.7(1)
c/pm	2415.4(2)
β /°	97.15(1)
Zellvolumen/pm ³	5139.8(8)·10 ⁶
Z	4
$d_{\text{röntg}} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.316
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Absorptionskorrektur	numerisch
μ/cm^{-1}	4.93
Meßtemperatur/K	193(2)
$2\theta_{\text{max}}/\text{°}$	51.96
hkl-Werte	$-28 \leq h \leq 28, -11 \leq k \leq 11, -29 \leq l \leq 29$
gemessene Reflexe	24584
unabhängige Reflexe	5002
R_{int}	0.0464
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3329
Parameter	286
Strukturlösung ^{a)}	direkte Methoden (SIR-92 [13])
Verfeinerung gegen F^2	SHELXL-97 [14]

1
2
3
4 H-Atome berechnete Positionen mit gemeinsamem
5 Auslenkungsparameter
6

7 R_1 0.0386
8

9 wR_2 (alle Daten) 0.0932
10

11 max. Restelektronendichte/ 0.429
12

13 10^{-6}e/pm^{-3}
14

15 ^{a)} $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0559 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$
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 2. Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in

[BeCl₂(Ph₂PCH₂PPh₂)₂]·2CH₂Cl₂ (**1**·2CH₂Cl₂) im Vergleich mit den Strukturparametern von Ph₂PCH₂PPh₂ nach [7]. Kursive Werte in Klammern berechnet mit RI-BP86/SV(P).

[BeCl ₂ (Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂) ₂]·2CH ₂ Cl ₂ (1 ·2CH ₂ Cl ₂)	Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂ [7]		
Be(1)–P(1)	220.6(3)	(224.2)	
Be(1)–Cl(1)	196.8(2)	(199.8)	
P(1)–C(1)	183.1(2)	(186.3)	184.8(5) (188.6)
P(2)–C(1)	186.2(2)	(188.8)	186.8(5) (189.8)
P(1)–C(2)	181.7(2)	(184.6)	182.8(5) (185.7)
P(1)–C(8)	182.2(2)	(184.5)	184.2(5) (186.5)
P(2)–C(14)	184.2(2)	(186.7)	183.9(6) (185.8)
P(2)–C(20)	183.1(3)	(185.6)	184.2(5) (185.2)
P(1)–Be(1)–P(1A)	105.7(2)	(103.9)	
P(1)–Be(1)–Cl(1)	107.93(3)	(109.0)	
P(1)–Be(1)–Cl(1A)	107.08(3)	(109.0)	
Cl(1)–Be(1)–Cl(1A)	120.2(2)	(121.6)	
Be(1)–P(1)–C(1)	115.10(8)	(116.7)	
Be(1)–P(1)–C(2)	111.24(9)	(110.9)	
Be(1)–P(1)–C(8)	110.6(1)	(110.9)	
C(1)–P(1)–C(2)	107.3(1)	(107.2)	103.2(2) (103.0)
C(1)–P(1)–C(8)	106.1(1)	(106.6)	101.3(2) (100.7)
C(2)–P(1)–C(8)	106.1(1)	(103.9)	101.8(2) (102.7)
C(1)–P(2)–C(14)	100.3(1)	(98.5)	102.9(2) (103.2)
C(1)–P(2)–C(20)	103.3(1)	(103.3)	99.9(2) (99.3)
C(14)–P(2)–C(20)	102.5(1)	(100.8)	100.9(2) (102.5)
P(1)–C(1)–P(2)	115.6(1)	(118.0)	106.2(3) (120.1)

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

7 **Abbildung 1.** (a) Ansicht der Molekülstruktur von $[\text{BeCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ im Kristall von
8 $1 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40%
9 Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193(2) K. (b) Optimierte Struktur von
10 $[\text{BeCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ auf RI-BP86/SV(P)-Niveau.
11
12
13
14
15
16

17 **Abbildung 2.** Darstellung der Packungsverhältnisse in der Kristallstruktur von $1 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit
18 intermolekularen C–Cl \cdots H- und C–H \cdots Cl-Wasserstoffbrückenkontakten.
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