



**HAL**  
open science

**[(BeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)] und sein Hydrolyseprodukt  
[Be<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(18-Krone-6)]Cl<sub>3</sub>\*3H<sub>2</sub>O:  
Kristallstrukturen und DFT-Rechnungen**

Kurt Dehnicke, Ralph Puchta

► **To cite this version:**

Kurt Dehnicke, Ralph Puchta. [(BeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)] und sein Hydrolyseprodukt [Be<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(18-Krone-6)]Cl<sub>3</sub>\*3H<sub>2</sub>O: Kristallstrukturen und DFT-Rechnungen. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636 (13-14), pp.2364. 10.1002/zaac.201000250 . hal-00599884

**HAL Id: hal-00599884**

**<https://hal.science/hal-00599884>**

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.

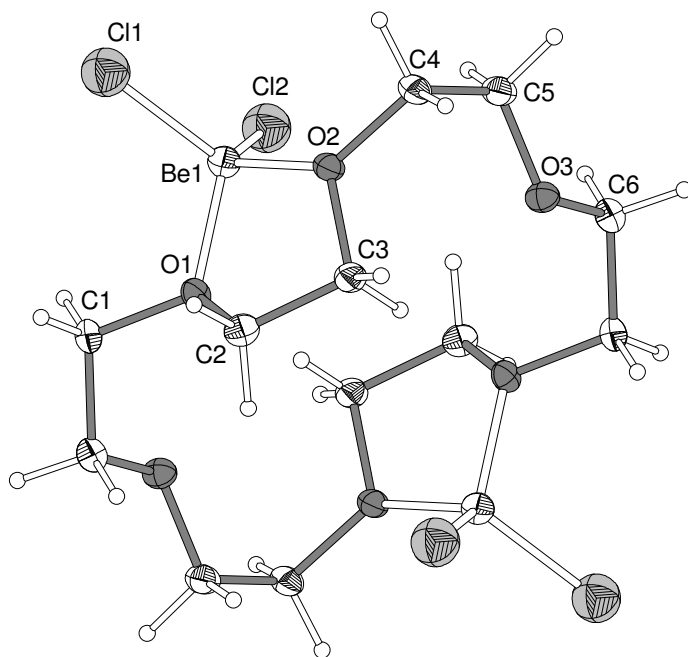
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

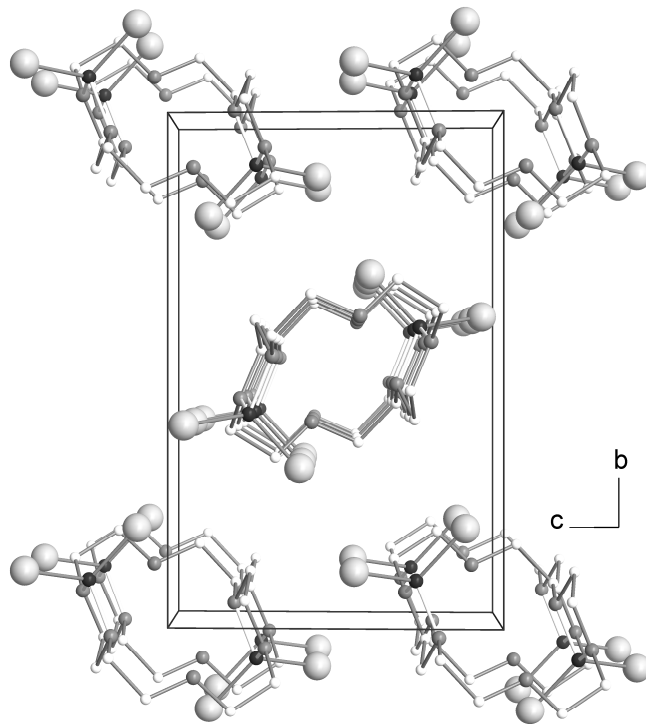


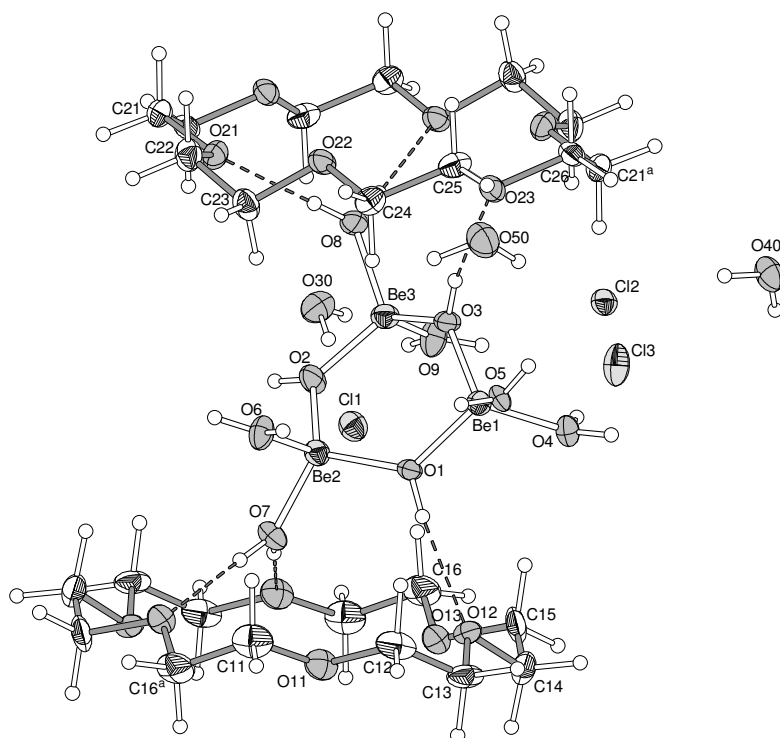
**[(BeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)] und sein Hydrolyseprodukt**  
**[{Be<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>}(18-Krone-6)]Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O:**  
**Kristallstrukturen und DFT-Rechnungen**

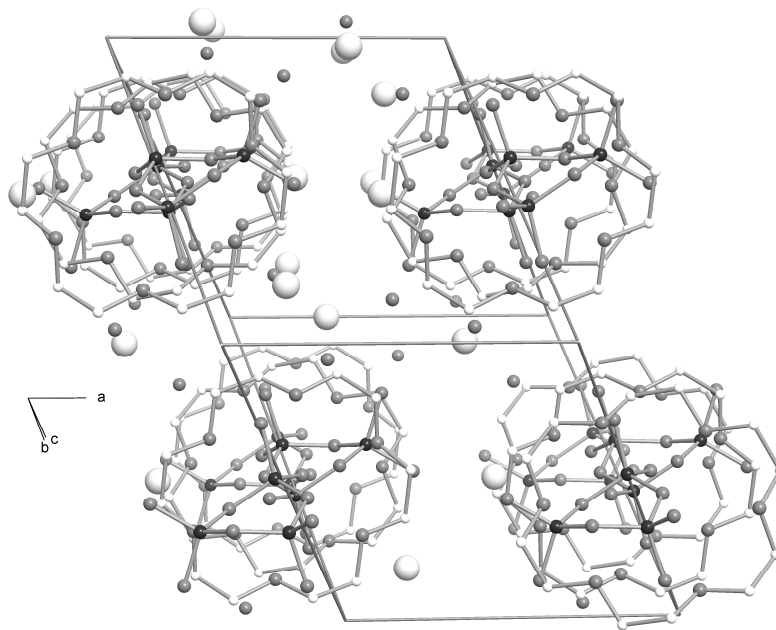
Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000250.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	28-Jun-2010
Complete List of Authors:	Dehnicke, Kurt; Universität Marburg, Chemie Puchta, Ralph; Universität Erlangen, Chemie
Keywords:	Beryllium,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

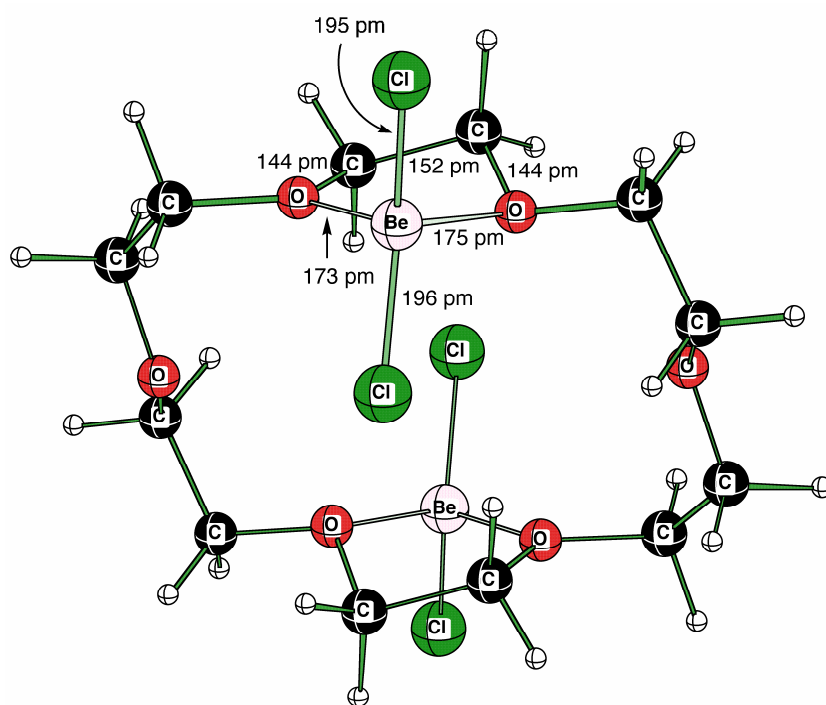












1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8 **[(BeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)] und sein Hydrolyseprodukt**

9  
10 **[[Be<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](18-Krone-6)]Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O: Kristallstrukturen und DFT-Rechnungen**

11  
12  
13  
14 [(BeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(18-Crown-6)] and its Product of Hydrolysis

15  
16 [[Be<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](18-Crown-6)]Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O: Crystal Structures and DFT Calculations

17  
18  
19  
20  
21  
22 Ralph Puchta <sup>\*[a]</sup>, René Kolbig<sup>[a]</sup>, Frank Weller<sup>[b]</sup>, Bernhard Neumüller<sup>[b]</sup>, Werner Massa<sup>[b]</sup> und  
23 Kurt Dehnicke <sup>\*[b]</sup>

24  
25  
26  
27  
28 *Professor Herbert Schumann in memoriam*

29  
30  
31  
32  
33 **Keywords:** Beryllium; Crown ether complex; Hydroxo complex; Crystal structures;  
34  
35 Vibrational spectra; DFT calculations

36  
37  
38  
39  
40  
41 **Abstract.** Beryllium dichloride reacts in dichloromethane suspension with 18-crown-6 to  
42  
43 give the molecular centrosymmetric complex [(BeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(18-crown-6)] (**1**), which was  
44  
45 characterized by single crystal X-ray diffraction, by vibrational spectroscopy (IR, Raman),  
46  
47 and by DFT calculations. **1** crystallizes monoclinically in the space group *P2<sub>1</sub>/n* with *Z* = 2.  
48  
49 Lattice dimensions at 100(2) K: *a* = 747.5(1), *b* = 1373.9(1), *c* = 899.1(1) pm, β = 94.84(1)°,  
50  
51 *R*<sub>1</sub> = 0.0233.

52  
53  
54  
55  
56  
57 \* Dr. R. Puchta  
58 Fax: +49 (0)9131 8527387  
59 E-Mail: ralph.puchta@chemie.uni-erlangen.de  
60 <sup>[a]</sup>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  
<sup>[a]</sup> Fachbereich Chemie der  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße  
35032 Marburg, Germany



1  
2  
3  
4 Exposition of **1** to moist atmosphere leads to single crystals of  
5  
6  $[\{\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6\}(18\text{-crown-6})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**·3H<sub>2</sub>O), which are characterized by X-ray  
7  
8 diffraction. **2** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $Z = 2$ . Lattice dimensions at  
9  
10 100(2) K:  $a = 1046.04(9)$ ,  $b = 1236.12(11)$ ,  $c = 1275.72(13)$  pm,  $\alpha = 80.233(8)^\circ$ ,  $\beta =$   
11  
12  $66.439(7)^\circ$ ,  $\gamma = 80.053(7)^\circ$ ,  $R_1 = 0.0476$ .  
13  
14

---

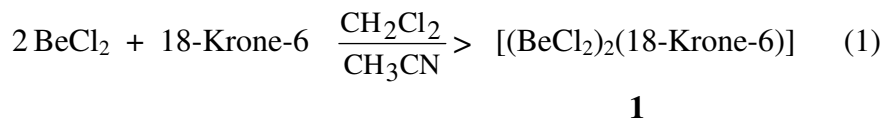
## 18 **1 Einleitung**

20  
21 Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zum komplexchemischen Verhalten von  
22  
23 Berylliumchlorid und Halogenido-Beryllaten [1] haben wir unlängst über Synthesen und  
24  
25 Kristallstrukturen der beiden Kronenether-Komplexe  $[\text{Be}(12\text{-Krone-4})\text{Cl}]^+[\text{SbCl}_4]^-$  [2] mit  
26  
27 verzerrt tetragonal-pyramidaler Struktur des Kations und über den Molekülkomplex  
28  
29  $[\text{BeCl}_2(15\text{-Krone-5})]$  [3] mit verzerrt tetraedrischer Koordination am Berylliumatom berichtet.  
30  
31 DFT-Rechnungen ergaben, daß die exocyclische Anordnung des  $\text{BeCl}_2$ -Fragments in  
32  
33 Übereinstimmung mit dem Experiment die bei weitem stabilste Anordnung darstellt [3]. Bei  
34  
35 Versuchen zur Koordination von  $\text{BeCl}_2$  an 18-Krone-6 ergab sich nun als einziges isolierbares  
36  
37 Produkt der zweikernige Molekülkomplex  $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$ , was nach einer Recherche  
38  
39 im Cambridge Crystallographic Data Centre ein Novum darstellt. Dagegen bilden die mit  
40  
41  $\text{BeCl}_2$  valenzisoelektronischen Spezies  $\text{MgCl}_2$  und  $\{\text{AlCl}_2\}^+$  mit 18-Krone-6 jeweils nur die  
42  
43 einkernigen Komplexe  $[(\text{MgCl}_2)(18\text{-Krone-6})]$  [4] und  $[(\text{AlCl}_2)(18\text{-Krone-6})]^+[\text{EtAlCl}_3]^-$  [5]  
44  
45 mit jeweils verzerrt oktaedrischer Koordination an den Metallatomen.  
46  
47

48 Wir ergänzen unseren Bericht über DFT-Rechnungen an  $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$  und  
49  
50 über die Kristallstrukturanalyse seines Hydrolyseproduktes, das als Tris( $\mu$ -  
51  
52 Hydroxo)hexaaquatriberylliumtrichlorid mit eingelagerter 18-Krone-6 identifiziert wurde.  
53  
54  
55  
56  
57

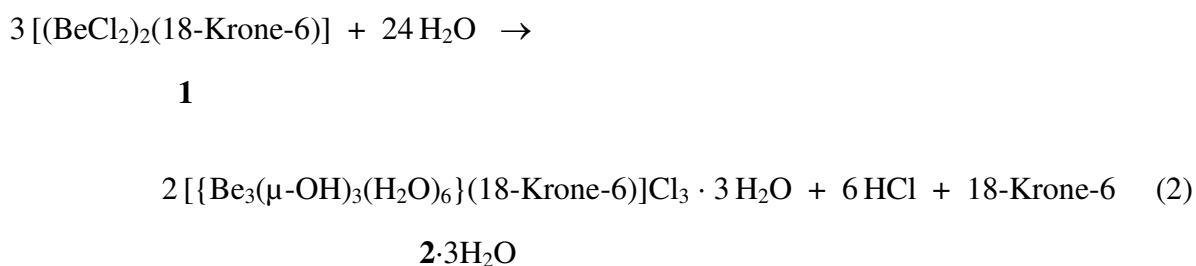
## 58 **2 Ergebnisse**

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)·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [6] bzw. als (18-Krone-6)·2CH<sub>3</sub>CN [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 (2·3H<sub>2</sub>O) als Einkristalle aus dem Gemisch mit weiterer 18-Krone-6 ausgelesen werden kann (Gleichung 2).



Das [Be<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>-Ion wurde nach seiner NMR-spektroskopischen Charakterisierung [8] erst unlängst als Bestandteil im Kristall von (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Be<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>5</sub> [9] kristallographisch bestimmt und seine Bindungsverhältnisse mittels DFT-Rechnungen beschrieben. Über die Kristallstruktur von 2·3H<sub>2</sub>O berichten wir in dieser Arbeit.

## 2.1 Schwingungsspektrum von [(\text{BeCl}\_2)\_2(18\text{-Krone-6})] (**1**)

1  
2  
3  
4 Zur näheren Charakterisierung von **1** haben wir das Schwingungsspektrum (Raman,  
5 IR) registriert und zum Vergleich die Spektren von 18-Krone-6 unter denselben  
6 Aufnahmebedingungen aufgenommen (Tabelle 1). Von besonderer Bedeutung sind dabei die  
7 von den Gerüstatomen C, O, Be, Cl ausgehenden Schwingungen, von denen nach den  
8 irreduziblen Darstellungen [10] für die kristallographisch ermittelte Zentrosymmetrie  $C_i$   
9 (siehe Abschnitt 3.1) insgesamt 66 Grundschiebungen, davon je 33 in der Rasse  $A_g$  (Raman)  
10 und  $A_u$  (IR) zu erwarten sind. Von diesen sind je 13 Schwingungen mit vorwiegend  
11 Valenzschwingungscharakter und je 20 Deformationsschwingungen.  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19

20 Man entnimmt Tabelle 1 anhand des für **1** weitgehend erfüllten Alternativgebots von  
21 IR- und Raman-Spektrum Übereinstimmung mit dem kristallographischen Befund von  
22 Zentrosymmetrie. Dies ist auch für das Schwingungsspektrum von 18-Krone-6 erfüllt, deren  
23 kristallographisch ermittelte Molekülstruktur (Raumgruppe  $Pbca$  [11]) ebenfalls  
24 zentrosymmetrisch ist. Einzelne Abweichungen von der strengen Erfüllung des  
25 Alternativgebots in beiden Schwingungsspektren (Tabelle 1) lassen sich insbesondere bei den  
26 wenig charakteristischen Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen beobachten. Wir haben deshalb auf  
27 die Auflistung der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen in Tabelle 1 verzichtet. Die für die Anzahl der  
28 berechneten Gerüstschwingungen in den Spektren von **1** je 33 Banden im IR- und im Raman-  
29 Effekt werden nicht ganz erreicht. Wir führen dies auf zufällige Entartungen zurück, was auch  
30 im Einklang ist mit der sehr engen Streubreite der C–C- und C–O-Bindungslängen (siehe  
31 Tabelle 3 in Abschnitt 3.1). Der Vergleich zwischen den skalierten, berechneten (RB3LYP/6-  
32 31G\*) und den gemessenen Schwingungsfrequenzen zeigt eine gute Übereinstimmung. Das  
33 Skalieren der berechneten Frequenzen hat sich generell als notwendig erwiesen, da bei der  
34 Berechnung Anharmonizitätseffekte vernachlässigt werden [20]. Zusätzliche Abweichungen  
35 zwischen berechneten und gemessenen Werten ergeben sich durch Nachbargruppeneffekte in  
36 den Kristallen bzw. in der Nujol-Verreibung, da bei der Berechnung nur ein einzelnes,  
37 isoliertes Molekül betrachtet wird. Unabhängig davon bleiben einzelne Zuordnungen in  
38 Tabelle 1 wegen des Fehlens von spektroskopischen Vergleichen unsicher. Für zwei  
39 experimentell beobachtete, aber in den DFT-Rechnungen nicht realisierte Banden schlagen  
40 wir Kombinationsschwingungen von Gitterschwingungen mit entsprechenden  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3  
4 Grundschrwingungen vor. F#ur diese treffen die Auswahlregeln f#ur Ober- und  
5  
6 Kombinationsschrwingungen [10] zu.  
7  
8  
9

### 10 11 12 **3 Kristallstrukturanalysen** 13 14

15  
16 Tabelle 2 enth#alt die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturl#osungen  
17 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**·3H<sub>2</sub>O). In  
18 den Tabellen 3, 4 und 5 sind die Bindungsl#angen und -winkel sowie die Strukturparameter der  
19 Wasserstoffbr#uckenbindungen zusammengestellt. Die Kristalle wurden auf einem  
20 Fl#achendetektorsystem (IPDS2, Stoe) mit graphitmonochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung  
21 vermessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gel#ost (SHELXS-97 [14a]) und  
22 mit voller Matrix gegen die F<sup>2</sup>-Daten verfeinert (SHELXL-97 [14b]). F#ur alle schwereren  
23 Atome wurden anisotrope Auslenkungsparameter verwendet. Wegen der guten  
24 Kristallqualit#at von **1** konnten die H-Atome mit isotropen Auslenkungsparametern frei  
25 verfeinert werden, bei **2** wurden sie an den Kronenethermolek#ulen auf berechneten Lagen  
26 „reitend“ einbezogen. An den OH-Gruppen wurden die O–H-Abst#ande auf 85.0(5) pm  
27 eingeschr#ankt. Die Aqua-Liganden wurden aus einer Differenzfouriersynthese lokalisiert und  
28 als starre Gruppen mit idealisierten Abmessungen (O–H-Bindungsl#ange 85 pm, Winkel H–O–  
29 H 109.5°) verfeinert. F#ur alle H-Atome wurden isotrope Auslenkungsparameter mit  $U(\text{H}) =$   
30  $1.2 U_{\text{eq}}(\text{O})$  verwendet. (Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als  
31 „supplementary publication no. CCDC 779177 (**1**) and 779178 (**2**)“ beim Cambridge  
32 Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten k#onnen kostenlos bei CCDC, 12  
33 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail:  
34 deposit@ccdc.cam.ac.uk), Gro#britannien, angefordert werden).  
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

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

1  
2  
3  
4 **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten pro  
5  
6 Elementarzelle. Die gute Kristallqualität ließ eine sehr genaue Strukturbestimmung zu, zudem  
7  
8 wurde die Struktur von **1** ebenso wie die von 18-Krone-6 [11] bei 100 K bestimmt, so daß  
9  
10 präzise Vergleiche möglich sind. **1** bildet die in Abbildung 1 wiedergegebene  
11  
12 zentrosymmetrische Molekülstruktur der Symmetrie  $C_i$ . In ihr sind die beiden  
13  
14 Berylliumatome der  $\text{BeCl}_2$ -Gruppen exocyclisch mit jeweils zwei benachbarten  
15  
16 Sauerstoffatomen des Kronenethers unter Bildung von  $\text{BeO}_2\text{C}_2$ -Fünfringen verknüpft. Wie in  
17  
18 der Struktur von  $[(\text{BeCl}_2)(15\text{-Krone-5})]$  [3] nehmen auch in **1** die Fünfringe *twist*-  
19  
20 Konformation ein, die wir auch in der Struktur des Diisopropylcyclohexyl-1,2-diamin-  
21  
22 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  
23  
24 kleinen Ionenradius des  $\text{Be}^{2+}$ -Ions von 41 pm für C.N. vier [13] und der daraus folgenden  
25  
26 stark polarisierenden Wirkung sind die O–Be–O-Bindungswinkel in **1** mit  $92.4(1)^\circ$  recht groß  
27  
28 ( $92.98(9)^\circ$  in  $[(\text{BeCl}_2)(15\text{-Krone-5})]$  [3]). Noch etwas stumpfer ist der N–Be–N-Chelatwinkel  
29  
30 in dem erwähnten Diamin-Komplex [12] mit  $96.4(4)^\circ$ . Während die Be–O- und Be–Cl-  
31  
32 Abstände und die Bindungswinkel an den Berylliumatomen in **1** den Erwartungen  
33  
34 entsprechen [1], werden die von O(1) und O(2) ausgehenden C–O-Abstände im Vergleich zur  
35  
36 Struktur von 18-Krone-6 (142.3 pm [11]) durch die Koordination der Berylliumatome  
37  
38 deutlich auf 145.6 pm gedehnt, während die von der Koordination nicht betroffenen C–O(3)-  
39  
40 Abstände mit 142.0 pm nur marginale Änderungen gegenüber 18-Krone-6 [11] erfahren  
41  
42 (Zahlenangaben sind Mittelwerte). Andererseits sind die C–C-Bindungen in **1** mit 149.9 pm  
43  
44 bei nur geringer Streubreite von 149.7(2) bis 150.0(2) pm gegenüber 18-Krone-6 (151.2 pm  
45  
46 [11]) signifikant kürzer. Eine Besonderheit in der Struktur von **1** bilden die beiden  
47  
48 intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{C}(3)\text{--H}(32)\cdots\text{O}(3)$  (und  
49  
50 symmetrieäquivalente Bindung) mit  $\text{H}\cdots\text{O}$  von nur 236 pm und einem Abstand  $\text{C}(\text{H})\cdots\text{O}$  von  
51  
52 nur 290.9(2) pm bei einem allerdings nur kleinen C–H $\cdots$ O-Bindungswinkel von  $115(1)^\circ$ .  
53  
54 Vermutlich tragen diese Brückenbindungen zur Fixierung der Gerüstatome des Kronenethers  
55  
56 und zur parallelen Anordnung der beiden  $\text{BeO}_2\text{C}_2$ -Fünfringe zueinander bei.  
57  
58

59 Neben den intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bestehen auch  
60 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( $\mu$ -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–OH<sub>2</sub> 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  $2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird ergänzt durch ein komplexes Netzwerk von O–H $\cdots$ O- und O–H $\cdots$ Cl-Wasserstoffbrückenbindungen, an der alle funktionellen Gruppen einschließlich der eingelagerten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle beteiligt sind (siehe Tabelle 5).

#### 4 DFT-Berechnung $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$ (**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,  $C_2$ -symmetrische Isomer, bei dem die beiden  $\text{BeCl}_2$ -Einheiten an benachbarte Sauerstoffdonoren gebunden sind, gebildet wird. Die Berechnung der beiden Isomere von  $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**1**) zeigt einheitlich eine höhere Stabilität des  $C_i$  symmetrischen Isomers gegenüber dem  $C_2$  symmetrischen (vgl. Tabelle 6). Dies führen wir auf destabilisierende sterische Einflüsse der  $\text{BeCl}_2$  koordinierenden Chelatsysteme im  $C_2$ -Fall zurück.

**Tabelle 6.** Relative Energien /  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  der beiden Isomere von  $[(\text{BeCl}_2)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**1**)

	$C_i$	$C_2$
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  $C_2$  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

1  
2  
3  
4 in den O–Be–O- und Cl–Be–Cl-Winkeln. Das  $C_i$ -Isomer hat mit  $89.3^\circ$  und  $121.1^\circ$  minimal  
5  
6 größere Winkel als das  $C_2$ -Isomer ( $88.5^\circ$  und  $120.6^\circ$ ). Einen deutlicheren Unterschied messen  
7  
8 wir bei den O–C–C–O-Diederwinkeln in den fünfgliedrigen Chelatringen. Hier zeigt sich  
9  
10 wohl am deutlichsten, daß sich das  $C_2$ -System stärker verdrehen muß ( $42.0^\circ$ ), um das zweite  
11  
12  $\text{BeCl}_2$ -Molekül zu chelatisieren, als das stabilere Molekül der Symmetrie  $C_i$  ( $36.3^\circ$ ).  
13  
14  
15  
16  
17

## 18 Experimenteller Teil

19  
20  
21 Vorsicht! Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2  
22  
23 krebserregender Arbeitsstoffe; siehe auch die Literatur in der Übersicht [1]). Es wirkt zudem  
24  
25 auch mutagen [15]. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher die Anwendung  
26  
27 besonderer Arbeitsbedingungen. Siehe hierzu die aktuelle Übersicht aus arbeitsmedizinischer  
28  
29 Sicht [16].  
30

31 Ein Teil der Versuche erfordert Ausschluß von Feuchtigkeit. Berylliumchlorid erhielten wir  
32  
33 wie beschrieben [17] aus den Elementen. Acetonitril (Merck) wurde in der Aldra SORB-  
34  
35 Qualität eingesetzt, Dichlormethan (Merck) wurde in einer Säule von Sikapent und  
36  
37 Aluminiumoxid nachgereinigt. 18-Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan) war ein  
38  
39 Präparat der Firma Fluka (99%ig). Die IR-Spektren wurden mit dem Bruker-Gerät IFS-88  
40  
41 registriert, Nujolverreibungen, Silberchlorid- und Polyethylenscheiben. Für das Raman-  
42  
43 Spektrum stand das Gerät Labram HR 800 von Jobin Yvon zur Verfügung; He/Ne-  
44  
45 Laseranregung  $632.817\text{ nm}$ .  
46  
47  
48  
49

50  
51  **$[(\text{BeCl}_2)_2(\text{18-Krone-6})]$  (**1**)**. Beryllium(II)chlorid (0.15 g, 1.88 mmol) wurde in 5.0 mL  
52  
53 Acetonitril suspendiert und mit 18-Krone-6 (0.29 g, 1.09 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde  
54  
55 24 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt, wobei eine homogene weiße Suspension der Verbindung **1** entstand.  
56  
57 Nach Filtration und Trocknen im Vakuum erhielten wir 0.42 g mikrokristallines Pulver **1**  
58  
59 (Ausbeute 95.5 %). Einengen des Filtrats unter vermindertem Druck bis auf 3.0 mL und  
60  
Ruhigstellen bei  $20^\circ\text{C}$  führte zu gutausgebildeten, farblosen, plättchenförmigen Einkristallen  
von Verbindung **1**, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.



1  
2  
3  
4  
5  
6 **[[Be<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](18-Krone-6)]Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (2·3H<sub>2</sub>O).** 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 Programmsuite kam ausschließlich zum Einsatz [21].  
38  
39  
40  
41  
42  
43

### 44 **Danksagung**

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) [(MgCl<sub>2</sub>)(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) [(MgCl<sub>2</sub>)(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.

- 1  
2  
3  
4 [16] B. Schaller, K. H. Schaller, H. Drexler, in *Handbuch der Arbeitsmedizin*, S. Letzel, D.  
5 Nowak, Hrsg., ecomed-Verlag, Landsberg - München - Zürich, 7. Ergänzungsliefe-  
6 rung 5/2008, Beryllium.  
7  
8  
9  
10 [17] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2195.  
11  
12 [18] a) P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chablowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98,  
13 11623; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648; c) C. Lee, W. Yang, R. G.  
14 Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.  
15  
16  
17  
18 [19] a) C. Dosche, M. U. Kumke, F. Ariese, A. N. Bader, C. Gooijer, P. I. Dosa, S. Han, O.  
19 Š. Miljanić, K. P. C. Vollhardt, R. Puchta, Ni. J. R. van Eikema Hommes, *Phys. Chem.*  
20 *Chem. Phys.* **2003**, 5, 4563 – 4569; b) C. Dosche, M. U. Kumke, H.-G.  
21 Löhmannsröben, F. Ariese, A. N. Bader, C. Gooijer, O. Š. Miljanić, M. Iwamoto, K.  
22 P. C. Vollhardt, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
23 **2004**, 6, 5476 - 5483.  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30 [20] A.P. Scott, L. Radom. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502.  
31  
32 [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R.  
33 Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M.  
34 Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N.  
35 Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.  
36 Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.  
37 E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R.  
38 Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W.  
39 Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.  
40 G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A.  
41 D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S.  
42 Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I.  
43 Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A.  
44 Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C.  
45 Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian Inc., Wallingford, CT,  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

**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.

[(BeCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (18-Krone-6)]				18-Krone-6		Zuordnungen
Raman/cm <sup>-1</sup>		IR/cm <sup>-1</sup>		Raman/cm <sup>-1</sup>	IR/cm <sup>-1</sup>	
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 <sub>2</sub>
				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 <sub>2</sub> , νC–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),	1110 vw	1107 vst	
			(1115)			
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)			$\tau\text{CH}_2$ ,
						$\nu\text{C-O}$
		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						$\rho\text{CH}_2$
				833 vw	828 m	
				821 w		
		802 w	(807)			
Schwingungen unter Beteiligung der Berylliumatome. Rasse $A_g$ jeweils Gleichtaktschwingungen (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	$\nu_{\text{as}}\text{BeCl}_2, A_u$ ,
						$\delta\text{CCO}$
561 st	(585)					$\nu_{\text{s}}\text{BeO}_2, A_g$

1							
2							
3							
4						537 m	$\delta$ Gerüst
5							
6			531 m	(543)			$v_{as}BeCl_2, A_u$
7							
8					522 m		$\delta$ Gerüst
9	506 m	(512)	505 m	(472)			$v_sBeCl_2, A_g, A_u$
10							
11		(469)				463 w	
12							
13					450 w		
14	429 st						111, $A_g$ + 303, $A_g$
15							
16					414 st		$\delta$ Gerüst
17							
18			405 st				127, $A_g$ + 260 $A_u$
19							
20			355 vw,	(374)	350 w	352 w	$\delta$ Gerüst
21			br				
22							
23							
24	347 m	(373)					$\delta BeO_2, A_g$
25							
26					320 m		$\delta COC$
27							
28			315 w	(339)			$\omega BeO_2, A_u$
29						307 w	
30							
31	303 vst	(301)					$\tau BeO_2, A_g$
32							
33	276 w	(280)	279 w	(296)			$\rho BeO_2, A_g, A_u$
34							
35					269 vst		$\delta$ Gerüst
36							
37			260 m	(277)			$\delta BeCl_2, A_u$
38	229 w	(223)					$\delta BeCl_2, A_g$
39							
40					218 m		$\delta$ Gerüst
41							
42					187 vw		
43							
44			180 sh	(181)			$\omega BeCl_2, A_u$
45							
46			166 vst				123, $A_g$ + Gitter-
47							schwingung, $A_u$
48							
49	161 st	(164)					$\tau BeCl_2, A_g$
50							
51	141 w	(147)			145 vw		$\delta$ Gerüst
52							
53	127 m	(130)					$\rho BeCl_2, A_g$
54							
55			123 st	(122)	120 m		$\rho BeCl_2, A_u$
56	111 vst	(112)					Gitter-
57							schwingungen
58	92 w	(93)					
59							
60							

**Tabelle 2.** Kristallographische Daten von [(BeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)] (**1**) und  
 [{Be<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>}(18-Krone-6)]Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (**2**·3H<sub>2</sub>O)

	<b>1</b>	<b>2</b> ·3H <sub>2</sub> O
Instrument	IPDS II (Stoe)	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> Be <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>45</sub> Be <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>18</sub>
Formelgewicht/g/mol <sup>-1</sup>	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 <sup>3</sup>	920.1(2)·10 <sup>6</sup>	1480.0(2)·10 <sup>6</sup>
Z	2	2
d <sub>rönt</sub> /g/cm <sup>-3</sup>	1.531	1.371
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Absorptionskorrektur	numerisch	semiempirisch
μ/cm <sup>-1</sup>	6.67	3.78
Meßtemperatur/K	100(2)	100(2)
2θ <sub>max</sub> /°	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 <sub>int</sub>	0.0553	0.0762

1			
2			
3			
4	Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1308	3616
5			
6	Parameter	157	361
7			
8	Strukturlösung		direkte Methoden
9			(SHELXS-97 [14a])
10			
11			
12	Verfeinerung gegen $F^2$		SHELXL-97 [14b]
13			
14	H-Atome	frei verfeinert	reitend
15			
16	$R_1$	0.0233	0.0476
17			
18	$wR_2$ (alle Daten)	0.0374	0.0954
19			
20	max. Restelektronendichte/	0.192	0.323
21	$10^{-6} \text{e/pm}^3$		
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  
 [(BeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(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 <sub>2</sub>	
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 <sub>3</sub> O <sub>3</sub> -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 <sub>2</sub>			
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 <sub>2</sub> O–Be–OH <sub>2</sub>			
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)

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) <sup>a</sup> –C(16)	149.3(5)	C(21) <sup>b</sup> –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: <sup>a</sup> 2-x,-y,1-z ; <sup>b</sup> 2-x,1-y,-z

**Tabelle 5.** H-Brückenbindungen in 2·3H<sub>2</sub>O [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) <sup>c</sup>	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) <sup>d</sup>	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) <sup>e</sup>	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) <sup>a</sup>	85	196	280.7(2)	176.6
O(7)-H(7B)···O(11) <sup>a</sup>	85	184	268.5(3)	178.0
O(8)-H(8A)···O(22) <sup>b</sup>	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) <sup>c</sup>	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) <sup>f</sup>	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) <sup>d</sup>	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: <sup>a</sup> -x+2,-y,-z+1 ; <sup>b</sup> -x+2,-y+1,-z ; <sup>c</sup> x+1,y,z ; <sup>d</sup> -x+1,-y+1,-z+1;

<sup>e</sup> -x+2,-y,-z ; <sup>f</sup> -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: <sup>a</sup>  $2-x, 1-y, -z$ ; <sup>b</sup>  $2-x, -y, 1-z$ .

**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**).