

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

# Studien an Koordinationsverbindungen des Berylliums

Raphael Johann Friedrich Berger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität

München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. E. Born

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur

2. Univ.-Prof. Dr. N. Rösch

Die Dissertation wurde am 21. Januar 2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und

durch die Fakultät für Chemie am 15. Februar 2002 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1999 bis Oktober 2001 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur

danke ich für das interessante Thema dieser Arbeit, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen sowie für die Unterstützung meiner Arbeit in einer Atmosphäre größtmöglicher wissenschaftlicher Freiheit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>9</b>
3.1	Der chemische Charakter des Berylliums in seinen Verbindungen . . . . .	9
3.2	Das $\text{Be}^{2+}$ -Kation im wässrigen Medium . . . . .	12
3.3	Die Peroxide der Elemente Lithium, Magnesium, Bor und Zink . . . . .	17
3.3.1	Lithiumperoxid . . . . .	18
3.3.2	Magnesium-Peroxoverbindungen . . . . .	20
3.3.2.1	Hexaaquomagnesium(II)-bis(hydrogenperphthalat) . . . . .	22
3.3.3	Perborat-Anionen . . . . .	23
3.3.4	Zink-Peroxoverbindungen . . . . .	25
3.3.4.1	Zinkperoxid . . . . .	25
3.3.4.2	Zink-Alkylperoxide . . . . .	26
3.4	Berylliumcarboxylate und Carboxylatoberyllate . . . . .	27
3.4.1	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-acetat . . . . .	27

3.4.2	Dikalium-bis(maleato)beryllat-monohydrat . . . . .	30
3.4.3	Ein Di(ammonium)-bis(phthalato)beryllat . . . . .	31
3.5	$^9\text{Be}$ -NMR Spektroskopie . . . . .	33
3.6	Fluoroberyllate . . . . .	37
3.6.1	Im Festkörper . . . . .	37
3.6.2	In wässriger Lösung . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Neue Ergebnisse</b>	<b>45</b>
4.1	Untersuchungen zu Peroxoverbindungen des Berylliums . . . . .	45
4.1.1	Versuche zur Darstellung von Berylliumperoxiden . . . . .	46
4.1.1.1	Umsetzung von metallischem Beryllium mit $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	46
4.1.1.2	Umsetzung von Natriumberyllat mit $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	47
4.1.1.3	Umsetzung von basischem Berylliumcarbonat mit $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	48
4.1.1.4	Umsetzung von $\text{BeF}_2$ mit Bis(trimethylsilyl)peroxid . . . . .	48
4.1.1.5	Umsetzung von $\text{BeCl}_2$ mit Bis(trimethylsilyl)peroxid . . . . .	49
4.1.1.6	Umsetzung von $\text{BeCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{O}_2$ . . . . .	50
4.1.2	<i>Ab-Initio</i> Studien an Berylliumperoxiden . . . . .	51
4.1.2.1	Modellierung von Beryllium-Peroxokomplexen . . . . .	51
4.1.2.2	Eine quantenmechanische Studie an einer vom Percarbonat- anion ( $\text{CO}_4^{2-}$ ) abgeleiteten isoelektronischen Reihe . . . . .	59
4.2	Untersuchungen an Beryllium-carboxylaten . . . . .	68
4.2.1	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-carboxylate . . . . .	68
4.2.1.1	Synthese . . . . .	68

4.2.1.1.1	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat . . . . .	69
4.2.1.1.2	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa- <i>p</i> -chlorobenzoat . . . . .	69
4.2.1.1.3	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat . . . . .	69
4.2.1.1.4	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-4-mercapto-benzoat . . . . .	69
4.2.1.1.5	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa- $\beta$ -mercapto-propionat . . . . .	70
4.2.1.1.6	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-5-norbornen-2-carboxylat . . . . .	70
4.2.1.2	Festkörperstrukturen . . . . .	70
4.2.1.2.1	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat . . . . .	70
4.2.1.2.2	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat . . . . .	74
4.2.1.2.3	Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-5-norbornen-2-carboxylat . . . . .	78
4.2.1.3	NMR-Spektren . . . . .	78
4.2.1.3.1	$^9\text{Be}$ -NMR . . . . .	78
4.2.1.3.2	$^{17}\text{O}$ -NMR . . . . .	81
4.2.1.4	IR-Spektren . . . . .	82
4.2.1.5	Massenspektrometrischer Zerfall . . . . .	88
4.2.1.5.1	Die Zerfallsprodukte . . . . .	89
4.2.1.5.2	Das (Tri- $\mu^2$ -carboxylato-triberyllium)- $\eta^3$ -oxonium- Kation . . . . .	92
4.2.1.6	Höhere Aggregationsformen von $\text{Be}_4\text{O}$ -Clustern . . . . .	98
4.2.1.6.1	Herstellung von $\{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5[\text{Be}_4\text{O}]\}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$ . . . . .	100
4.2.1.6.2	Umsetzung von $\text{Be}(\text{OH})_2$ mit Benzoesäure und Tere- phthalsäure . . . . .	102
4.2.2	Beryllium- $\alpha$ -keto-gulonat . . . . .	103

4.3	Untersuchungen zu den Fluoroberyllaten . . . . .	106
4.3.1	Festphasenreaktionen . . . . .	106
4.3.1.1	Darstellung und Charakterisierung von Alkalifluoroberyllaten . .	106
4.3.1.1.1	Na <sub>2</sub> LiBe <sub>2</sub> F <sub>7</sub> . . . . .	106
4.3.1.1.2	KBe <sub>2</sub> F <sub>5</sub> . . . . .	107
4.3.2	Gasphasenrechnungen zum [Be <sub>2</sub> F <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup> . . . . .	108
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>6</b>	<b>Experimentalteil</b>	<b>119</b>
6.1	Allgemeines . . . . .	119
6.1.1	Umgang mit berylliumhaltigen Verbindungen . . . . .	119
6.1.2	Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	119
6.2	Analytik . . . . .	120
6.2.1	Elementaranalyse . . . . .	120
6.2.2	Schmelzpunkte . . . . .	120
6.2.3	Massenspektrometrie . . . . .	120
6.2.4	NMR-Spektroskopie . . . . .	120
6.2.5	IR-Spektroskopie . . . . .	121
6.2.6	Röntgenstrukturanalysen . . . . .	122
6.3	Ausgangsverbindungen . . . . .	122
6.4	Darstellungen und Umsetzungen . . . . .	123
6.4.1	Umsetzung von metallischem Beryllium mit Wasserstoffperoxid . . . . .	123
6.4.2	Umsetzung von Natriumberyllat mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	123

6.4.3	Umsetzung von $\text{BeCO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	124
6.4.4	Umsetzung von $\text{BeF}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiO}_2\text{SiMe}_3$ . . . . .	124
6.4.5	Umsetzung von $\text{BeCl}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiO}_2\text{SiMe}_3$ . . . . .	124
6.4.6	Umsetzung von $\text{BeCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{O}_2$ . . . . .	125
6.4.7	Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat . . . . .	125
6.4.8	Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat . . . . .	127
6.4.9	Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa- <i>p</i> -chlorbenzoat . . . . .	128
6.4.10	Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-4-mercapto-benzoat . . . . .	129
6.4.11	Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa- $\beta$ -mercapto-propionat . . . . .	129
6.4.12	Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-5-norbornen-2-carboxylat . . . . .	130
6.4.13	Herstellung von $\{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5[\text{Be}_4\text{O}]\}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$ . . . . .	131
6.4.14	Umsetzung von $\text{Be}(\text{OH})_2$ mit Benzoesäure und Terephthalsäure . . . . .	132
6.4.15	Darstellung des Beryllium- $\alpha$ -keto-gulonats . . . . .	132
6.4.16	Darstellung von $\text{K}_2\text{Be}_4\text{F}_{10}$ . . . . .	133
6.5	<i>Ab-initio</i> Berechnungen . . . . .	133
6.5.1	Verwendete Programme . . . . .	133
6.5.2	Methoden . . . . .	133
6.5.2.1	B3-LYP . . . . .	133
6.5.2.2	RI-MP2 . . . . .	134
6.5.3	Basissätze . . . . .	134
6.5.4	Atomkoordinaten aus den Geometrieoptimierungen . . . . .	135
6.5.4.1	$\text{H}_2\text{O}_2$ (B3-LYP/TZVP) . . . . .	135
6.5.4.2	$[\text{Be}(\text{O}_2)_2]^{2-}$ (B3-LYP/TZVP) . . . . .	135

6.5.4.3	Be(OOH) <sub>2</sub> (B3-LYP/TZVP) . . . . .	136
6.5.4.4	Be(OH)(OOH) <sub>2</sub> (B3-LYP/TZVP) . . . . .	136
6.5.4.5	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> BeO <sub>2</sub> (B3-LYP/TZVP) . . . . .	136
6.5.4.6	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Be(OO)Be(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (B3-LYP/TZVP) . . . . .	137
6.5.4.7	[NO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> MP2/TZVP . . . . .	138
6.5.4.8	HNO <sub>4</sub> MP2/TZVP . . . . .	138
6.5.4.9	[CO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> MP2/TZVP . . . . .	138
6.5.4.10	[HCO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> MP2/TZVP . . . . .	139
6.5.4.11	H <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> MP2/TZVP . . . . .	139
6.5.4.12	[BO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> MP2/TZVP . . . . .	139
6.5.4.13	[H <sub>2</sub> BO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> MP2/TZVP . . . . .	140
6.5.4.14	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> MP2/TZVP . . . . .	140
6.5.4.15	[BeO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> MP2/TZVP . . . . .	140
6.5.4.16	[BeO <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> MP2/TZVP . . . . .	141
6.5.4.17	[BO <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> MP2/TZVP . . . . .	141
6.5.4.18	H <sub>4</sub> CO <sub>5</sub> MP2/TZVP . . . . .	142
6.5.4.19	Be <sub>4</sub> O(O <sub>2</sub> CH) <sub>6</sub> SCF/SV(P) . . . . .	142
6.5.4.20	Be <sub>4</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> SCF/SV(P) . . . . .	143
6.5.4.21	[Be <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CH) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> SCF/SV(P) . . . . .	145
6.5.4.22	[Be <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> SCF/SV(P) . . . . .	146
6.5.4.23	[Be <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CPh) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> SCF/SV(P) . . . . .	147
6.5.4.24	[Be <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CMes) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> SCF/SV(P) . . . . .	148
6.5.4.25	[C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ] <sup>-</sup> SCF/SV(P) . . . . .	151



---

6.5.4.26	$B_3N(NOCH)_3$ SCF/SV(P) . . . . .	152
6.5.4.27	$B_3N(N_2NH)_3$ SCF/SV(P) . . . . .	152
6.5.4.28	$[Be_2F_7]^{3-}$ SCF/TZVP . . . . .	153
6.5.4.29	$[Be_2F_7]^{3-}$ B3-LYP/TZVP . . . . .	154
6.5.4.30	$[Be_2F_7]^{3-}$ RI-MP2(fc)/TZVP . . . . .	154
<b>Dank</b>		<b>155</b>
<b>Literatur</b>		<b>156</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Im Jahre 1798 konnte der französische Chemiker *Vauquelin* erstmals das Element Beryllium isolieren. Nicht zuletzt der den Salzen des Berylliums nachgesagte süße Geschmack - der auch für die vor allem in Frankreich noch verwendete Bezeichnung *Glucinium*<sup>1</sup> verantwortlich ist - inspirierte die Chemiker und führte zu einer regen Tätigkeit auf dem Gebiet der Berylliumchemie während des 19. und frühen 20. Jahrhunderts. Nach dem zweiten Weltkrieg stieg das Interesse an diesem Element aufgrund seiner Bedeutung in der Kerntechnik weiter an. 1960 noch wurde die Entwicklung berylliumhaltiger Polymere sogar mit dem Ziel einer breiten Vermarktung in den Laboratorien der Firma Union Carbide vorangetrieben [1–3]. Die Fortschritte in der Berylliumchemie nahmen dann allerdings ein nahezu abruptes Ende, als sich die Hinweise auf die hohe Toxizität des Berylliums verdichteten. Man erkannte, daß durch den Kontakt mit Berylliumverbindungen Lungenentzündungen und Erkrankungen der Haut hervorgerufen werden können [4–6]. Schon 1975 überstieg die Zahl der theoretischen Arbeiten zur Chemie des Berylliums erstmals die Zahl der präparativen Arbeiten [7]. Das Bild des Berylliums in der

---

<sup>1</sup>γλυκυσ (altgriech.) = süß.

Öffentlichkeit wurde u. a. durch den Unfall im September 1990 in der ostsibirischen Stadt Ust-Kamengorsk geprägt. Dort gelangten durch eine Explosion in einem Rüstungsbetrieb ca. 4t der dort gelagerten Berylliumverbindungen in die Atmosphäre und gefährdeten die Bevölkerung [8, 9].

Berylliumverbindungen und -legierungen stellen andererseits attraktive und in mancherlei Hinsicht unübertroffene Werkstoffe dar [10]. So ist Beryllium ein ausgezeichnetes Konstruktionsmaterial in der Luft- und Raumfahrttechnik und überall dort, wo Bauteile sehr leicht sein müssen und hohen Beschleunigungs- oder Fliehkräften ausgesetzt sind [11]. Die gute Wärmeleitfähigkeit in Verbindung mit einem hohen elektrischen Widerstand und großer thermischer Stabilität haben dem Berylliumoxid als Keramikwerkstoff in der Mikroelektronik und der Hochspannungstechnik große Bedeutung verliehen. Auch für viele Anwendungen in optischen Geräten und für Instrumente der Neutronen-, Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlentechnik ist Beryllium unentbehrlich. So wird es einerseits aufgrund seines niedrigen Neutronen-Absorptionsquerschnitts als Baumaterial für Kernreaktoren eingesetzt und findet andererseits auch bei der Herstellung von Austrittsfenstern für Röntgenstrahlen Anwendung. Hier hat das Beryllium durch seine 17mal schwächere Absorption von Röntgenstrahlung das Aluminium vollständig verdrängt.

Einer breiten Anwendung von Berylliumwerkstoffen steht jedoch immer die bereits erwähnte Toxizität dieser Stoffe entgegen. Vor allem in Form von Stäuben und Dämpfen können berylliumhaltige Stoffe schwerwiegende Erkrankungen des menschlichen Körpers hervorrufen, die auch häufig zum Tode führen [4–6, 12]. Nach dem Einatmen grösserer Mengen berylliumhaltiger Stoffe (400-600 mg/m<sup>3</sup>) kommt es zu schweren Entzündungen der Atemwege und der Lunge (Pneumonitis), die auch als Berylliose Typ Ohio bezeichnet werden [12, 13]. Eine chronische

Lungenschädigung durch berylliumhaltige Stoffe, die eigentliche Berylliose oder Berylliose Typ Massachusetts, kann schon durch Einatmen sehr niedriger Berylliumkonzentrationen ( $\leq 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Atemluft) über einen längeren Zeitraum hinweg auftreten [13]. Charakteristisch für diesen Krankheitstyp ist die lange, bisweilen symptomlose Latenzzeit von bis zu 20 Jahren. Desweiteren kann Beryllium Hauterkrankungen hervorrufen, die sich sehr verschiedenartig äußern. Beispielsweise zeigen mit berylliumhaltigen Stoffen verunreinigte Wunden einen schlechten Heilungsprozess (Ulzerationen und granulomatöse Geschwüre). Auch die Ausbildung allergischer Reaktionen bei Beryllium-exponierten Personen wird in der Literatur beschrieben [4, 6, 12]. Darüberhinaus ist auch die karzinogene Wirkung des Berylliums dokumentiert [4–6].

Trotz der teilweise gravierenden gesundheitlichen Gefahren, die von diesem Element ausgehen, erscheint die besonders in den '70er Jahren aufgeflamnte Hysterie gegenüber der Berylliumchemie keineswegs gerechtfertigt, wenn man bedenkt, daß sich beispielsweise jeder Raucher (natürlich auch jeder Passivraucher) ständig einer gewissen Berylliumintoxikation aussetzt. So wurden in Tabakprodukten Berylliumkonzentrationen gefunden, die bis zu  $0,74 \mu\text{g}/\text{Zigarette}$  entsprechen [6]. Trotzdem wurde in den Vereinigten Staaten von Amerika seit 1968 kein Fall akuter Berylliose mehr registriert [4].



# Kapitel 2

## Zielsetzung

Angesichts des wieder steigenden Interesses an Beryllium und seinen Verbindungen erscheint es überraschend, daß die Strukturchemie dieses Elementes recht wenig entwickelt ist. So enthält beispielsweise die aktuelle „Cambridge Structure Database“ [14] lediglich 117 Einträge von Röntgenstrukturanalysen berylliumhaltiger Verbindungen. Von besonderem Interesse sind seit dem Bekanntwerden der Toxizität des Berylliums die „bioanorganischen“ Verbindungen des Berylliums. Als Bindungspartner für Beryllium haben sich schon frühzeitig die Carbonsäuren angeboten. Dennoch sind bisher lediglich zwei Berylliumverbindungen mit monofunktionellen Carbonsäureliganden strukturell eindeutig aufgeklärt. Es sind dies zwei sogenannte „basische Berylliumacetate“ mit den Stöchiometrien  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCCH}_3)_6$  und  $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OCCH}_3)_8$ , die überraschende Konnektivitäten aufweisen. Damit ist die Essigsäure der einzige monofunktionelle Ligand, der Bestandteil einer strukturanalytisch untersuchten Beryllium-Koordinationsverbindung ist.

Ein Ziel dieser Arbeit war die strukturelle Charakterisierung neuer Prototypen aus dem

Bereich der mono- und di-funktionellen Komplexe mit Carbonsäuren. Von besonderem Interesse waren hierbei die *Aryl*-Carboxylate, über die abgesehen von einigen elementaranalytischen und wenigen massenspektrometrischen Befunden bisher nichts bekannt ist. Im Hinblick auf die äusserst geringe Zahl an eindeutig charakterisierten Berylliumverbindungen in der Literatur war auch eine sorgfältige und möglichst lückenlose Interpretation der spektroskopischen Daten der Modellverbindungen eine weitere wichtige Zielsetzung. Dieses Ziel sollte ergänzend auch unter Zuhilfenahme quantenchemischer *ab-initio*-Berechnungen verfolgt werden.

Einen vergleichsweise gut entwickelten Zweig der Berylliumchemie stellen die aquatischen Systeme dar. So gibt es vier röntgenstrukturanalytisch gesicherte molekulare Spezies, die in wässrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten als dominant angesehen werden. Diese sind das  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kation, das  $[\text{Be}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{3+}$ -Kation, das  $[\text{Be}_4(\text{OH})_{10}]^{2-}$ -Anion sowie das  $[\text{Be}_2(\text{OH})_7]^{3-}$ -Anion [15]. Im Gegensatz dazu ist das System  $\text{Be}^{2+}$ /Wasser/Wasserstoffperoxid so gut wie unerforscht. Es finden sich lediglich in der älteren Literatur einige Bemerkungen zur Nicht-Existenz von Berylliumperoxiden [10]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb die Reaktivität von Berylliummetall sowie  $\text{Be}^{2+}$ -Salzen gegen Wasserstoffperoxid und peroxidischen Reagenzien untersucht werden. Parallel war mit quantenchemischen Berechnungen zu prüfen, ob Beryllium-Peroxide als existent gelten können und wie sich die Bindungssituation in ihnen darstellt.

Im letzten Teil dieser Arbeiten sollte auch eine Frage geklärt werden, die sich in jüngeren Studien über Fluoroberyllate aufgeworfen hat. Im Rahmen von detaillierten  $^{19}\text{F}$ - und  $^9\text{Be}$ -NMR-spektroskopischen Studien an wässrigen Lösungen von  $\text{BeF}_2$  bei unterschiedlichen pH-



---

Werten und  $\text{Be}^{2+}/\text{F}^-$ -Konzentrationsverhältnissen konnten nie Hinweise auf Polyfluoroberyllate ( $[\text{Be}_n\text{F}_m]^{-(m-2n)}$ ) gefunden werden [15], obwohl zum einen die Analogie zum System  $\text{Be}^{2+}/\text{OH}^-$  und zum anderen die Festkörperstrukturen einiger Fluoroberyllate die Existenz solcher Spezies auch in Lösung, nahelegen. So soll angeblich ein Pyrofluoroberyllat  $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  aus wässrigen Lösungen auskristallisieren [16]. In einigen Versuchen galt es, in Festkörperreaktionen zu Pyrofluoroberyllaten zu gelangen und die Lösungen der Produkte NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Ergänzend dazu sollten ebenfalls *ab-initio*-Berechnungen angeschlossen werden, um Aufschluss über die Stabilität des isolierten Pyrofluoroberyllatanions ( $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ ) in der Gasphase zu gewinnen.



# Kapitel 3

## Kenntnisstand

### 3.1 Allgemeine Bemerkungen zum chemischen Charakter des Berylliums in seinen Verbindungen

Entsprechend seiner Stellung im Periodensystem zeigt das Element Beryllium im Vergleich zu den übrigen Erdalkalimetallen viele Besonderheiten [10]. Das  $\text{Be}^{2+}$ -Kation stellt mit dem höchsten bekannten Ladung/Ionenradius-Verhältnis  $z/r_I = 6,5 \text{ \AA}^{-1}$  eine besonders harte Lewis-Säure dar<sup>1</sup>. In dieser Hinsicht kommt es dem Aluminium mit  $z/r_I = 6,0 \text{ \AA}^{-1}$  wesentlich näher als den übrigen Erdalkalimetallen ( $z/r_I(\text{Mg}) = 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $z/r_I(\text{Ca}) = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $z/r_I(\text{Sr}) = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $z/r_I(\text{Ba}) = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ ). Das vergleichbar große Ladung/Ionenradius-Verhältnis der Elemente Beryllium und Aluminium drückt sich auch in einer Reihe von Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten der beiden Elemente aus, die bereits früh erkannt wurden und für die der Begriff „Schrägbeziehung“ Beryllium-

---

<sup>1</sup>Dieser Wert und alle weiteren sind entsprechend ihrer Abhängigkeit von „Ionenradien“ als Relativwerte im Rahmen einer konsistenten Meßwertesammlung solcher Radien zu sehen. Hier wurde Quelle [17] verwendet.

/Aluminium geprägt wurde. Überdies weist die Chemie des Berylliums Berührungspunkte mit der des Zinks auf [10]. So bildet Zink zum Beispiel ein basisches Acetat der Zusammensetzung  $M_4O(CH_3CO_2)_6$  ( $M = Zn$ ) [18], das isostrukturell zur entsprechenden Berylliumverbindung ist ( $M = Be$ ).

Mehr noch als die übrigen Erdalkalimetallkationen ist  $Be^{2+}$  als hartes Kation selbst nur schwer polarisierbar, wirkt aber auf Partneratome sehr stark polarisierend. Während Salze der schwereren Erdalkalimetalle kaum Abweichungen von einem streng ionischen Aufbau zeigen, nimmt Beryllium eine Sonderstellung ein. Sie zeigt sich u. a. in der Tendenz, Bindungen mit deutlich kovalentem Anteil auszubilden. Dieses Phänomen ist u.a. durch eine Vielzahl gut charakterisierter Organoberylliumverbindungen belegt [7].

In Molekülen der allgemeinen Formel  $BeX_2$  ( $X =$  einwertiger Bindungspartner) kommt dem Beryllium nur ein Elektronenquartett zu. Damit zählen die kovalenten Berylliumverbindungen formal zur Klasse der Elektronenmangelverbindungen. Bei  $BeCl_2$  wird in kondensierter Phase das Elektronendefizit durch Polymerbildung ausgeglichen.  $BeCl_2$  hat im Festkörper  $SiS_2$ -Struktur mit tetrakoordinierten Metallatomen (vgl. Abb. 3.1).

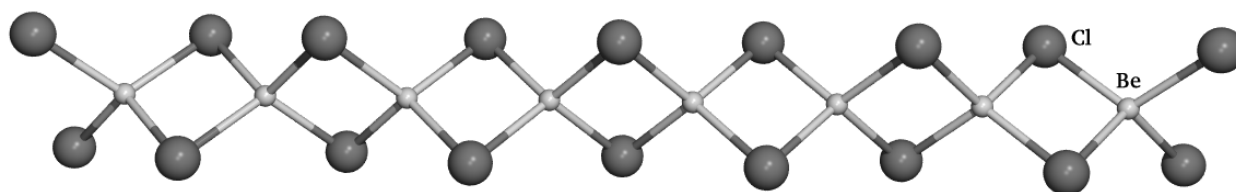


Abbildung 3.1: Struktur von  $\text{BeCl}_2$  im Festkörper. Das Koordinationspolymer ist isostrukturell zu  $\text{SiS}_2$ . Beryllium ist tetraedrisch von vier Chloratomen umgeben. Die „ $\text{BeCl}_4$ “-Tetraeder sind jeweils mit zwei weiteren „ $\text{BeCl}_4$ “-Tetraedern über gemeinsame, orthogonale Kanten verknüpft.

Erst ab einer Temperatur von ca.  $1000^\circ\text{C}$  geht ein nennenswerter Anteil des  $\text{BeCl}_2$  in die Gasphase über, wo es dimer und schließlich monomer vorliegt. Erwartungsgemäß besitzt das Monomere (VSEPR-Modell) lineare Geometrie. Auch  $\text{BeH}_2$  und  $\text{BeMe}_2$  weisen im festen Zustand einen von der  $\text{SiS}_2$ -Struktur abgeleiteten Aufbau auf. Die Bindungssituation der Wasserstoffatome bzw. der Kohlenstoffatome wird hier durch  $3z,2e$ -Bindungen beschrieben [19, 20]. Über Dreizentrenbindungen wird auch die in Abbildung 3.2 gezeigte, lange umstrittene Struktur des  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  erklärt [20, 21]. Diese Verbindung ist das einzige bisher bekannte Beispiel für Systeme mit sechsfach-koordinierten Berylliumatomen.

Abweichungen von der üblichen Koordinationszahl vier nach unten können durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden erreicht werden. So ist z.B. das Beryllium im dimeren  $\{\text{Be}[(\text{CF}_3)_3\text{CO}]_2\}_2$  dreifach [22] und im monomeren  $\text{Be}[2,6\text{-}^t\text{Bu}_2(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-1-O}]_2$  zweifach koordiniert [23]. Alle bisher röntgenographisch charakterisierten vierfach koordinierten Berylliumverbindungen weisen Tetraedergeometrie auf. Eine Ausnahme von dieser Regel liegt lediglich beim Berylliumphthalocyanin vor, wo die Geometrie vom planaren Liganden „erzwungen“ zu sein scheint. Es existiert aber bislang keine Röntgenstrukturanalyse dieser höchst instabilen Verbin-

dung [24].

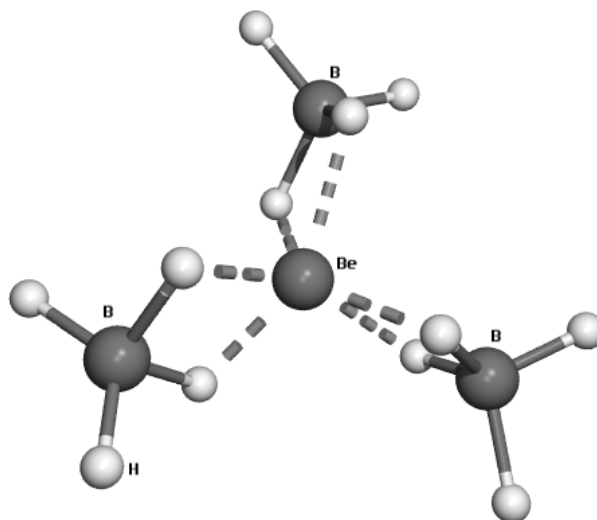


Abbildung 3.2: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des polymeren  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ . Das Berylliumatom ist verzerrt trigonal-antiprismatisch von 6 Wasserstoffatomen umgeben.

Ein Überblick über jüngere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Beryllium-Koordinationsverbindungen ist in [25] und [26] zu finden.

### 3.2 Das $\text{Be}^{2+}$ -Kation im wässrigen Medium

Die Chemie des Berylliums in wässriger Lösung wird zum einen von dem extrem hohen Ladung-zu-Radius-Verhältnis, zum anderen von der starken Oxophilie des Berylliums bestimmt. In reinem Wasser besitzt Beryllium bei hoher Verdünnung eine innere Koordinationssphäre von vier Wassermolekülen mit tetraedrischer Geometrie [10]. Dieses Strukturelement tritt beispielsweise auch in der Festkörperstruktur des kristallwasserhaltigen Sulfat- [27], Nitrat- [28] oder Oxalatsalzes [29] zutage. Im Tetra-aquoberylliumdikation  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  werden durch die stark polarisierende Wir-

kung des Berylliumkations die O-H-Bindungen der Wassermoleküle der inneren Koordinationssphäre acide, was zur Folge hat, daß Protonen dieser Sphäre leicht auf Wassermoleküle einer äußeren Koordinationssphäre übertragen werden können. Zieht man das in Gleichung 3.1 wiedergegebene Gleichgewicht zur Beschreibung der Acidität der Berylliumsalze heran, so kann man dem  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  einen  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von 6,5 zuordnen.



Bei pH-Werten größer als 4 bilden sich mehrkernige Beryllium-hydroxo-Komplexe. Im pH-Bereich zwischen 5 und 6 konnten Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]_{\text{aq}}^{3+}$  und  $[\text{Be}_2(\text{OH})]_{\text{aq}}^{3+}$  schon 1956 aufgrund potentiometrischer Titrations nachgewiesen werden [30]. Die Existenz der  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]_{\text{aq}}^{3+}$ -Spezies wurde später durch Isolierung und Röntgenstrukturanalyse der Verbindung  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pikrat})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gesichert [31]. Abbildung 3.3 zeigt die  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Einheit. Aufgrund Raman-spektroskopischer Untersuchungen wurde geschlossen, daß diese Geometrie auch in Lösung vorliegt [32].

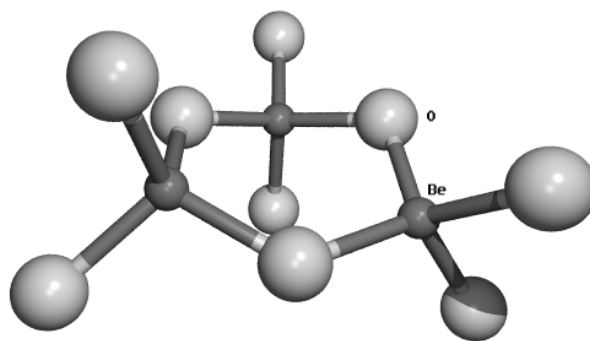
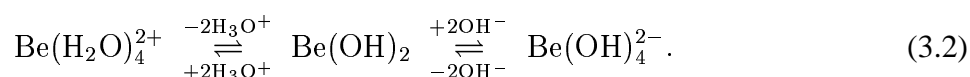


Abbildung 3.3: Festkörperstruktur der  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Einheit im  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pikrat})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

In stark verdünnten  $\text{Be}^{2+}$ -haltigen Lösungen mit pH-Werten zwischen 5 und 6 konnten in zahlreichen Untersuchungen Indizien für die Existenz weiterer mehrkerniger Beryllium-Hydroxo-

Komplexe gefunden werden, wobei die  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - und die  $[\text{Be}_2(\text{OH})]^{3+}$ -Spezies deutlich dominieren sollen [10, 33–45]. Diskutiert werden Komplexe mit den Stöchiometrien  $[\text{Be}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Be}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Be}_5(\text{OH})_6]^{4+}$ ,  $[\text{Be}_5(\text{OH})_7]^{3+}$ ,  $[\text{Be}_5(\text{OH})_8]^{2+}$  und  $[\text{Be}_6(\text{OH})_8]^{4+}$ .

Ab einem pH-Wert von ungefähr 5,8 kommt es zur Ausfällung eines weißen Berylliumhydroxid-Niederschlags. Bei den Salzen von Oxosäuren wie Sulfaten oder Nitraten treten schon bei einem niedrigeren  $\text{OH}^-/\text{Be}^{2+}$ -Verhältnis als bei den Halogeniden Fällungen auf. Dies läßt sich damit erklären, daß die Anionen in die Fällungen eingebaut werden [10]. Berylliumhydroxid-Niederschläge haben ähnlich wie Aluminiumhydroxid-Niederschläge („Schrägbeziehung“) eine weiße, gelatinöse Erscheinungsform und sind gemäß Gleichung 3.2 amphoter.



Frisch gefälltes, wasserhaltiges Berylliumhydroxid altert und geht in eine in Säuren schwerlösliche Form über, die in zwei Modifikationen, als  $\alpha$ - $\text{Be}(\text{OH})_2$  und  $\beta$ - $\text{Be}(\text{OH})_2$ , existiert. Die  $\alpha$ -Form ist metastabil gegenüber der  $\beta$ -Form und stellt dementsprechend auch das primäre Alterungsprodukt dar [46, 47]. Die  $\beta$ -Form kann auch durch langsame Hydrolyse des Natriumberyllates  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  gewonnen werden und kristallisiert in der „ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Struktur“, einer durch Wasserstoffbrückenbindungen leicht verzerrten  $\beta$ -Cristoballit-Struktur [48, 49].



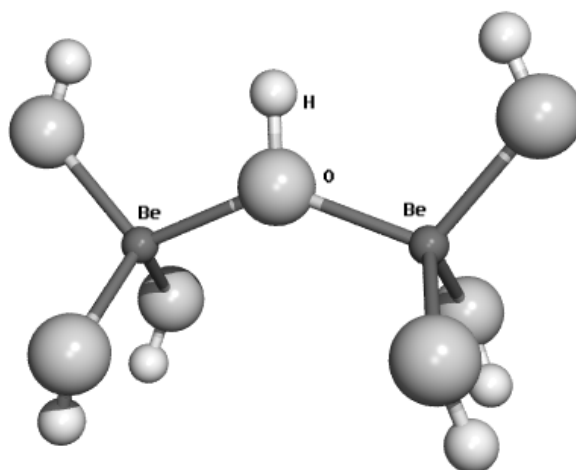


Abbildung 3.4: Festkörperstruktur des  $[\text{Be}_2(\text{OH})_7]^{3-}$ -Anions im  $\text{Ca}_2[\text{Be}_2(\text{OH})_7][\text{H}_3\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Es handelt sich um zwei eckenverknüpfte  $\text{Be}(\text{OH})_4$ -Tetraeder in „gestaffelter“ Konformation.

In stark alkalischen Medien löst sich frisch gefälltes Berylliumhydroxid rasch auf. Neueren Erkenntnissen zufolge können hier neben dem schon früh postulierten Tetrahydroxoberyllat  $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$  [10] die zwei- und vierkernigen Beryllate  $[\text{Be}_2(\text{OH})_7]^{3-}$  und  $[\text{Be}_4(\text{OH})_{10}]^{2-}$  eine maßgeblich Rolle spielen [15]. Die Existenz dieser Beryllium-hydroxo-Komplexe wurde durch Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen  $\text{Ca}_2[\text{Be}_2(\text{OH})_7][\text{H}_3\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2[\text{Be}_4(\text{OH})_{10}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bestätigt. Die Struktur des in Abbildung 3.4 dargestellten  $[\text{Be}_2(\text{OH})_7]^{3-}$ -Anions entspricht der des  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Die  $\text{OH}^-$ -Gruppen treten sowohl terminal als auch verbrückend auf. Das in Abbildung 3.5 wiedergegebene  $[\text{Be}_4(\text{OH})_{10}]^{2-}$ -Anion weist eine adamantanartige Käfigstruktur auf. Auch hier zeigen sich sowohl terminale als auch verbrückende OH-Einheiten.

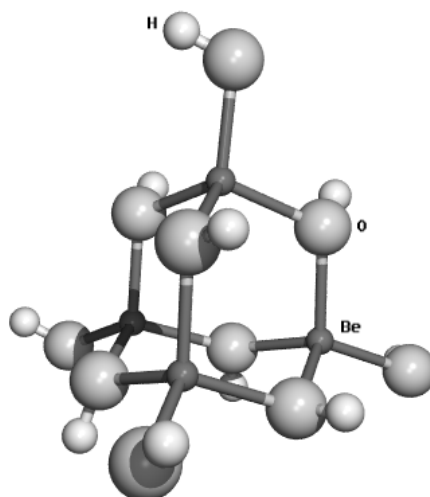


Abbildung 3.5: Festkörperstruktur des  $[\text{Be}_4(\text{OH})_{10}]^{2-}$ -Anions im  $\text{Na}_2[\text{Be}_4(\text{OH})_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Geometrie kann durch jeweils dreifache Eckenverknüpfungen von vier  $\text{Be}(\text{OH})_4$ -Tetraedern konstruiert werden.

Aufgrund dieser Erkenntnisse können zwei Gleichgewichtsreaktionen formuliert werden (Gleichung 3.3), die einen weiteren Schritt zur Aufklärung der vielfältigen und faszinierenden Aquo/Oxo/Hydroxo-Chemie des Berylliums bedeuten [15].

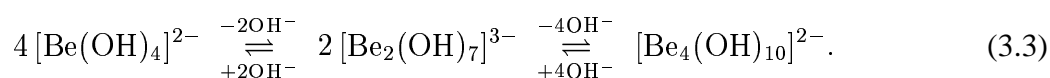


Abbildung 3.6 zeigt zusammenfassend die dominierenden Berylliumspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Der Vergleich mit der wässrigen Chemie anderer Elemente des Periodensystems zeigt, daß hier Parallelen zur Chemie der Kieselsäuren vorliegen. Der Unterschied der Kondensationsprodukte liegt in der Art der Überbrückung. Die Siliciumatome ( $\text{Si}^{4+}$ -Kationen) sind in den Silikaten über Sauerstoffatome ( $\text{O}^{2-}$ -Anionen) verbrückt, während in den Beryllaten die Berylliumatome (bzw. die  $\text{Be}^{2+}$ -Kationen) über Hydroxylgruppen ( $\text{OH}^-$ -Anionen) verknüpft sind. Offenbar ist die

Acidität von OH-Gruppen, die zwei Siliciumatome überbrücken, durch die besonders hohe Ladungsdichte ( $2 \times \text{Si}^{4+}$  !) so stark erhöht, daß vollständige Deprotonierung eintritt.

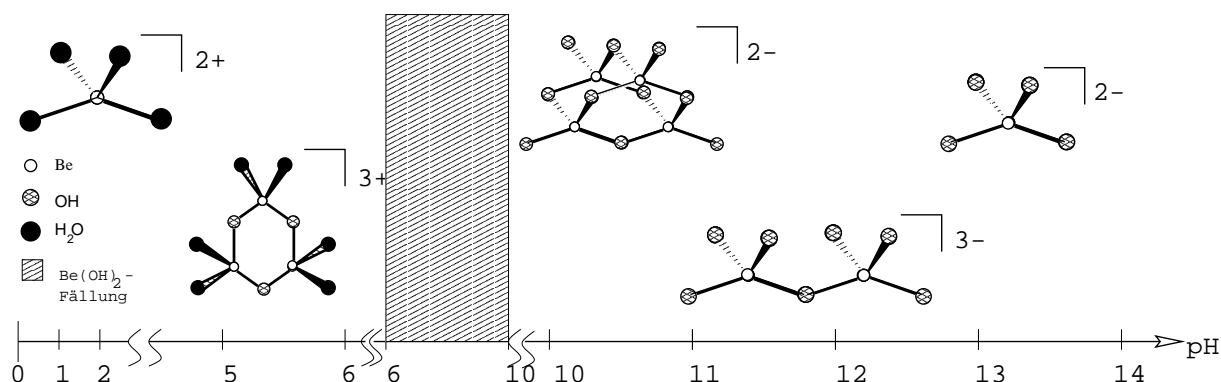


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der strukturell gesicherten Beryllium-Aquo-Hydroxo-Komplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die gezeigten Strukturen stellen beim entsprechenden pH-Wert die dominierende Spezies dar. Zur kompakteren Darstellung wurde die Ordinate in vier teilweise überlappende und unterschiedlich skalierte Abschnitte aufgeteilt.

### 3.3 Die Peroxide der Elemente Lithium, Magnesium, Bor und Zink

Heuristische Plausibilitätsbetrachtungen über die Existenz einer chemischen Verbindung und ihrer Eigenschaften stützen sich sehr häufig auf Beziehungen im Periodensystem der Elemente. Die folgenden Unterkapitel geben einen Überblick über die peroxidischen Verbindungen der Nachbarelemente des Berylliums: Lithium, Bor und Magnesium. Aufgrund der oben ausgeführten Parallelen zwischen der Beryllium- und der Zink-Chemie schließt sich auch ein Abschnitt über Zinkperoxide an.

### 3.3.1 Lithiumperoxid

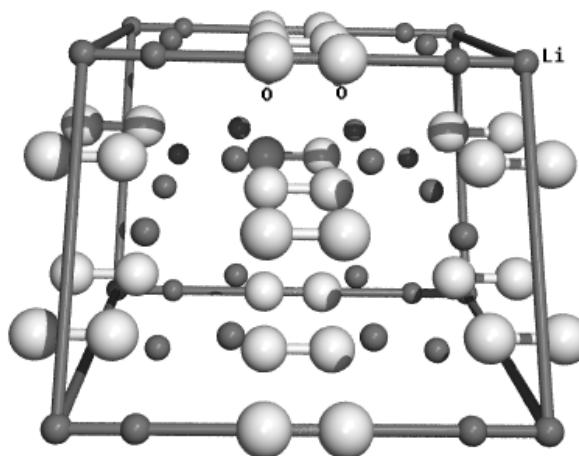


Abbildung 3.7: Festkörperstruktur des hexagonalen Lithiumperoxids. Dem Gitter liegt eine hexagonale „Hantelpackung“ von Peroxoanionen zugrunde, in welche die Lithium-Kationen eingebaut sind. Der O-O Abstand in den Peroxidationen beträgt 1,484 Å.

Lithiumperoxid konnte erstmals Anfang des 20. Jahrhunderts von *de Forcrand* dargestellt und charakterisiert werden [50]. *De Forcrand* setzte dazu eine ethanolische Lösung von Lithiumhydroxid mit 30%iger Wasserstoffperoxidlösung um. Dabei bildete sich  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , woraus er nach einmonatigem Trocknen über Phosphorpentoxid eine Verbindung der Stöchiometrie  $\text{Li}_2\text{O}_2$  erhielt. Dieses Verfahren ist auch in unserer Zeit noch die Methode der Wahl, um im industriellen Maßstab Lithiumperoxid darzustellen [50]. Eine genauere Untersuchung der nach obiger Synthesvorschrift erhaltenen Niederschläge hat gezeigt, daß diese stets ein Gemisch mehrerer diskreter Phasen darstellen, von denen die Verbindungen  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  identifiziert wurden. Die Existenz des Trihydrats konnte jedoch nicht endgültig bestätigt werden [49, 51–53]. Die Massenanteile der einzelnen Phasen am Niederschlag hängen dabei von dem Gehalt an Wasserstoffperoxid und Lithiumhydroxid sowie von der Tempe-

ratur ab. Untersuchungen zum thermischen Zerfall von  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  haben gezeigt, daß die erstere Verbindung zwischen 100 und 140°C dehydratisiert wird. In der zweiten Verbindung zersetzt sich im Temperaturintervall zwischen 85 und 150°C das kokristallisierte Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser, wobei gleichzeitig der gesamte Wasseranteil verloren geht [51, 53]. Diese Untersuchungen bilden die Grundlage der industriellen Herstellung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  [51].

Auch zur Darstellung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  im Labormaßstab existiert eine Reihe gut erprobter Vorschriften (siehe dazu [50] S.25 f).

Die Festkörperstruktur des  $\text{Li}_2\text{O}_2$  konnte zusammen mit den Strukturen der übrigen Alkalimetallperoxide 1957 von *Föppl* mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden [54]. Es liegen ionische Gitter vor, denen eine sog. „Hantelpackung“ von Peroxid-Anionen zugrunde liegt, in welche die Kationen eingebaut sind (vgl. Abbildung 3.7). Lithiumperoxid ist verglichen mit anderen Peroxiden von ungewöhnlicher thermischer Stabilität. So enthält es bis zu einer Temperatur von 342°C noch beträchtliche Anteile peroxidischen Sauerstoffs. Thermische Untersuchungen am System  $\text{Li}_2\text{O}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$  haben gezeigt, daß bei 225°C eine irreversible polymorphe Transformation auftritt, die durch die Existenz einer zweiten Modifikation des Lithiumperoxids erklärt wurde [55]:



Für die Reaktion  $\text{Li} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{Li}_2\text{O}_2$  ist  $\Delta G_{298}^\circ = -284,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{298}^\circ = -317 \pm 8 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta S_{298}^\circ = -108,8 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  [56].<sup>2</sup>

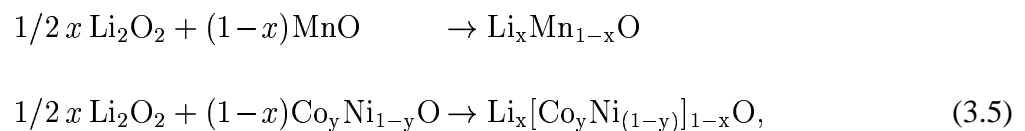
Lithiumperoxid reagiert im Temperaturbereich bis 300°C mit Wasserdampf zu Lithiumoxid-Hydrat und Sauerstoff, mit feuchtem Kohlendioxid bilden sich Lithiumcarbonat und Sauerstoff.

---

<sup>2</sup>Die entsprechenden Werte für 400, 452 und 500 K sind in [57] aufgeführt.

Diese Eigenschaften zusammen mit der vergleichsweise geringen Dichte von  $2,33 \text{ g/cm}^3$  haben zur Anwendung von Lithiumperoxid zur Atemluftregeneration in der Raumfahrt und in Unterwasserfahrzeugen geführt.

Auch in der Halbleitertechnologie hat das Lithiumperoxid Anwendung gefunden. So bilden sich beim Sintern mit den Oxiden von Mangan, Nickel, Cobalt [58–60], Zink und Kupfer [61] und mit festen Lösungen von Übergangsmetalloxiden wie z.B.  $\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$  [62] binäre und ternäre Verbindungen



die Halbleitereigenschaften aufweisen und als Thermogeneratoren verwendet werden können. Schließlich kann Lithiumperoxid zur Herstellung wasserfreien Lithiumoxids verwendet werden.

### 3.3.2 Magnesium-Peroxoverbindungen

*Vol'nov* konnte durch Löslichkeitsuntersuchungen am System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von 0 bis  $20^\circ\text{C}$  die Existenz von Verbindungen der Stöchiometrien  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{MgO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die mit Wasserstoffperoxid im Gleichgewicht liegen, nachweisen [63]. Zwar wurde bisher noch kein reines Magnesiumperoxid hergestellt, doch kann aufgrund von pulverdiffraktometrischen Messungen die Festkörperstruktur des  $\text{MgO}_2$  (siehe Abbildung 3.8) als aufgeklärt gelten [64].

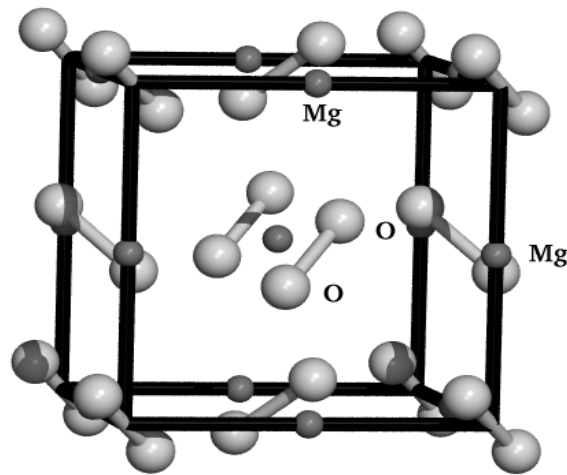


Abbildung 3.8: Festkörperstruktur des Magnesiumperoxids. Dem Gitter liegt eine kubisch-dichteste „Handtelpackung“ von Peroxid-Anionen zugrunde. Die Magnesium-Kationen sind in die „Oktaederlücken“ eingebaut. Der O-O Abstand in den Peroxid-Anionen beträgt 1,412 Å.

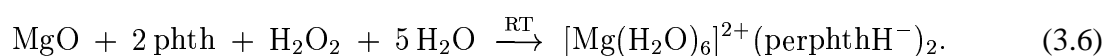
Für die Reaktion  $1/2 \text{Mg} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{Mg}_2\text{O}_2$  ist  $\Delta G_{298}^\circ = -284,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{298}^\circ = -311 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ , und  $\Delta S_{298}^\circ = -83,7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  [65].

Magnesiumperoxid<sup>3</sup> wird im industriellen Maßstab aus Magnesiumoxid oder einer Magnesiumhydroxid-Suspension und Wasserstoffperoxid hergestellt [66]. Die Produkte werden in der Medizin gegen Hyperazidität des Gastro-Intestinal-Trakts, bei diabetischer Ketonurie und zur Herstellung von Salben, Zahnpasten und Pudern verwendet, aber auch zur Wasserdesinfektion oder als Baumwollbleichmittel.

<sup>3</sup>Diese Produkte enthalten meist zwischen 50 und 60%  $\text{MgO}_2$ , der Rest ist  $\text{MgO}$ .

### 3.3.2.1 Hexaaquomagnesium(II)-bis(hydrogenperphthalat)

1982 gelang die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung des seit längerem bekannten Hexaaquomagnesium(II)-bis(hydrogenperphthalats) [67]. Die Darstellung erfolgt gemäß Gleichung (3.6) durch Umsetzung eines Feststoffgemischs von Magnesiumoxid und Phthalsäureanhydrid (= pthh) mit 30%iger Wasserstoffperoxidlösung. Die Temperatur darf dabei 15 °C nicht übersteigen [67].



Der Röntgenstrukturanalyse zufolge (vgl. Abbildung 3.9) ist der Festkörper aus oktaedrischen  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Kationen und „Hydrogenperphthalat-Anionen“ ( $\text{perphthH}^- = \text{m-C}_6\text{H}_4(\text{COOOH})(\text{COO}^-)$ ) aufgebaut. Die Percarbonsäuregruppe liegt nur mono-deprotoniert vor, was aufgrund der geringen Acidität<sup>4</sup> der Persäuregruppe der Erwartung entspricht. Die Percarbonsäuregruppe ist bei einem Diederwinkel von 8,6° annähernd koplanar zum aromatischen Ring. Interessanterweise steht dagegen die Carboxylgruppe mit einem Winkel von 79,2° fast senkrecht auf dieser Ebene. Dieses unerwartete Strukturmotiv ist durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen<sup>5</sup> bedingt, das über die Carboxylat-Sauerstoffatome und die an die Magnesiumatome koordinierenden Wassermoleküle ausgebildet wird.

<sup>4</sup>Die im Vergleich zu anderen Peroxoverbindungen relativ hohe Stabilität der Persäuren liegt in der Möglichkeit einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Persäure-Wasserstoff und Carboxyl-Sauerstoffatomen und der sich daraus ergebenden fünfgliedrigen Ringe begründet. Damit geht die Stabilität der Persäurefunktion kanonisch mit ihrer geringen Acidität einher.

<sup>5</sup>Die O···H Abstände liegen zwischen 2,61 und 2,82 Å.



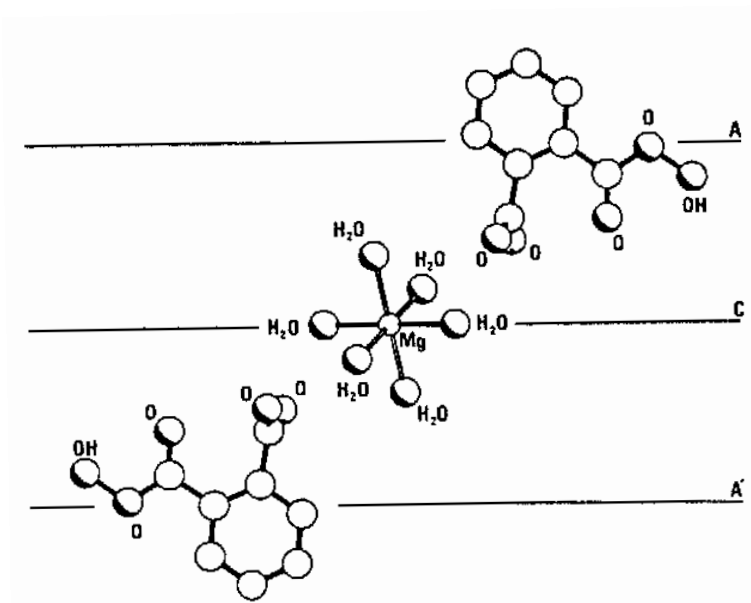


Abbildung 3.9: Festkörperstruktur des  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5)_2$ . Die Elementarzelle ist monoklin. Dem Gitter liegt eine  $\text{ACA}'$ -Schichtfolge zugrunde. Dabei bildet  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  die C-Schichten, und das „Hydrogenperphthalat“-Anion die A- und A'-Schichten. Die Schichten werden von einem Netzwerk aus intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.

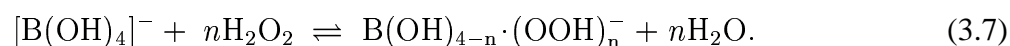
Im Hinblick auf die noch fehlenden Berylliumperoxo-Verbindungen ist an dieser Verbindung besonders interessant, daß für das Magnesium-Kation die Koordination an Wassermoleküle gegenüber der Koordination an Percarboxyl- und Carboxylatgruppen bevorzugt ist.

In der Technik findet das „Magnesiumperphthalat“ Anwendung als Bleichmittel [67].

### 3.3.3 Perborat-Anionen

Die ersten stichhaltigen Hinweise für die Existenz eines Perborat-Anions wurden 1927 von *Menzel* aufgrund von Leitfähigkeitmessungen und kryoskopischen Untersuchungen an wässrigen Lösun-

gen von Borsäure und Wasserstoffperoxid gefunden [68]. Sie konnten durch potentiometrische Studien der Bildungsreaktion [Gleichung (3.7)] des Perborats bestätigt werden [69].



Aus differential-potentiometrischen Titrationsen wurde später auf die Existenz zweier verschiedener Perborsäuren geschlossen [70]. Dem Natriumperborat als bestuntersuchtem Salz der Perborsäure werden oft die Formeln  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zugeordnet. Schon die hohe „Sauerstoffaktivität“ des Perboratanions ließ eine zweikernige Konfiguration vermuten [68]. *Connor* und *Richards* glaubten bei  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen von Natriumperborat Hinweise auf die Anwesenheit von Kristall-Wasser und Kristall-Wasserstoffperoxid erhalten zu haben [71].  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen des Natriumsalzes ergaben eine große Quadrupolkonstante erster Ordnung und legten damit eine wohl aufgrund von Peroxobrücken stark verzerrte tetraedrische Geometrie an den Boratomen nahe [72]. 1961 ist es schließlich *Hansson* gelungen, die Festkörperstruktur des Natriumperborats durch Röntgenstrukturanalyse aufzuklären [73]. Die Boratome liegen, wie Abbildung 3.10 zeigt, als Bestandteil eines sesselkonfigurierten sechsgliedrigen Ringes in tetraedrischer Konfiguration vor. Die Diederwinkel an den Peroxobrücken betragen ca.  $64^\circ$ . Auf dieser Grundlage ist also allein die Formel  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zutreffend. Natriumperborat ist gegenwärtig neben dem „Natriumpercarbonat“ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ ) das wichtigste großindustriell produzierte Bleichmittel, das als Zusatz in Waschmitteln eingesetzt wird.

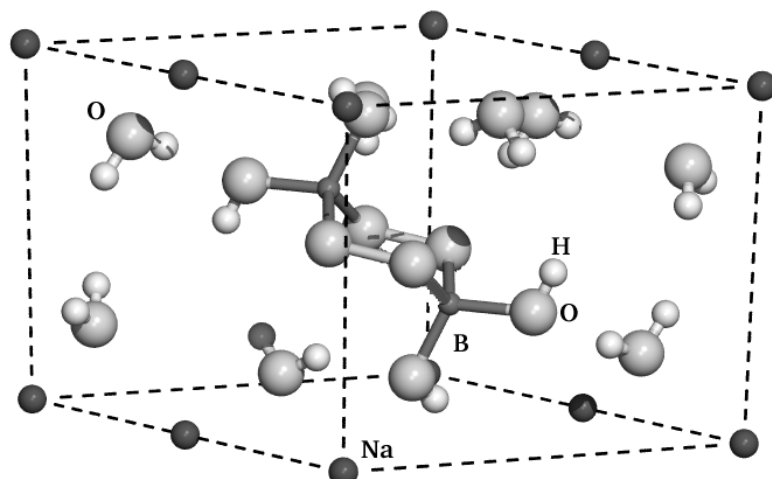


Abbildung 3.10: Festkörperstruktur von  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Dargestellt ist der Inhalt der Elementarzelle.

### 3.3.4 Zink-Peroxoverbindungen

#### 3.3.4.1 Zinkperoxid

Untersuchungen am System  $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von  $-20^\circ$  bis  $+30^\circ\text{C}$  haben die Existenz verschiedener fester Phasen unbekannter Zusammensetzung gezeigt [74–76]. Nur eine Verbindung der Stöchiometrie  $\text{ZnO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  konnte aus diesen komplexen Gemischen isoliert werden [77]. Die Aufklärung der Festkörperstruktur des Zinkperoxid-Semihydrats gelang *Pušelj* anhand einer Röntgenpulverdiagrammanalyse unreiner Zinkperoxide, die auf elektrochemischem Weg bzw. durch Oxidation von Zink mit Wasserstoffperoxid gemäss Gleichung 3.8 gewonnen wurden [78].

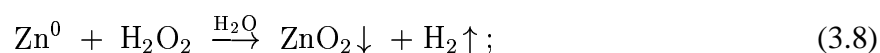


Abbildung 3.11 zeigt das Ionengitter des Zinkperoxids. Das Material liegt als weißer Feststoff vor, der sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt und in Wasser schwer löslich ist. Die molare

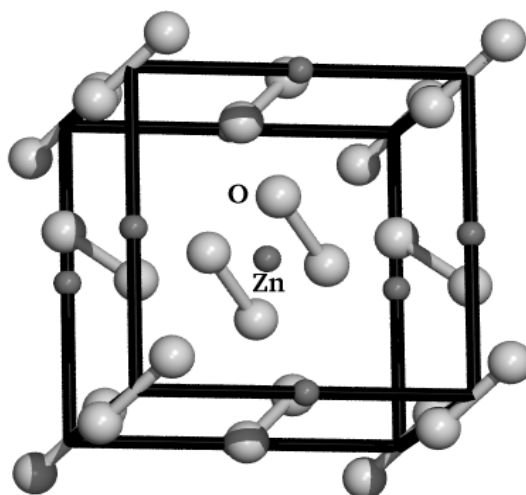


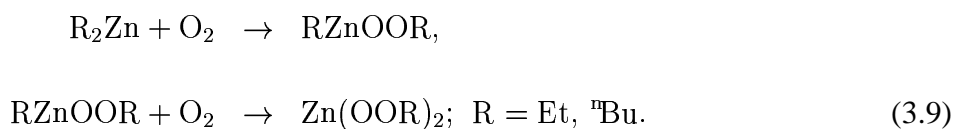
Abbildung 3.11: Festkörperstruktur des Zinkperoxids nach [78]. Das  $\text{ZnO}_2$ -Gitter ist zum  $\text{MgO}_2$ -Gitter isomorph. In dieser Darstellung erkennt man die der kubisch-dichtesten Packung eigenen ABC Schichtfolgen. Die Kationen sind verzerrt-oktaedrisch von einzelnen Sauerstoffatomen der Peroxid-Anionen umgeben. Der O-O Abstand beträgt  $1,465 \text{ \AA}$ .

Bildungsenthalpie wird auf  $83 \pm 15 \text{ kcal}$  geschätzt [79].

Industriell produziertes „Zinkperoxid“ enthält ca. 55 %  $\text{ZnO}_2$ . Es wird hauptsächlich für medizinische Zwecke und in der Kosmetik verwendet [80, 81]. Darüberhinaus gibt es auch Anwendungen als Inhibitor in der Gummi-Vulkanisation [82] und als Füllstoff für Siloxan-Elastomere [83].

### 3.3.4.2 Zink-Alkylperoxide

Zink-alkylperoxide werden durch direkte Oxidation von Organo-Zink-Verbindungen mit Sauerstoff gemäß den Gleichungen 3.9 gebildet [84–86].



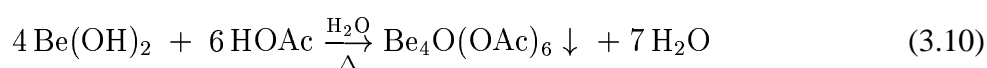
Die Produkte sind diamagnetische Feststoffe, die in feuchter Luft rasch hydrolysiert werden und beim Erhitzen heftig detonieren [50].

## 3.4 Berylliumcarboxylate und Carboxylatoberyllate

Die Berylliumcarboxylate (und Carboxylatoberyllate) stellen aufgrund der bereits erwähnten Oxo-philie des Berylliumdikations (s. Kapitel 3.1) einerseits und der biologischen Relevanz der Carbonsäuren andererseits eine sehr interessante Verbindungsklasse dar. In struktureller Hinsicht sind diese Verbindungen äusserst vielfältig. Da eines der Hauptziele dieser Arbeit die strukturelle Charakterisierung neuartiger Berylliumkomplexe ist, werden im Folgenden einige röntgenstrukturanalytisch untersuchte Berylliumverbindungen der Carbonsäuren bevorzugt diskutiert.

### 3.4.1 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-acetat

Setzt man Essigsäure und Berylliumhydroxid in wässriger Lösung nach Gleichung 3.10 um, so erhält man in hohen Ausbeuten das sogenannte „basische Berylliumacetat“ [87].



Es handelt sich um einen weissen kristallinen Feststoff, der in der Hitze unzersetzt sublimiert, in organischen Lösungsmitteln gut und in Wasser unlöslich ist. 1959 gelang die Röntgenstrukturanalyse der kubischen Modifikation dieser Verbindung [88](Abbildung 3.12). Die vier Berylliumatome, die das zentrale Sauerstoffatom umgeben, bilden einen regelmässigen Tetraeder, die Methylkohlenstoffatome einen regelmässigen Oktaeder. In Tabelle 3.1 sind einige ausgewählte Bindungsparameter wiedergegeben.

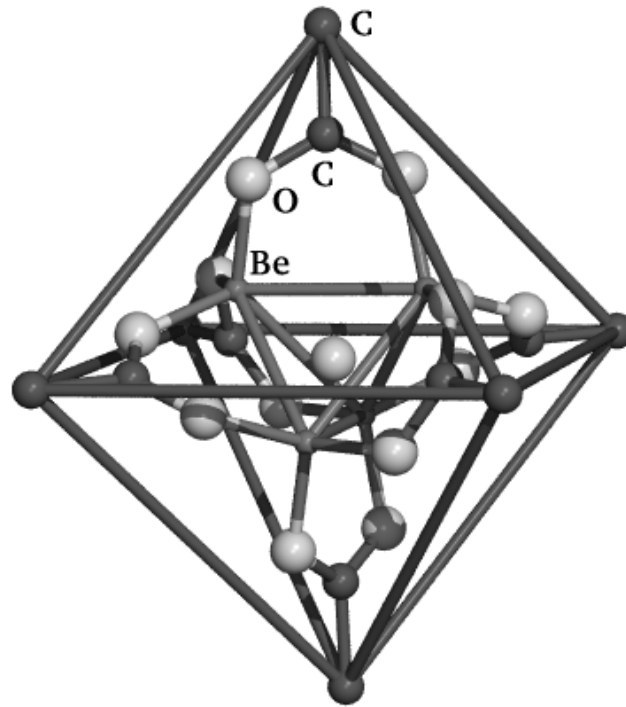


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Festkörperstruktur des „basischen Berylliumacetats“ in der kubischen Modifikation. Die vier Berylliumatome, die um das zentrale Sauerstoffatom angeordnet sind, bilden ein regelmässiges Tetraeder, die Methylkohlenstoffatome ein regelmässiges Oktaeder.

O-Be	1,6657
Be-O-Be'	109,47
O1-Be	1,6235
O1-C1	1,2445
O1-C1-O2	122,55
C1-C2	1,5000

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungsparameter des Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-acetats. Abstände sind in  $10^{-10}$  m [ $\text{\AA}$ ] und Winkel in Grad angegeben.

Ein alternativer Weg zur Darstellung der „basischen Berylliumcarboxylate“ führt über die Umsetzung der organischen Säuren (oder ihrer Anhydride) mit wasserfreiem Berylliumchlorid in organischen Solventien (Chloroform oder Benzol) [89,90]. *Grigor'ev* führte eine Vielzahl von Additions- und Substitutionsreaktionen an  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$  durch, die unter anderem auch gemischte „basische Berylliumcarboxylate“ zugänglich gemacht haben [91]. Darüberhinaus konnte in einer bemerkenswerten thermischen Zersetzungsreaktion von  $\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 3\text{EtNH}_2$  eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8$  erhalten werden. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen haben gezeigt, daß das  $\text{Be}_6\text{O}_2$ -Grundgerüst eine inverse  $\text{B}_2\text{H}_6$ -Struktur aufweist [92]. Acht der elf Tetraederkanten sind durch Acetatgruppen überbrückt (siehe Abbildung 3.13).

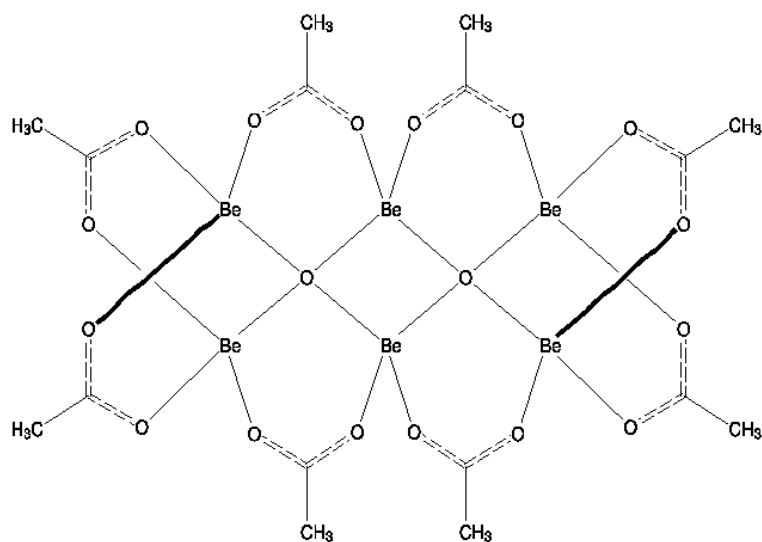


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der  $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OAc})_8$ -Struktur [92].

### 3.4.2 Dikalium-bis(maleato)beryllat-monohydrat

Die Umsetzung von  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Maleinsäure (*E*-1,2-Ethenbicarbonsäure) und  $\text{BaSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  im molaren Verhältnis von 1:2:1 führt bei pH-Werten zwischen 5,5 und 5,8 (Zugabe von KOH) zur Bildung eines Berylliumchelatkomples-Anions, das gemäss Reaktion 3.11 als  $[\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_2)_2]^{2-}$  formuliert werden kann [15].



Durch Überschichten einer konzentrierten wässrigen Lösung von  $\text{K}_2\{\text{Be}[\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_2]_2\}$  mit Aceton konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{K}_2\{\text{Be}[\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  gezüchtet werden. Das Dikalium-bis(maleato)beryllat-monohydrat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnna* mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Kristallgitter setzt sich aus zwei kristallographisch äquivalenten Kaliumatomen und einem spirocyclischem  $\text{C}_2$ -symmetrischen Doppelchelatanion  $\{\text{Be}[\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_2]_2\}^{2-}$  zusammen. Die zweizählige Achse verläuft durch das Berylliumatom und halbiert die exocyclischen O-Be-O Winkel (siehe Abbildung 3.14.) Die Carboxylatgruppen sind über jeweils ein Sauerstoffatom an das Berylliumkation koordiniert (O1,O2) und treten über die verbleibenden Sauerstoffatome mit den Kaliumatomen in Wechselwirkung.



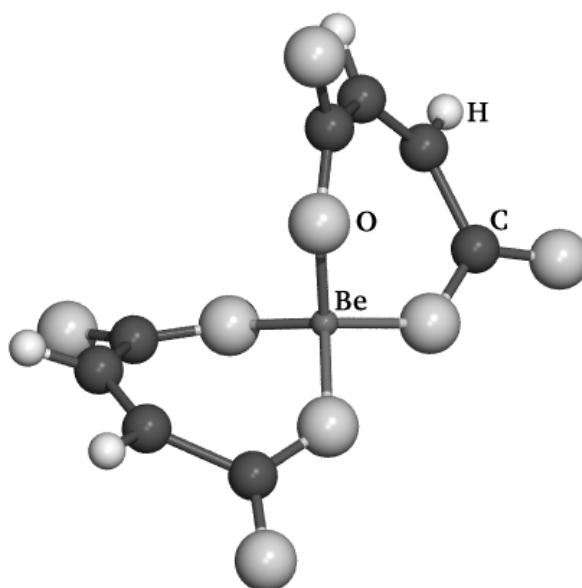
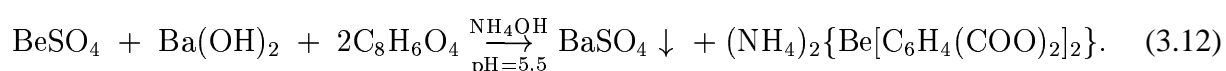


Abbildung 3.14: Festkörperstruktur des  $\{\text{Be}[\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_2]_2\}^{2-}$  Dianions im  $\text{K}_2\{\text{Be}[\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15].

Die Carboxylatgruppen sind gegenüber der olefinischen Kohlenstoffebene leicht verdreht. Diese Torsion ermöglicht eine nahezu ideale Tetraedergeometrie am Berylliumatom. Die endozyklischen Winkel betragen  $110,70(5)^\circ$ . In wässrigen Lösungen liegt NMR-spektroskopischen Befunden zufolge ein pH- und konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen  $\text{Be}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $[\text{Be}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  und  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  vor.

### 3.4.3 Ein Di(ammonium)-bis(phthalato)beryllat

In Analogie zur Darstellung des Bis(maleato)beryllates nach Reaktion 3.11 kann das Bis(phthalato)beryllat hergestellt werden [15]:



Durch Überschichten einer konzentrierten wässrigen Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\{\text{Be}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2\}$  mit Aceton wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO})_2\{\text{Be}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2\}$  gezüchtet. Das Dikalium-bis(phthalato)beryllat kristallisiert mit den ungewöhnlichen (2-Methyl-4-oxopentan-2-yl)ammonium-Kationen  $([\text{Me}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{NH}_3]^+)$  als Gegenionen<sup>6</sup> in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und enthält vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

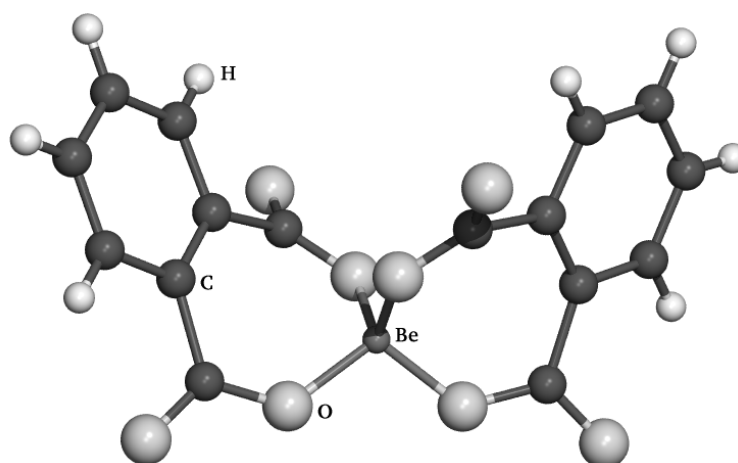


Abbildung 3.15: Festkörperstruktur des  $\{\text{Be}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2\}^{2-}$  Dianions im  $(\text{Me}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{NH}_3)_2\{\text{Be}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15].

Das Kristallgitter setzt sich aus Beryllat-Dianionen, die keine kristallographische Symmetrie aufweisen, und – zur Kompensation der negativen Ladung – zwei kristallographisch unabhängigen Kationen zusammen, die durch eine Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Im Dianion ist das Zentralatom Beryllium durch zwei Phthalat-Anionen chelatisiert. In Analogie zum Bis(maleato)beryllat (siehe Kap. 3.4.2) ist auch hier das Berylliumatom Spirozentrum zweier siebengliedriger Ringe. Die Carboxylgruppen liegen nicht in der Ebene des aromatischen Ringes, was aber in diesem Falle nicht überrascht, da die intrinsische sterische Behinderung der Säuregruppen

<sup>6</sup>Diese bilden sich in einer der *Mannich*-Reaktion ähnlichen Reaktion aus Aceton und Ammoniak.

bei der Phthalsäure größer als bei der Maleinsäure ist. Sowohl die *exo*- als auch die *endo*zyklischen O-Be-O Winkel sind hier ideal tetraedrisch.

Wie bei den entsprechenden Maleinsäurekomplexen liegen in wässrigen Lösungen konzentrations- und pH-abhängige Gleichgewichte zwischen  $\text{Be}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $[\text{Be}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]^{2-}$  und  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3]^{3-}$  vor.

### 3.5 $^9\text{Be}$ -NMR Spektroskopie

In den letzten Jahren entwickelte sich die  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektroskopie zu einer idealen Ergänzung der etablierten Standardanalytikmethoden für Studien der Berylliumkomplexierung in Lösung. Das Reinelement Beryllium ( $^9\text{Be}$ ) besitzt einen Kernspin von  $+3/2$ . Der Atomkern ist im NMR-Experiment 78,8 mal empfindlicher als der  $^{13}\text{C}$ -Kern. Die Resonanzfrequenz beträgt 56,18 MHz bei einer magnetischen Feldstärke von 9,39 T (die Resonanzfrequenz des  $^1\text{H}$ -Kerns bei dieser Feldstärke beträgt 400 MHz). Da der Bereich der chemischen Verschiebungen in den  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektren mit ca. 40 ppm relativ klein ist (-20 bis 20 ppm; Standard 1 M wässrige  $\text{BeSO}_4$ -Lösung:  $\delta([\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) = 0$  ppm), sind bereits Verschiebungsdifferenzen von 1 ppm signifikant [93, 94]. Beryllium-Kerne besitzen ein Quadrupolmoment von  $5,288 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$  [95]. Die Resonanzlinien sind daher in der Regel stark verbreitert, wodurch die Detektion des  $^9\text{Be}$ -Kerns vor allem in unsymmetrischer Umgebung erschwert wird. Angesichts des geringen Datenmaterials (vgl. Tabelle 3.2) lassen sich nur schwer Trends der chemischen Verschiebungen des Berylliums erkennen. Die Tieffeldverschiebung der Resonanzen (Entschirmung des  $^9\text{Be}$ -Kerns) mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten entspricht den Erwartungen. Eine Zunahme der Koordinationszahl (von 3 auf 4) bedingt offenbar eine stärkere Abschirmung des  $^9\text{Be}$ -Kerns

(Hochfeldverschiebung des Signals). Die von *Power* angegebenen  $^9\text{Be}$ -Verschiebungen für niedrig koordinierte Berylliumverbindungen bestätigen diese Grundtendenzen [96]. Alle bisher ermittelten skalaren  $^1\text{J}$ -Kopplungskonstanten des  $^9\text{Be}$ -Kerns zu Heterokernen sind relativ klein ( $^1\text{J}_{\text{Be},X} < 50$  Hz), was auf den hohen ionischen Charakter der von Beryllium eingegangenen Bindungen zurückzuführen ist [94]. Obwohl das Quadrupolmoment des  $^9\text{Be}$ -Kerns in vielen Fällen die Bestimmung von Kopplungskonstanten beeinträchtigt, sind in der Literatur durchaus Angaben über Kopplungen von Beryllium zu Fluor-, Phosphor-, Kohlenstoff- und Borkernen dokumentiert. Für die  $^1\text{J}_{\text{Be},F}$ -Kopplung schwanken die angegebenen Kopplungskonstanten entsprechend dem unterschiedlichen Substitutionsmuster am Beryllium zwischen 28 und 42 Hz [94].  $^1\text{J}_{\text{Be},P}$ -Kopplungen wurden z.B. für  $\text{Cp}^*\text{BeP}^t\text{Bu}_2$  zu 50 Hz ermittelt [97]. Demgegenüber gibt *Granger* in seinem Artikel über die NMR-Spektroskopie von Beryllium-Phosphin-Addukten nur J-Werte zwischen 4 und 6,2 Hz an [93]. Eine Überprüfung der Originalliteratur weist aber nach, daß es sich bei den untersuchten Komplexen meist um Beryllium-Phosphinato-Komplexe handelt und damit nicht um  $^1\text{J}_{\text{Be},P}$ - sondern um  $^2\text{J}_{\text{Be},P}$ -Kopplungen [98].  $^9\text{Be}$ -NMR-Untersuchungen an kürzlich von *Karsch* synthetisierten Beryllium-Phosphinomethanid-Komplexen ( $^1\text{J}_{\text{Be},P} = 33,5$  Hz) bestätigen, daß die  $^1\text{J}_{\text{Be},P}$ -Kopplungskonstanten weitaus größere Werte besitzen [99]. Für die  $^2\text{J}_{\text{Be},B}$ -Kopplung in  $\text{CpBeBH}_4$  wurde ein Wert von 3,6 Hz angegeben, die  $^1\text{J}_{\text{Be},C}$ -Kopplungskonstante in  $\text{CpBeBr}$  wurde aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu 1,1 Hz bestimmt.

Detaillierte Untersuchungen über das Relaxationsverhalten des  $^9\text{Be}$ -Kerns wurden von *Wehrli* durchgeführt [100, 101]. Während bei niedriger Symmetrie die Quadrupolrelaxation dominiert, relaxiert der  $^9\text{Be}$ -Kern in symmetrischer (tetraedrischer) Umgebung hauptsächlich über dipolare Prozesse. Im allgemeinen verläuft die dipolare Relaxation gegenüber der Quadrupolrelaxation

wesentlich langsamer. Entsprechend bestimmte *Wehrli* bei  $9^\circ\text{C}$  die Spin-Gitter-Relaxationszeit des  $^9\text{Be}$ -Kerns in wässriger Lösung für die beiden Fluoroberyllate  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  und  $[\text{BeF}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  zu 660 bzw. 85 msec. Die wesentlich kürzere Relaxationszeit des  $^9\text{Be}$ -Kerns in  $[\text{BeF}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ , das bei Vernachlässigung der Protonen  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie aufweist und so einen axialen elektrischen Feldgradienten besitzt, ist eine Konsequenz der dadurch effizienteren Quadrupolrelaxation.

$\delta$ [ppm]	Verbindung	Lösungsm./lock	$W_{1/2}$
-22,1	$C_5H_5BeBH_4$	$C_6F_6$	31
-21,0	$C_5H_5BeB_5H_8$	$CF_3Br$ /Pentan	28
-20,4	$C_5H_5BeCH_3$	$CF_3Br$ /Pentan	8
-19,5	$C_5H_5BeCl$	$C_6H_6$	
-19,1	$C_5H_5BeCl$	$C_6F_6$	3
-18,5	$(C_5H_5)_2Be$	$C_6H_5CH_3$	
ca. -2	$BeF_4^{2-}$	$H_2O$	
-0,8	$BeF_2 \cdot 2H_2O$	$H_2O$	
0,0	$Be(H_2O)_4^{2+}$	$H_2O$	0,15
1,7	$Be(NH_3)_4^{2+}$	$NH_3$	
2,9	$Be(B_3H_8)_2$	$C_6F_6$	27
3,0	$\{Be[N(CH_3)_2]_2\}_3^a$	$C_6H_6$	
3,1	$BeCl_2 \cdot (Et_2O)_2$	$C_6H_6$	
3,6	$(CH_3)_2Be[P(CH_3)_3]_2$	$P(CH_3)_3$	
4,0	$Be(B_3H_8)_2$	$CH_2Cl_2/CF_3Br$	28
4,2	$CH_3BeCl \cdot [S(CH_3)_2]$	$(CH_3)_2S$	
5,5	$BeCl_2 \cdot [S(CH_3)_2]$	$(CH_3)_2S$	
6,6	$(B_3H_8BeCH_3)_2$	$CH_2Cl_2/CF_3Br$	
7,6	$(B_3H_8BeCH_3)_2$	$C_6F_6$	18
9,8	$\{Be[N(CH_3)_2]_2\}_3^b$	$C_6H_6$	
11,4	$B_5H_{10}BeBH_4$	$CF_3Br$ /Pentan	26
11,6	$(CH_3)_2Be \cdot S(CH_3)_2$	$(CH_3)_2S$	
11,7	$(CH_3BeBH_4)_2$	$CF_3Br$ /Pentan	6
12,0	$(CH_3)_2Be[N(CH_3)_3]_2$	$N(CH_3)_3$	
12,2	$(CH_3BeBH_4)_2$	$C_6F_6$	12
12,3	$B_5H_{10}BeBH_4$	$C_6F_6$	23
14,3	$B_5H_{10}BeBr$	$C_6F_6$	30
14,6	$B_5H_{10}BeCl$	$C_6F_6$	32
15,0	$(B_5H_{10})_2Be$	$C_6F_6$	
19,9	$(CH_3)_2Be \cdot N(CH_3)_3$	$C_6H_{12}$	
20,8	$(CH_3)_2Be \cdot O(CH_3)_2$	$Et_2O$	

Tabelle 3.2: Ausgewählte  $^9Be$ -NMR-Daten nach [94].

<sup>a</sup> zentrales Be

<sup>b</sup> terminales Be

## 3.6 Fluoroberyllate

### 3.6.1 Im Festkörper

Genauso wie  $\text{BeF}_2$  als Modellsystem für  $\text{SiO}_2$  dient, können die Fluoroberyllate als Modellsysteme für die (Oxo)Silikate [102] betrachtet werden. Dies liegt in den ähnlichen Ionenradius/Ladungsverhältnissen von  $\{\text{Be}/\text{F}\}$  und  $\{\text{Si}/\text{O}\}$  begründet. In den absoluten Ladungen unterscheiden sich die Systeme erheblich (formal:  $\{+2/-1\}$  und  $\{+4/-2\}$ ). Das Berylliumfluorid verhält sich somit als „schwächer gebundenes“ System im Vergleich zum Siliziumdioxid. Dies drückt sich einerseits in der weitgehenden Isomorphie der Phasendiagramme des  $\text{BeF}_2$  und des  $\text{SiO}_2$  aus, wobei aber andererseits die Schmelztemperaturen der Phasen des  $\{\text{Be}/\text{F}\}$ -Systems insgesamt um einige Hundert Grad unter denen des  $\{\text{Si}/\text{O}_2\}$ -Systems liegen [103].

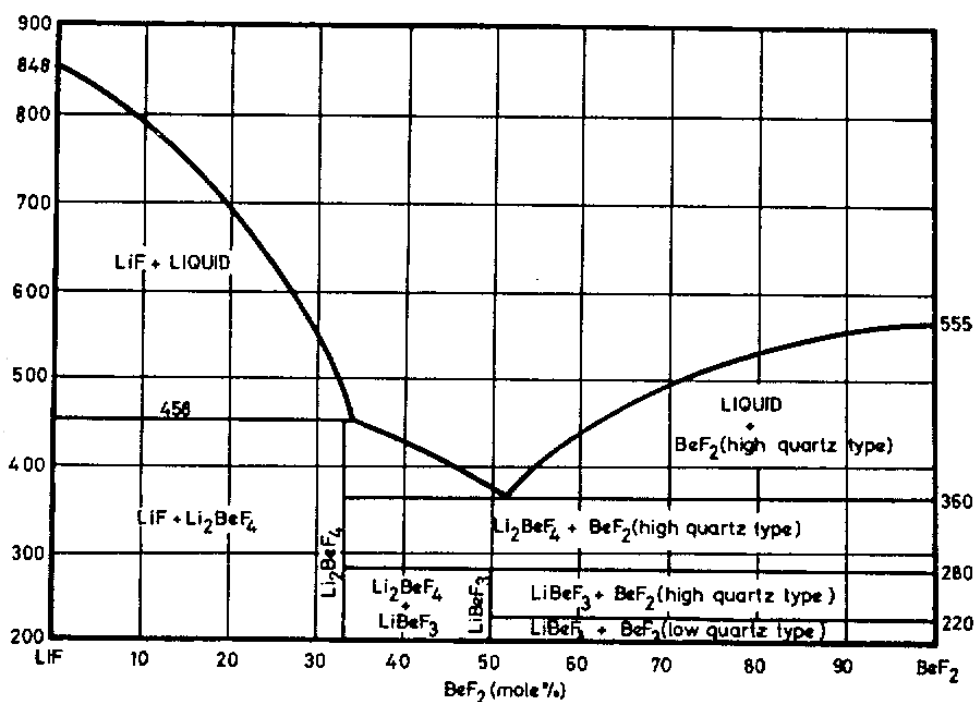


Abbildung 3.16: Das Phasendiagramm des Systems  $\text{LiF}-\text{BeF}_2$  (aus [104]).

Nicht nur aus strukturemischer Sicht stellen die Fluoroberyllate eine interessante Stoffklasse dar. Die dort auftretenden eutektischen Gemische aus  ${}^7\text{LiF}$  und  $\text{BeF}_2$  kamen in den sogenannten „schnellen Brütern“ zur Anwendung [105]. Dies führte zur Entwicklung der „molten salt“ Reaktoren (MSRE), in deren Zug das Phasendiagramm (siehe Abb. 3.16) des Systems  $\text{LiF}-\text{BeF}_2$  eingehend untersucht wurde [104]. Dabei zeigte sich, daß entgegen früheren Angaben Verbindungen der Stöchiometrie  $\text{Li}_3\text{BeF}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{Be}_2\text{F}_7$ ,  $\text{Li}_4\text{BeF}_6$  und  $\text{Li}_5\text{BeF}_7$  nicht auftreten. Es konnten lediglich  $\text{LiBeF}_3$  und  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  und Hinweise auf die Existenz von  $\text{LiBe}_2\text{F}_5$  gefunden werden. Das Trifluoroberyllat (Smp.:  $365^\circ$ ) ist mit den Pyroxenen verwandt, einer Klasse von Silikaten, bei denen die  $\text{SiO}_4$  Tetraeder eckenverknüpft sind und so polymere Ketten bilden [106, 107]. In  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  ist jedes Metallkation von vier Fluoridionen umgeben. Diese Tetraeder sind über alle Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden [108].

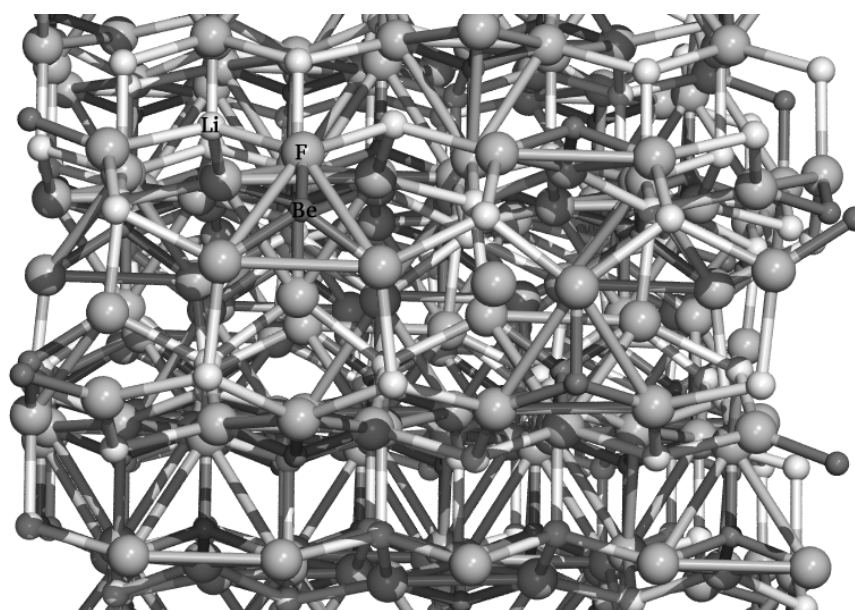


Abbildung 3.17: Ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ .

Der einfachste Strukturtyp von Fluoroberyllaten ist bei  $\text{SmBeF}_4$  oder  $\text{SrBeF}_4$  verwirk-



licht [109], die mit Baryt verwandt sind. Im Kristall liegen neben einzelnen  $\text{Sm}^{2+}$  bzw.  $\text{Sr}^{2+}$  Kationen isolierte Tetrafluoroberyllatanionen vor (s. Abb. 3.18).

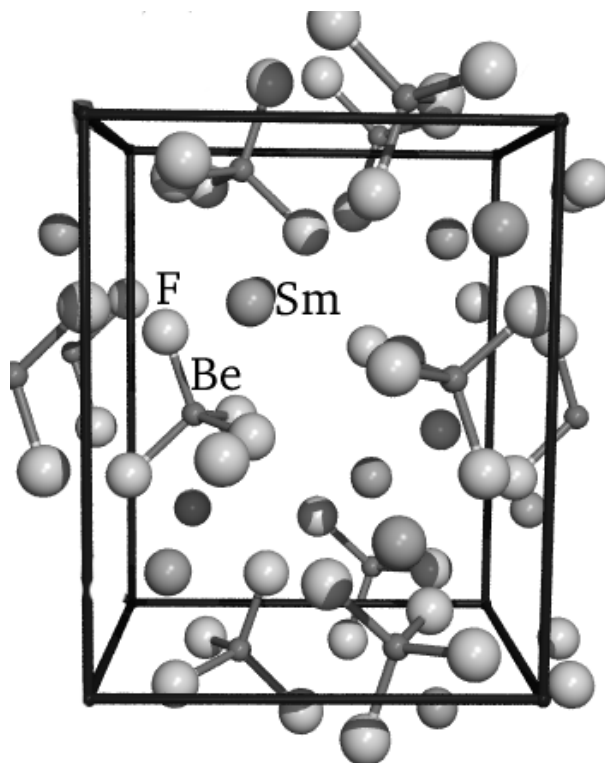


Abbildung 3.18: Die Elementarzelle von  $\text{SmBeF}_4$ . Hier liegen  $\text{Sm}^{2+}$  Kationen neben isolierten  $\text{BeF}_4^{2-}$  Anionen vor [109].

Die nächsthöhere Kondensationsform der  $\text{BeF}_4$ -Tetraeder liegt in den sog. „Pyrofluoroberyllaten“ vor. Die eckenverknüpften  $\text{BeF}_4$ -Tetraeder des  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$  Trianions (siehe Abb.3.19) liegen im Hardysonit ( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ) [110] und im isomorphen  $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  vor [111]. Bisher konnten auch noch fünf weitere Pyrofluoroberyllate charakterisiert werden:  $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ ,  $\text{CsLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ ,  $\text{TlLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$  und  $\text{NH}_4\text{Li}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ , doch ist lediglich die Struktur von  $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$  durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [112]. Die übrigen Verbindungen wurden IR-spektroskopisch charakterisiert. Insbesondere das Auftreten zweier scharfer Banden zwischen  $600$  und  $615\text{ cm}^{-1}$

bzw. zwischen  $690$  und  $710\text{ cm}^{-1}$  und einer starken breiten Bande bei  $800\text{ cm}^{-1}$  wird als eindeutiger Hinweis auf das Vorhandensein des  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$  Anions angesehen [112].

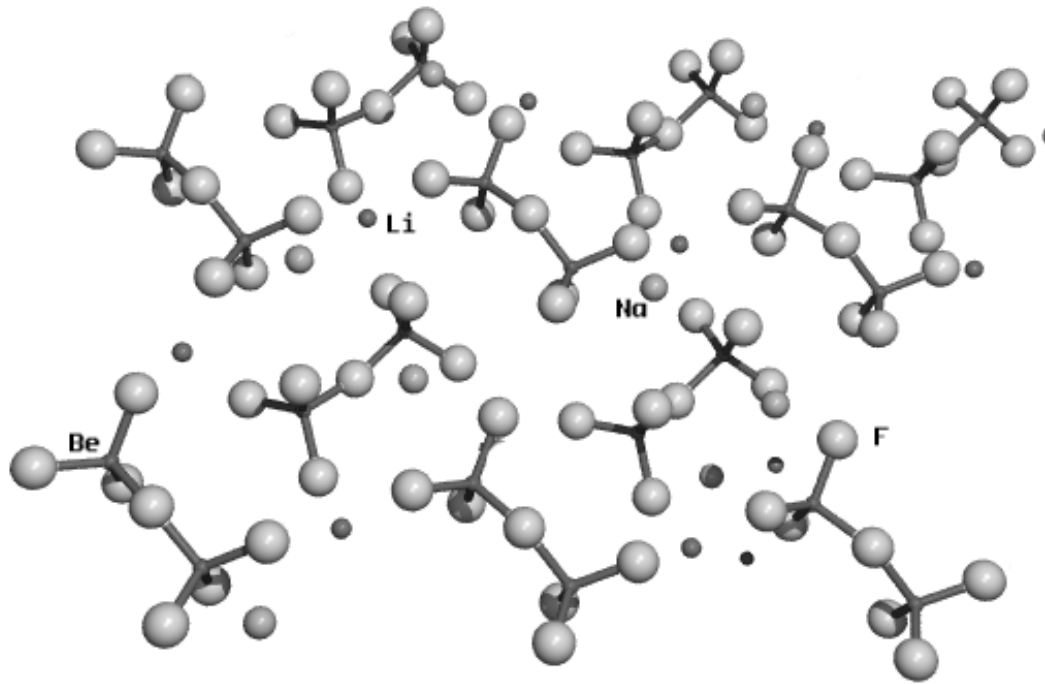


Abbildung 3.19: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des  $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$ , die das Pyrofluoroberyllatanion  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$  enthält

Höhere Kondensationsstufen der  $\text{BeF}_4^{2-}$  Anionen mit Ringtopologie findet man in  $\text{TlBe}_2\text{F}_5$  bzw.  $\text{CsBe}_2\text{F}_5$  [113, 114], wo je 6 oder 10 eckenverknüpfte  $\text{BeF}_4$ -Tetraeder Ringe der Stöchiometrie  $[\text{Be}_6\text{F}_{18}]^{6-}$  bzw.  $[\text{Be}_{10}\text{F}_{30}]^{10-}$  bilden (Abb. 3.20).

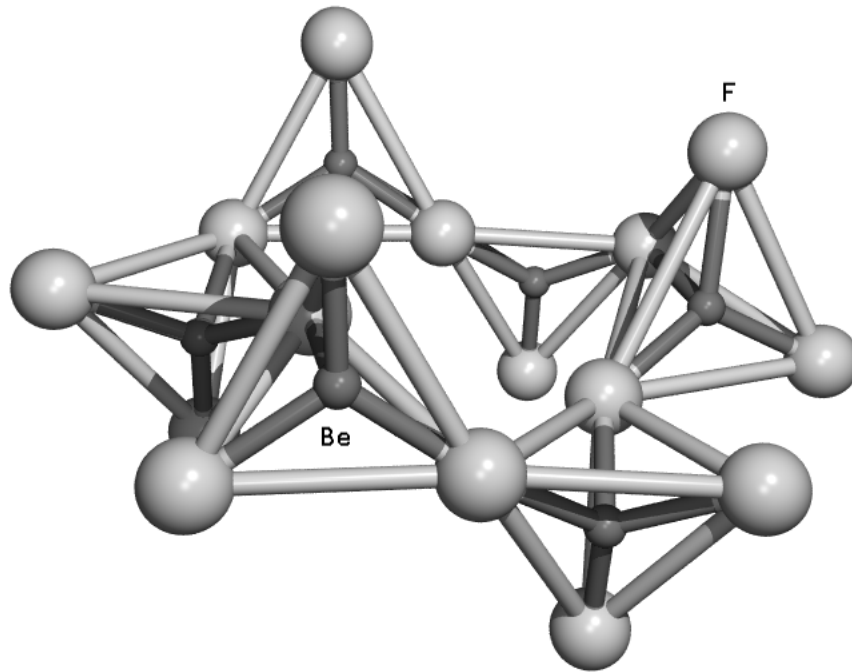
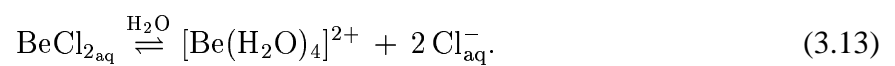


Abbildung 3.20: Das cyclische  $[\text{Be}_6\text{F}_{18}]^{6-}$  Anion im  $\text{TlBe}_2\text{F}_5$ .

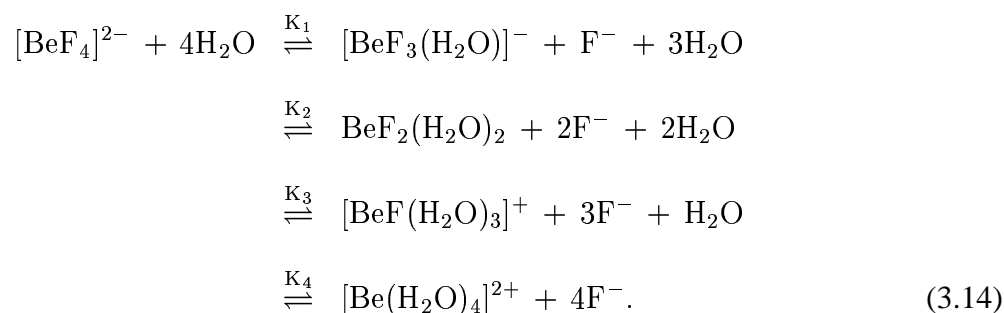
### 3.6.2 In wässriger Lösung

Löst man Berylliumchlorid in Wasser, so tritt stets unter Dissoziation eine vollständige Hydratisierung des Berylliumdikations ein [103]. Das Gleichgewicht 3.13 liegt damit praktisch vollständig auf der rechten Seite.



Bei der potentiometrischen Untersuchung wässriger  $\text{BeF}_2$ -Lösungen hingegen stellt man fest, daß nur ein sehr geringer Anteil der  $\text{Be}^{2+}$  Kationen vollständig hydratisiert ist [115]. Der weitaus

größere Anteil liegt in ein- oder mehrfach durch Fluoridionen koordinierter Form vor:



Kürzlich konnten die Gleichgewichtskonstanten  $K_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) durch  $^{19}\text{F}$ - und  $^9\text{Be}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen in guter Genauigkeit bestimmt werden (s. Tabelle 3.3) [15, 116].

$i$	$K_i$ in mol/l
1	$1,25(24) * 10^{-1}$
2	$4,38(95) * 10^{-3}$
3	$2,29(57) * 10^{-4}$
4	$2,31(73) * 10^{-5}$

Tabelle 3.3: Gleichgewichtskonstanten für 3.14 [116].

	$\delta^9\text{Be}$	$\delta^{19}\text{F}$	$^1J_{\text{Be}-\text{F}}$ [Hz]
$[\text{BeF}_4]^{2-}$	-0,31	-87,56	33,6
$[\text{BeF}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$	0,06	-89,52	36,3
$\text{BeF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	0,25	-91,88	39,6
$[\text{BeF}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0,61	-94,77	41,2

Tabelle 3.4: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für Berylliumfluorokomplexe im wässrigen Medium [116].

Dieses System von Gleichgewichten kann auch durch den pH-Wert beeinflusst werden. So

zeigt sich, daß bei einer Erhöhung des pH-Wertes das Gleichgewicht stark auf die Seite des  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  verschoben wird.

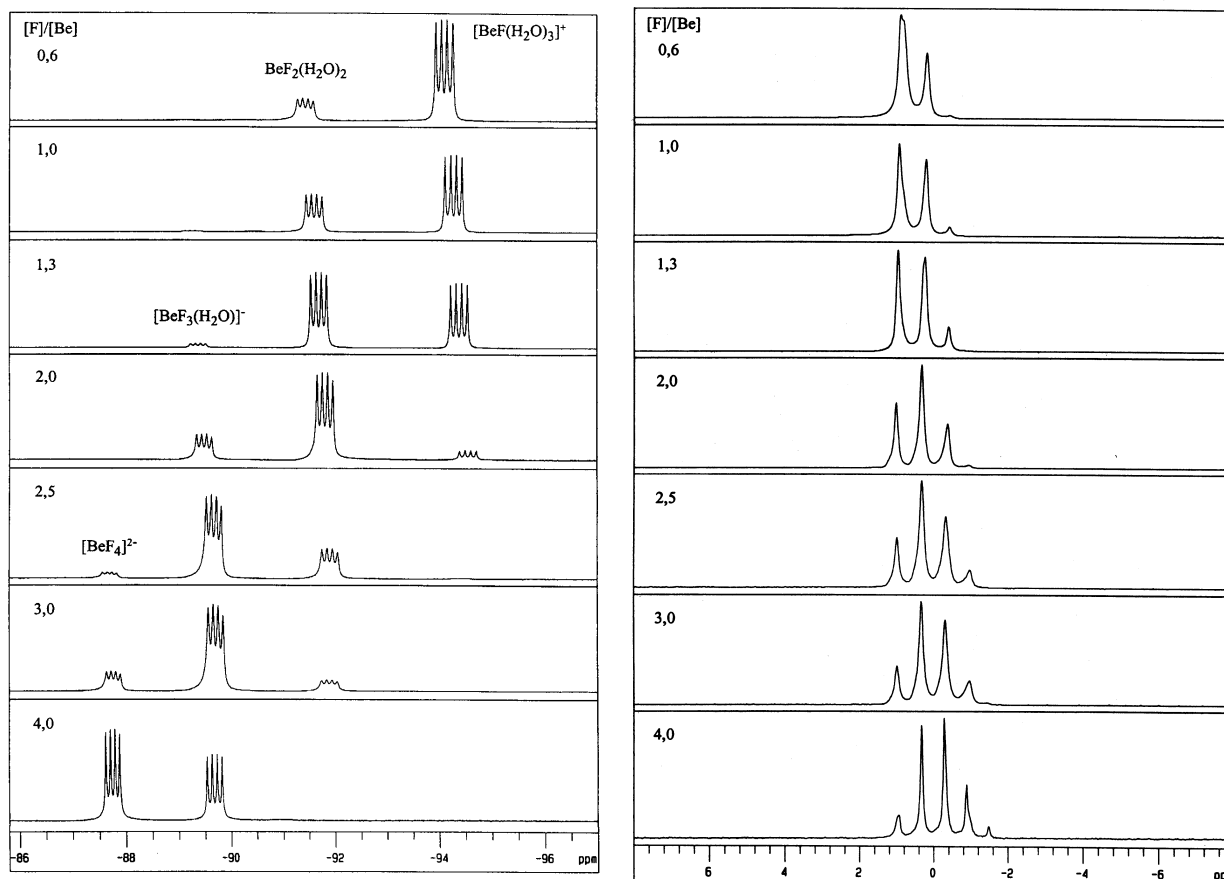
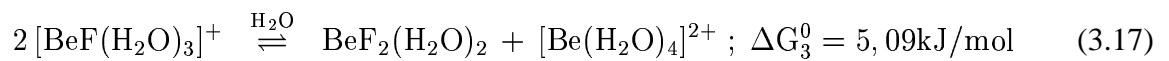
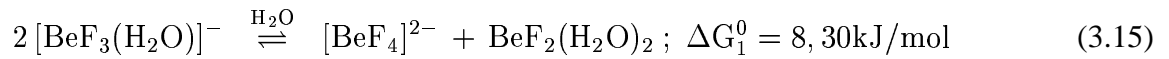
(a)  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren(b)  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektren

Abbildung 3.21:  $^{19}\text{F}$ - und  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektren von  $\text{BeF}_2$  in Wasser in Abhängigkeit vom  $[\text{F}^-]/[\text{Be}^{2+}]$  Verhältnis [116].

Da der durch Gleichung 3.14 beschriebene Ligandenaustausch offensichtlich in Relation zu den Kernspinrelaxationszeiten langsam abläuft, kann man sowohl im  $^{19}\text{F}$ - als auch im  $^9\text{Be}$ -NMR die Multiplettaufspaltungen aus der Kopplung des Spin  $3/2$  Kerns  $^9\text{Be}$  mit dem Spin  $1/2$  Kern  $^{19}\text{F}$  beobachten. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die gemessenen NMR-Parameter [116] und in

Abb. 3.21 sind die  $^{19}\text{F}$ - und  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektren einiger wässriger Berylliumfluoridlösungen, mit verschiedenen  $[\text{Be}/\text{F}]$  Verhältnissen einander gegenübergestellt.

Desweiteren lassen sich die freien Enthalpien der Reaktionen 3.15-3.17 mithilfe der oben erwähnten Gleichgewichtskonstanten  $K_i$  abschätzen [116].



# Kapitel 4

## Neue Ergebnisse

### 4.1 Untersuchungen zu Peroxoverbindungen des Berylliums

Die Peroxide der Elemente Lithium und Bor sind klassische Beispiele für einfache anorganische Verbindungen dieser Elemente (siehe Kap. 3.3.1 auf S. 18 und Kap. 3.3.3 auf S. 23). Dazu zählt auch das cyclische Perboratdianion  $[(\text{HO})_2\text{B}(\text{OO})_2\text{B}(\text{OH})_2]^{2-}$  (s. Abb. 3.10 auf S. 25). Im Gegensatz dazu findet sich in der Literatur weder in den Lehrbüchern [17, 20], noch in der spezialisierten Sekundär- oder Tertiärliteratur [4, 7, 10] ein Bericht über eine erfolgreiche Darstellung von Berylliumperoxiden. Es gibt lediglich eine Handvoll Zitate, die sich auf frühe und erfolglose präparative Versuche beziehen [117–119].

Es ist sicherlich kein Zufall, daß sich die Situation beim Aluminium ganz ähnlich darstellt: Obwohl die Chemie des Aluminiums im allgemeinen viel weiter entwickelt ist als die des Berylliums, gibt es auch hier in der Literatur keine Informationen über anorganische Aluminiumperoxide [17, 20]. Die sogenannte „Schragbeziehung“ zwischen Beryllium und Aluminium im Periodensystem der Elemente [20, 120] wird oft mit dem sehr ähnlichen (und sehr hohen) Ladung/Radius Verhältnis von  $\text{Be}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  begründet ( $6,5 \text{ \AA}^{-1}$  für  $\text{Be}^{2+}$  und  $6,0 \text{ \AA}^{-1}$  für  $\text{Al}^{3+}$ ).

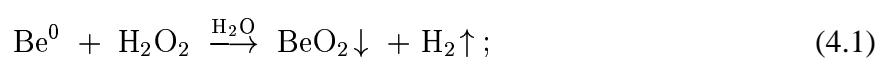
Daher könnte man in Erwägung ziehen, daß diese Kationen mit ihren stark lokalisierten Ladungen einen so stark polarisierenden Einfluss auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. dessen Anionen  $\text{O}_2\text{H}^-$  und  $\text{O}_2^{2-}$  ausüben, daß die verhältnismässig instabile O-O Bindung sehr leicht gespalten werden kann. Andererseits zeigt die Stabilität der Peroxoliganden bei anderen hochgeladenen Metallkationen [17, 20, 121] wie Chrom(VI) und Titan(IV), daß dieses Argument alleine keine befriedigende Erklärung liefert. Aus diesem Grund wurde eine Reihe von Experimenten unternommen, um Berylliumperoxidverbindungen darzustellen.

#### 4.1.1 Versuche zur Darstellung von Berylliumperoxiden

Zur Darstellung von Berylliumperoxidverbindungen wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Als Ausgangsmaterialien dienten dazu metallisches Beryllium, Berylliumchlorid, Berylliumfluorid, Berylliumsulfat und Natriumhydroxoberyllat. Als peroxidierende Reagentien wurden Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid und Bis(trimethylsilyl)peroxid eingesetzt. Keiner der unternommenen Versuche war erfolgreich.

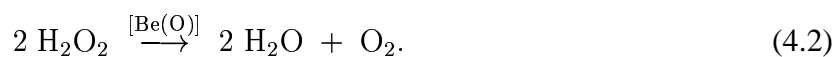
##### 4.1.1.1 Umsetzung von metallischem Beryllium mit $\text{H}_2\text{O}_2$

Die strukturelle Charakterisierung des Zinkperoxides gelang durch die pulverdiffraktometrische Analyse von  $\text{ZnO}_2$ , das durch die Oxidation von elementarem Zink mit Wasserstoffperoxidlösung nach Gleichung 3.8 (Kap. 3.3.4.1 auf S. 25) hergestellt wurde [78]. In Analogie zu diesem Verfahren wurde versucht, metallisches Beryllium mit 30%iger Wasserstoffperoxidlösung nach Gleichung 4.1 umzusetzen.





Aufgrund der elektrochemischen Standardpotentiale  $\epsilon^0$  der Systeme  $\{\text{Be}/\text{Be}^{2+}\}$  und  $\{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}\}$  von -1,70 und -0.76 V [10, 17, 120] ist zu erwarten, daß das Beryllium leichter oxidiert wird als das „edlere“ Zink. Bei der Reaktion wird die Entwicklung eines Gases beobachtet, das jedoch offensichtlich zu großen Teilen aus Sauerstoff besteht (Glimmspanprobe). Die Oberfläche des eingesetzten Berylliumgranulats zeigt dabei keine Veränderung. Nach der Filtration der klaren Lösung und der Einengung zur Trockene konnte kein Rückstand beobachtet werden. Da Beryllium (genau wie auch Aluminium) zur Passivierung neigt, ist demzufolge lediglich eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids an der Metall(oxid)oberfläche eingetreten (Gleichung 4.2).



Auch eine vorhergehende Behandlung des Berylliumgranulates mit Salzsäure ergibt keine Änderung des Reaktionsverhaltens.

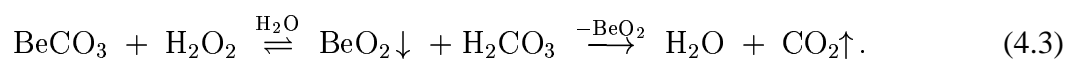
#### 4.1.1.2 Umsetzung von Natriumberyllat mit $\text{H}_2\text{O}_2$

Behandelt man frisch gefälltes Berylliumhydroxid mit Natronlauge, so erhält man klare, farblose Lösungen, die im schwach alkalischen pH-Bereich (10-12) hauptsächlich das Decahydroxotetraberyllat-anion ( $[\text{Be}_4(\text{OH})_{10}]^{2-}$ ) enthalten [15]. Setzt man diese Lösungen mit Wasserstoffperoxid um, so beobachtet man eine starke Gasentwicklung. Die Glimmspanprobe und die Knallgasprobe zeigen, daß es sich um Sauerstoffgas handelt, das durch den Zerfall von Wasserstoffperoxid entsteht, welches in diesem pH-Bereich nicht beständig ist. Hält man den pH-Wert der Beryllatlösung knapp über dem Bereich, in dem Berylliumhydroxidfällung zu beobachten ist, und setzt dann langsam  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu, beobachtet man eine leichte Gasentwicklung, die von der Ausfällung eines weissen kolloidalen Feststoffes, der hauptsächlich aus Berylliumhydroxid-dihydrat (neben Spuren

von NaOH) besteht (Elementaranalyse, IR). Es konnten keine qualitativ analytischen Hinweise auf Peroxide ( $\text{TiO}^{2+}$ ) gefunden werden.

#### 4.1.1.3 Umsetzung von basischem Berylliumcarbonat mit $\text{H}_2\text{O}_2$

Das Wasserstoffperoxid zählt mit  $\text{pK}_s(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,62$  [120] zu den sehr schwachen Säuren. Um eine andere Säure aus einem Berylliumsalz verdrängen zu können, muss die dem Salz zugrundeliegende Säure entweder schwächer sein [ $\text{pK}_s > \text{pK}_s(\text{H}_2\text{O}_2)$ ] oder, wie im Falle der Kohlensäure [ $\text{pK}_s(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,46$ ], thermodynamisch instabil. So ist eine Umsetzung nach 4.3 denkbar.

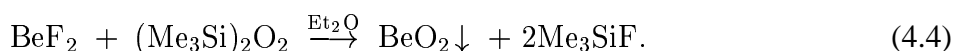


Die thermodynamische Stabilität der Erdalkalicarbonate nimmt in Richtung  $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Be}$  [120] stark ab. Das Berylliumcarbonat ist bereits bei Normalbedingungen nicht mehr beständig und kann nur in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei deutlichem Überdruck vor dem Zerfall zu  $\text{BeO}$  und  $\text{CO}_2$  bewahrt werden [7]. Allerdings lässt sich nach [122] ein sog. „basisches Berylliumcarbonat“ der Stöchiometrie  $\text{BeCO}_3 \cdot 2\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  herstellen. Bei der Umsetzung dieser Verbindung mit einer stöchiometrischen Menge an Wasserstoffperoxid ist eine  $\text{CO}_2$ -Gasentwicklung zu beobachten. Nach Filtration und Trocknung des Rückstandes zeigt dieser keine Reaktion auf Peroxide. Das eingeeengte Filtrat weist im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum kein Signal auf. Der Verlauf der Reaktion lässt vermuten, daß intermediär zwar ein Berylliumperoxid entstanden ist, das sich jedoch spätestens bei der Aufarbeitung wieder zersetzt hat.

#### 4.1.1.4 Umsetzung von $\text{BeF}_2$ mit Bis(trimethylsilyl)peroxid

Eine mögliche Erklärung für die spärlichen Hinweise auf die Existenz eines Berylliumperoxids ist der Tatbestand, daß dieses Peroxid, im Gegensatz zu den Lithiumperoxiden oder Perboraten, spe-

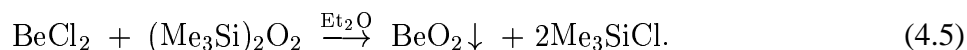
ziell im wässrigen Medium nicht stabil ist. Erste Hinweise auf diesen Sachverhalt geben Berechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden (Kap. 4.1.2). Deshalb sollten die Untersuchungen auch auf nicht-wässrige Medien ausgedehnt werden. Als peroxidierendes Reagenz bietet sich hier beispielsweise das kommerziell erhältliche Bis(trimethylsilyl)peroxid an. Thermodynamisch bevorzugt sollte eine Umsetzung mit  $\text{BeF}_2$  nach 4.4 sein:



Problematisch ist in diesem Zusammenhang das Löslichkeitsverhalten des  $\text{BeF}_2$ , das sich nach unseren Untersuchungen in keinem der gängigen organischen Lösungsmittel hinreichend löst. Deshalb wurde eine feinkristalline Suspension von  $\text{BeF}_2$  in Diethylether mit einem Äquivalent  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ$  umgesetzt. Dabei wurde eine langsame Entwicklung von Sauerstoffgas beobachtet (positive Knallgasprobe). Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur verstärkt sich die Sauerstoffentwicklung. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und auf 0,4 mL eingengt. Das Filtrat zeigte im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum kein Signal und es konnte kein  $\text{Me}_3\text{SiF}$  nachgewiesen werden.

#### 4.1.1.5 Umsetzung von $\text{BeCl}_2$ mit Bis(trimethylsilyl)peroxid

Um die Löslichkeitsprobleme bei der Verwendung von  $\text{BeF}_2$  zu vermeiden, wurde stattdessen  $\text{BeCl}_2$  verwendet, das in  $\text{Et}_2\text{O}$  gut löslich ist. Eine Reaktion nach 4.5

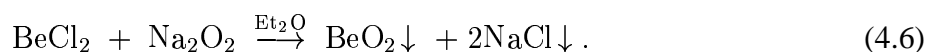


ist allerdings gegenüber 4.4 bereits thermodynamisch benachteiligt, da die Si-Cl Bindung im Vergleich zur Si-F Bindung deutlich schwächer ist. Zur Umsetzung wurde eine Lösung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}_2$  (10 mmol) in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zu einer Lösung von  $\text{BeCl}_2$  (10 mmol) in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ$  zugetropft. Dabei wurde ähnlich wie bei der Umsetzung mit  $\text{BeF}_2$  eine lang-

same Sauerstoffentwicklung beobachtet, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur verstärkt. Nach 2h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und eingeeengt. Im Filtrat konnte im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum lediglich ein Signal beobachtet werden. Die chemische Verschiebung der Resonanz beträgt 4,1 ppm, was dem Edukt  $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BeCl}_2$  entspricht. Die Bildung eines Berylliumperoxids konnte damit auch bei dieser Umsetzung nicht beobachtet werden.

#### 4.1.1.6 Umsetzung von $\text{BeCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{O}_2$

Um das in  $\text{Et}_2\text{O}$  gut lösliche  $\text{BeCl}_2$  einsetzen zu können und thermodynamisch begünstigte Produkte vorzusehen, wurde versucht  $\text{Na}_2\text{O}_2$  nach 4.6 als peroxidierendes Reagenz einzusetzen.



Dazu wurde eine Lösung von  $\text{BeCl}_2$  (2 mmol) in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zu einer Suspension von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (2 mmol) in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ$  zugetropft. Auch hier war eine langsame Entwicklung von Sauerstoffgas zu beobachten, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur verstärkt. Nach 24h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung filtriert und auf 0,4 mL eingeeengt. Im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum war wiederum lediglich das Signal des Berylliumchlorid-Dietherats bei 4,1 ppm zu beobachten.

Die Ergebnisse dieser experimentellen Untersuchungen zeigen, daß Berylliumsalze in wässriger Lösung mit peroxidierenden Reagentien keine signifikanten Mengen an Berylliumperoxiden bilden. Wasserstoffperoxid bzw. dessen korrespondierende Anionen können offenbar nicht ausreichend mit dem Wasser bzw. den Hydroxyl-Anionen um die Koordination am Beryllium konkurrieren. Im nicht-wässrigen Medium tritt stets rascher Zerfall der Peroxid-reagentien unter Sauerstoffentwicklung auf. An diesem Punkt stellt sich die Frage, ob die Berylliumperoxide überhaupt

aus ihrer elektronischen Natur heraus stabil sein können. Um dies zu klären, wurden quantenchemische *ab-initio* Berechnungen durchgeführt.

## 4.1.2 *Ab-Initio* Studien an Berylliumperoxiden

### 4.1.2.1 Modellierung von Beryllium-Peroxokomplexen

In einem ersten Schritt wurde versucht anhand einiger kleiner Modellverbindungen ein geeignetes Theorieniveau auszuwählen. Dazu wurden Geometrieoptimierungen für die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Be}(\text{OH})_2$  und für das Molekülion  $[\text{Be}(\text{OH})]^+$  auf verschiedenen Niveaus und mit verschiedenen Basissätzen durchgeführt. In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht über die berechneten strukturellen Parameter des  $[\text{Be}(\text{OH})]^+$ -Kations gezeigt.

Methode	Basissatz	Be-O	O-H	$D_0(\text{Be-O})$
HF/				
	6-31G(d)	1.318	0.943	84.4
	6-311+G(d,p)	1.314	0.940	84.2
	6-311+G(2df,p)	1.308	0.938	87.9
B3-LYP/				
	6-31G(d)	1.329	0.961	125.9
	6-311+G(d,p)	1.323	0.959	124.4
	6-311+G(2df,p)	1.318	0.957	127.3
MP2(fc)/				
	6-31G(d)	1.336	0.964	126.3
	6-311+G(d,p)	1.332	0.958	124.2
	6-311+G(2df,p)	1.327	0.958	131.8
Bezugswert		1.319 <sup>a</sup>	0.952 <sup>a</sup>	121.1 <sup>b</sup>

Tabelle 4.1: Bindungslängen des berechneten  $[\text{Be}(\text{OH})]^+$  Kations in  $10^{-10}\text{m}$  und Bindungsdissoziationsenergien  $D_0$  der Be-O Bindung in  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . <sup>a)</sup> aus CCSD(T)/6-311G(3df,2p) Rechnung [123], <sup>b)</sup> aus [124].

Man sieht, daß Hartree-Fock-Rechnungen falsche Bindungsdissoziationsenergien liefern, obwohl die Bindungslängen bereits recht gut mit den Referenzwerten übereinstimmen. Die Verwendung der MP2(fc) Störungsrechnung führt zu signifikant überhöhten Bindungslängen

und zu einer Überschätzung der Bindungsdissoziationsenergie der Be-O Bindung. Die B3-LYP (DFT) Rechnung mit dem umfangreichen 6-311+G(2df,p) Basissatz ergibt zwar Bindungslängen, die fast exakt mit den Bezugswerten übereinstimmen, dieses Niveau ist jedoch für grössere Koordinationsverbindungen aufgrund des umfangreichen Basissatzes ungeeignet. Durch die Verwendung der kleineren 6-311+G(d,p)-Basis bleiben sowohl die Bindungslängen als auch die Dissoziationsenergie hinreichend genau (3,2 kcal mol<sup>-1</sup> Abweichung von der Referenz), und es werden auch größere Moleküle rechnerisch zugänglich.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Neutr. Beug. [125]	Mikrowell. [126]	Rechnung
H-O	0,988(3)	0,965(5)	0,986
O-O	1,458(4)	1,452(4)	1,461
H-O-O	101,9(1)	100(1)	99,8
H-O-O-H	90,2(4)	119,1(18)	121,3

Tabelle 4.2: Berechnete und gemessene [125, 126] Bindungslängen und -winkel von Wasserstoffperoxid in m 10<sup>-10</sup> und Grad.

Als weiteres Testmolekül für die Rechenmethode wurde das Wasserstoffperoxidmolekül herangezogen. Tabelle 4.2 zeigt die mit der B3-LYP/TZVP(diff) Methode berechneten Bindungsparameter. Man sieht, daß alle Bindungsparameter hinreichend gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Die Abweichung des durch Neutronenbeugung bestimmten Diederwinkels H-O-O-H von den Mikrowellenwerten und der Rechnung erklären sich durch die bei der Neutronenbeugung erfassten intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper.

Insgesamt erweist sich für die folgenden Untersuchungen die B3-LYP/6-311+G(d,p) Methode als geeignet<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Für die mit TURBOMOLE [127] durchgeführten Berechnungen wurde der nahezu äquivalente TZVP(diff)-

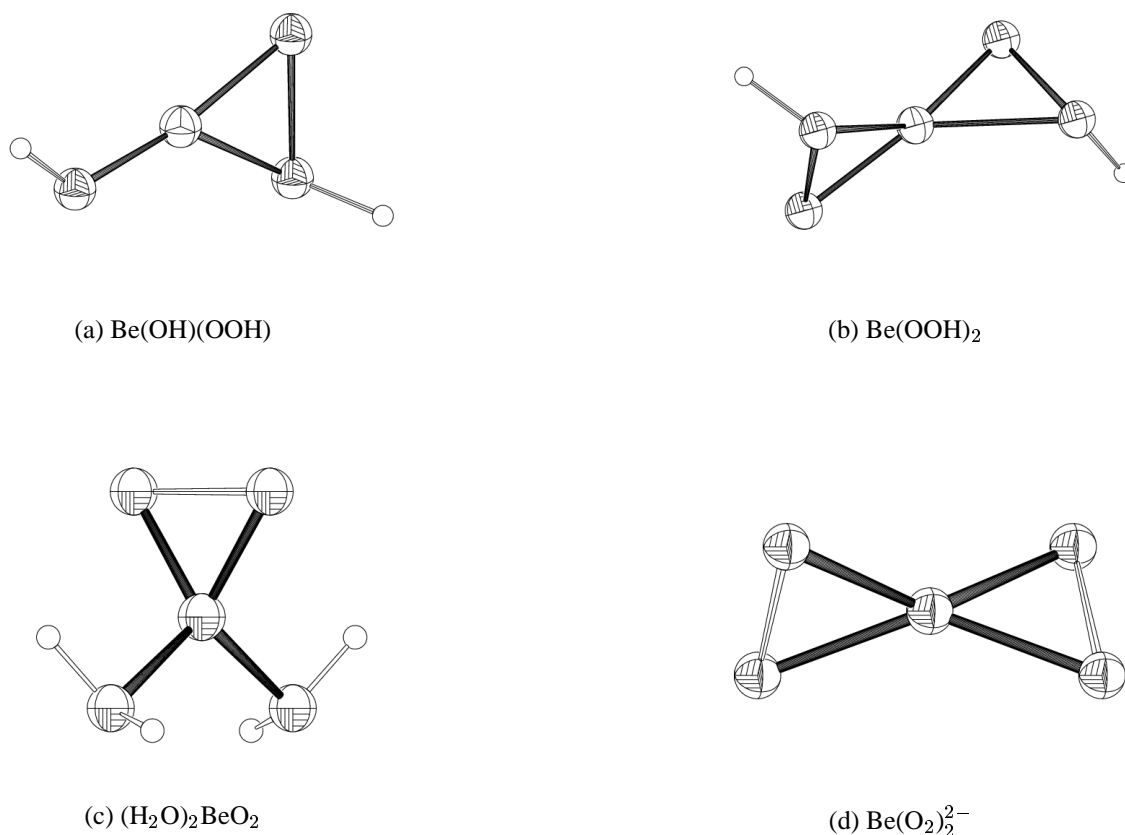


Abbildung 4.1: Berechnete Minimumsgeometrien von vier einkernigen Berylliumperoxokomplexen.

Nach diesen Vorarbeiten wurde eine Reihe von einkernigen elektroneutralen Berylliumperoxokomplexen untersucht: Beryllium-hydroperoxid-hydroxid [ $\text{Be(OH)(OOH)}$ ], Berylliumdihydroperoxid [ $\text{Be(OOH)}_2$ ] und Berylliumperoxid-dihydrat [ $(\text{H}_2\text{O})_2\text{BeO}_2$ ]. Abbildung 4.1 zeigt die berechneten Minimumsstrukturen<sup>2</sup>.

Im  $\text{Be(OH)(OOH)}$  fällt auf, daß die  $\text{Be-O}_{\text{OOH}}$  Bindung mit 1,507 Å deutlich länger als die  $\text{Be-O}_{\text{OH}}$  Bindung mit 1,433 Å ausfällt (vgl. Tabelle 4.3). Auch die O-O Bindung ist mit 1,521

---

Basissatz verwendet.

<sup>2</sup>Es wurde nach der Geometrieoptimierung jeweils für alle Moleküle eine Frequenzanalyse durchgeführt, um zu verifizieren, daß es sich tatsächlich um ein Minimum auf der Potentialhyperfläche handelt.

$(\text{H}^1\text{O}^1)\text{Be}(\text{O}^2\text{O}^{2'}\text{H}^2)$	Rechnung	$(\text{H}^1\text{O}^1)\text{Be}(\text{O}^2\text{O}^{2'}\text{H}^2)$	Rechnung
$\text{H}^1\text{-O}^1$	0,955	$\text{Be-O}^2\text{-O}^{2'}\text{-H}^2$	116,3
$\text{Be-O}^1$	1,433	$\text{Be-O}^2\text{-O}^{2'}$	69,2
$\text{Be-O}^2$	1,507	$\text{O}^1\text{-Be-O}^2$	114,5
$\text{Be-O}^{2'}$	1,719		
$\text{O}^1\text{-O}^2$	1,521		
$\text{O}^{2'}\text{-H}^2$	0,969		

Tabelle 4.3: Berechnete Bindungslängen und -winkel von  $\text{Be}(\text{OH})(\text{OOH})$  in  $\text{m} \cdot 10^{-10}$  und Grad.

Å weitaus länger als die meisten bisher experimentell beobachteten Werte: Von allen bisher röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Peroxiden<sup>3</sup> liegt bei nur 2,9% der O-O Abstand über 1,521 Å. Der Mittelwert liegt bei 1,455 Å (siehe dazu Abbildung 4.2). Das hervorstechendste Strukturmerkmal des  $\text{Be}(\text{OH})(\text{OOH})$ -Moleküls ist der kurze Abstand des Berylliumatoms zum  $\beta$ -Sauerstoffatom ( $\text{O}^{2'}$ ). Er beträgt 1,719 Å und erinnert an die klassischen „side-on“-Peroxokomplexe, wie z.B.  $\text{CrO}_5 \cdot \text{py}$ . Dieses Bindungsmotiv tritt dort zusammen mit einer mit 1,521 Å noch längeren O-O Bindung auf, als dies in  $(\text{HO})\text{Be}(\text{OOH})$  oder  $\text{Be}(\text{OOH})_2$  der Fall ist (vgl. Tabelle 4.4).

<sup>3</sup>1058 Verbindungen in der aktuellen Cambridge Structure Database [14].



Be(OO'H) <sub>2</sub>	Rechnung	Be(OO'H) <sub>2</sub>	Rechnung
H-O'	0,984	O-Be-O	153,5
Be-O	1,514	Be-O-O-H	116,0
Be-O'	1,756	Be-O-O'	69,0
O-O'	1,519		

Tabelle 4.4: Berechnete Bindungslängen und -winkel von Be(OOH)<sub>2</sub> in m 10<sup>-10</sup> und Grad.

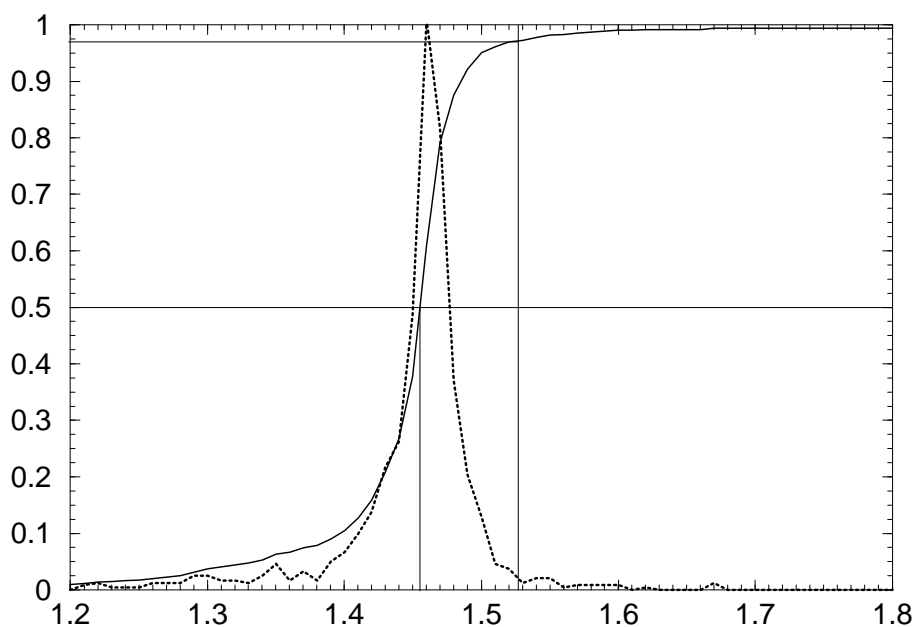


Abbildung 4.2: Relative Häufigkeit und kumulative Verteilung von O-O Abständen von allen in der Cambridge Structure Database [14] erfassten Röntgenstrukturen. Auf der x-Achse ist der O-O Abstand in Å, auf der y-Achse die relative (gestrichelte Kurve) bzw. die kumulative Häufigkeit (durchgezogene Kurve) aufgetragen. Die horizontalen Linien zeigen die 97%- und die 50%-Marke an. Diese Prozentsätze entsprechen 1,521 Å bzw. 1,455 Å auf der Kurve der kumulativen Häufigkeit.

Durch formale Zweifachdeprotonierung erhält man aus Be(OOH)<sub>2</sub> das [Be(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Dianion. Der Rechnung zufolge weist das Anion S<sub>4</sub> Symmetry auf (siehe Abbildung 4.1(d)). Alle vier Be-O Bindungen sind also gleich lang (1,600 Å). Auch die O-O Bindungen in diesem Molekül sind

$(\text{H}_2\text{O})_2\text{BeO}'_2$	Rechnung	$(\text{H}_2\text{O})_2\text{BeO}'_2$	Rechnung
H-O	0,966;0,974	H-O-H	107,9
Be-O'	1,495	O'-Be-O'	63,6
Be-O	1,709	O-Be-O	114,5
O-O'	1,576		

Tabelle 4.5: Berechnete Bindungslängen und -winkel von  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{BeO}_2$  in  $\text{m} \cdot 10^{-10}$  und Grad.

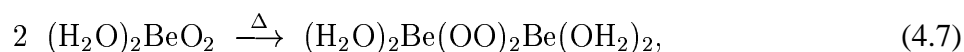
mit  $1,564 \text{ \AA}$  erneut sehr lang, was aber teilweise durch die Ladungsanhäufung im Anion bedingt sein kann, da der Rechnung ein Dianion im Vakuum ohne entsprechend kompensierende positive Ladungen zugrunde liegt.

Um der typischen Vierfachkoordination des  $\text{Be}^{2+}$ -Kations gerecht zu werden, wurde in einem nächsten Schritt versucht, realistischere Moleküle, die auch „Lösungsmittelliganden“ enthalten, zu modellieren. Die einfachste Verbindung dieser Art ist  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{BeO}_2$ , das elektroneutrale, einkernige Berylliumperoxid-dihydrat. Auch in dieser Spezies ist offenbar die „side-on“ Peroxokoordination die energetisch günstigste. In Abbildung 4.1(c) ist die Minimumsgeometrie dieses Moleküls gezeigt. Auffallend an diesem Molekül sind die mit  $1,576 \text{ \AA}$  sehr langen O-O Abstände und die mit  $1,495 \text{ \AA}$  vergleichsweise kurzen  $\text{Be-O}_{OO}$  Abstände (vgl. Tabelle 4.5). Mit  $1,576 \text{ \AA}$  ist die O-O Bindung die längste der in diesem Rahmen berechneten. Diese lange Peroxidbindung scheint ein Kompromiss zwischen der tetraedrischen Koordination ( $\text{O}'\text{-Be-O}' = 63,6$  vs.  $109,5^\circ$ ) am Beryllium und der regulären O-O Bindung ( $1,567$  vs  $1,455 \text{ \AA}$  [mittlere O-O Bindungslänge nach Abb. 4.2]) zu sein. Weitaus günstiger sind die Bindungsparameter beim Produkt der formalen Dimerisierung zweier  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{BeO}_2$  Moleküle nach 4.7. Die berechnete Minimumsgeometrie dieser Spezies ist in

$(\text{H}_2\text{O})_2\text{Be}(\text{OO})_2\text{Be}(\text{OH}_2)_2$	Rechnung	$(\text{H}_2\text{O})_2\text{Be}(\text{OO})_2\text{Be}(\text{OH}_2)_2$	Rechnung
Be-O'	1,588	O'-Be-O'	112,6
Be-O	1,718	O-Be-O	118,3
O-O'	1,509	Be-O'-O'	100,0
		Be-O'-O'-Be	59,1

Tabelle 4.6: Berechnete Bindungslängen und -winkel von  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Be}(\text{OO})_2\text{Be}(\text{OH}_2)_2$  in  $\text{m} \cdot 10^{-10}$  und Grad.

Abb. 4.3 gezeigt.



So beträgt der O-O Abstand dieses  $C_{2h}$ -symmetrischen Moleküls 1,509 Å (s. Tabelle 4.6). Dies ist der kürzeste O-O Abstand aller hier berechneten Berylliumperoxide. Auch die Abweichungen von der idealen tetraedrischen Koordinationsgeometrie sind mit O-Be-O Winkeln von 118,3 und 112,6° nur relativ klein im Vergleich zur Situation beim Monomeren  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{BeO}_2]$ . Daß die dimere Form tatsächlich, dh. *thermodynamisch* gegenüber dem Monomeren begünstigt ist, konnte durch *ab-initio* Berechnungen bestätigt werden:  $\Delta E^0$ ,  $\Delta E^{298}$ ,  $\Delta H^{298}$  und  $\Delta G^{298}$  von Reaktion 4.7 betragen -70,1, -70,8, -71,3 und -56,6 kcal mol<sup>-1</sup>. Obwohl sich diese Berechnungen lediglich auf die isolierten Moleküle in der Gasphase beziehen und Effekte etwaiger polarer Lösungsmittel nicht berücksichtigt wurden, sind in diesem Falle keine großen Fehler zu erwarten. Es wäre aufgrund der ungeladenen Natur der Reaktanden höchstens mit einer kleinen Senkung des Betrags von  $\Delta G^{298}$  zu rechnen.

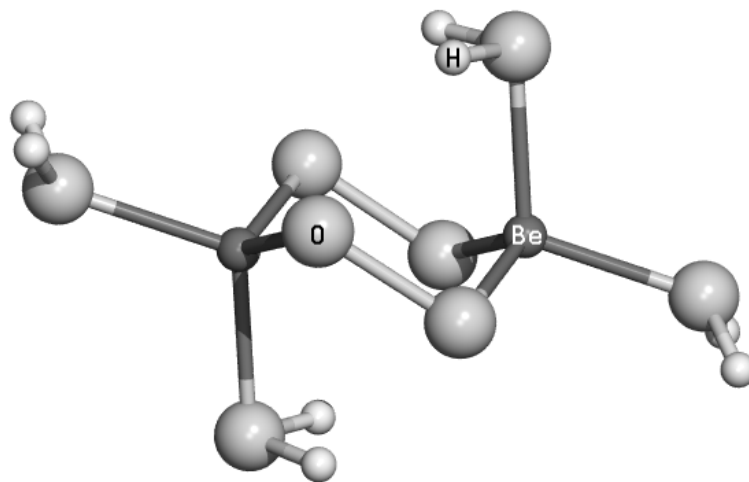


Abbildung 4.3: Berechnete Minimumsgeometrie des  $C_{2h}$  symmetrischen  $(H_2O)_2Be(OO)_2Be(OH_2)_2$  Moleküls.

Die Berechnungen zeigen die prinzipielle Existenzmöglichkeit der betrachteten Moleküle  $Be(OH)(OOH)$ ,  $Be(OOH)_2$ ,  $(H_2O)_2BeO_2$  und  $(H_2O)_2Be(O_2)_2Be(H_2O)_2$  und des Molekülions  $[Be(O_2)_2]^{-2}$  in der angegebenen Gasphasenkonformation. Zur Beurteilung der Frage ob diese Moleküle auch in komplexeren Medien (Lösung, Kristall) metastabil erhalten werden können, wären thermochemische Berechnungen nötig, die alle wichtigen möglichen Zerfallswege und -produkte in Betracht ziehen. Mit den derzeit verfügbaren theoretischen *ab-initio* Methoden können solche Probleme aber nicht ohne enormen Aufwand konsistent behandelt werden. Deshalb wurde abschliessend versucht, Anhaltspunkte über den *Grad der Stabilität* der Berylliumperoxide durch eine heuristische Betrachtung einer isoelektronischen Reihe von Hauptgruppenelementperoxiden, die bekannte Verbindungen einerseits sowie quantenmechanisch ausschliessbare Moleküle andererseits umfassen, zu gewinnen.

#### 4.1.2.2 Eine quantenmechanische Studie an einer vom Percarbonatanion ( $\text{CO}_4^{2-}$ ) abgeleiteten isoelektronischen Reihe

Abgesehen vom Perborat-Anion (s. Kap. 3.3.3 auf S. 23) ist unter den Nichtmetallperoxiden auch die Existenz des Percarbonatanions ( $\text{CO}_4^{2-}$ ) [120], und der Persalpetersäure ( $\text{HNO}_4$ ) experimentell belegt [128]. Ausgehend von diesen beiden Verbindungen wurde eine isoelektronische Reihe von Hauptgruppenelementperoxomolekülen  $[\text{XO}_4\text{H}_m]^q$ , wo  $X \in \{\text{Be}, \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}\}$  und  $m \in \{0, \dots, 3\}$  ist, mit quantenmechanischen Rechnungen auf Stabilität und Geometrie untersucht. In diese Reihe wurden nur Ionen mit Gesamtladung  $q \leq 0$  miteinbezogen. Um ein geeignetes Theorieniveau festzulegen, wurde die experimentell ermittelte Struktur der Persalpetersäure ( $\text{HNO}_4$ ) als Referenz herangezogen. Die Geometrie wurde in der Gasphase durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt [128]. Als weitere Referenzmodelle wurden die Strukturparameter der Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) [129] und des Wasserstoffperoxids ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [130] berücksichtigt (s. Tabelle 4.7, eingeklammerte Werte). Die Gegenüberstellung der berechneten und der gemessenen Strukturparameter der Persalpetersäure in Tabelle 4.7 zeigt deutlich, daß die Werte der MP2 Rechnung unter Verwendung eines Tripel-Zeta Basissatzes die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Parametern liefern. So ist der O-O Abstand nur bei der MP2/TZVP Rechnung mit 1,406 Å in einer realistischen Grössenordnung. Am deutlichsten erkennbar ist der Unterschied zwischen Hartree-Fock<sup>4</sup> und MP2 bei den N4-O3 Abständen: Die Hartree-Fock Abstandswerte sind mit 1,368 [SV(P)] und 1,380 Å [TZVP] zu kurz, während die MP2 Werte mit 1,534 [SV(P)] und 1,556 Å [TZVP] sehr gut bei den experimentellen Werten [1,511 (*syn*-Konformation) und 1,515 Å (*anti*-Konformation)] liegen.

---

<sup>4</sup>Wir halten uns hier an die Konvention, daß Hartree-Fock Rechnungen mit endlichen Basissätzen als SCF (Self Consistent Field) abgekürzt werden [131].

	exp.(Mikrow.)	SCF/SV(P)	SCF/TZVP	MP2/SV(P)	MP2/TZVP
H1-O2	(0,965) <sup>a</sup>	0,956	0,949	0,980	0,970
O2-O3	(1,464) <sup>a</sup>	1,353	1,361	1,392	1,406
N4-O3 <sub>syn</sub>	1,511	1,368	1,380	-	-
N4-O3 <sub>anti</sub>	1,515	-	-	1,534	1,556
N4-O5	(1,226) <sup>b</sup>	1,163	1,168	1,192	1,195
N4-O6	(1,196) <sup>b</sup>	1,166	1,165	1,191	1,192
N4-O3-O2 <sub>syn</sub>	102,9	111,7	111,2	-	-
N4-O3-O2 <sub>anti</sub>	101,2	-	-	108,1	108,2
O3-N4-O5	(115,8) <sup>b</sup>	111,8	111,7	109,5	109,3
O3-N4-O6	(115,2) <sup>b</sup>	117,5	117,7	115,8	115,8
H1-O2-O3	(99,4) <sup>a</sup>	105,2	104,7	103,5	102,2
H1-O2-O3-N4	72,8 = <i>syn</i>	83,6	82,6	-	-
H1-O2-O3-N4	106,2 = <i>anti</i>	-	-	90,3	90,2

Tabelle 4.7: Vergleich von experimentell bestimmten [128] (Mikrowellenspektroskopie) und auf verschiedenen Theorieniveaux berechneten Strukturparametern der Persalpetersäure. Die eingeklammerten Werte wurden nicht in die Optimierung der Mikrowellenstruktur miteinbezogen, sondern auf die entsprechenden Werte von HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gesetzt.

<sup>a</sup> Werte für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus [130].

<sup>b</sup> Werte für HNO<sub>3</sub> aus [129].

Während *Suenram et al.* in ihrer Arbeit davon ausgehen [128], daß in der Gasphase zwei stabile Konformere von  $\text{HNO}_4$  im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen (*syn*- und *anti*-Konformation), konnte in eigenen Rechnungen jedoch nur *ein* lokales Minimum gefunden werden. Dieses Minimum liegt im Falle der Hartree-Fock Rechnungen näher an der *syn*-Konformation der Mikrowellenstruktur und im Falle der MP2 Rechnungen näher an der entsprechenden *anti*-Konformation. In beiden Fällen sind die Abweichungen vom experimentell ermittelten Wert des Torsionswinkels jedoch beträchtlich ( $9,8 - 16,5^\circ$ ). Ein entsprechendes Verhalten ist beim N4-O3-O2 Winkel zu beobachten, wo die Abweichungen der Rechnungen vom Experiment im Bereich von  $6,9$  bis  $8,8^\circ$  liegen. Insgesamt erscheinen die Abweichungen der berechneten von den experimentell ermittelten Werten relativ groß. Berücksichtigt man die relativ hohe Ungenauigkeit, mit der die Strukturbestimmung aus dem Rotationsspektrum behaftet ist, und die beträchtlichen Einschränkungen der Genauigkeit, die mit der Übernahme der Strukturparameter von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  verbunden sind, so liegt es nahe, die N-O und O-O Abstände aus [128] bevorzugt als Orientierungsgrößen anzusehen. Die Geometrie von  $\text{HNO}_4$  ist danach besser mit MP2 als mit SCF zu beschreiben. Die Genauigkeit der mikrowellenspektroskopisch bestimmten Winkel O2-O3-N4, H1-O2-O3-N4 ist dagegen nicht hinreichend, um die Qualität der *ab initio* Methoden zu beurteilen. Der Vergleich zeigt also, daß die SCF-Rechnung unzureichend ist, liefert aber keine Einschätzung der Qualität der MP2-Rechnung. Aus diesem Grund wurde zur Geometrioptimierung MP2/TZVP benutzt.

Die Rechnungen lassen erkennen, daß nicht alle isoelektronischen Moleküle  $[\text{XO}_4\text{H}_m]^q$  lokale Minima auf der Potentialhyperfläche darstellen. So erweisen sich  $\text{O}_5$ ,  $[\text{BO}_4\text{H}]^{2-}$ ,  $[\text{BeO}_4]^{4-}$ ,

$[\text{BeO}_4\text{H}]^{3-}$  und  $[\text{BeO}_4\text{H}_2]^{2-}$  als nicht stabil. Die Geometrieoptimierung der übrigen 9 Moleküle und Molekülonen konvergiert, und durch numerische Frequenzanalysen auf MP2/TZVP-Niveau kann gezeigt werden, daß es sich bei diesen Modellen um echte lokale Minima handelt. In Abbildung 4.4 ist eine schematische Übersicht der berechneten Spezies gezeigt. Abbildung 4.5 gibt eine Übersicht über die Strukturen dieser Verbindungen.

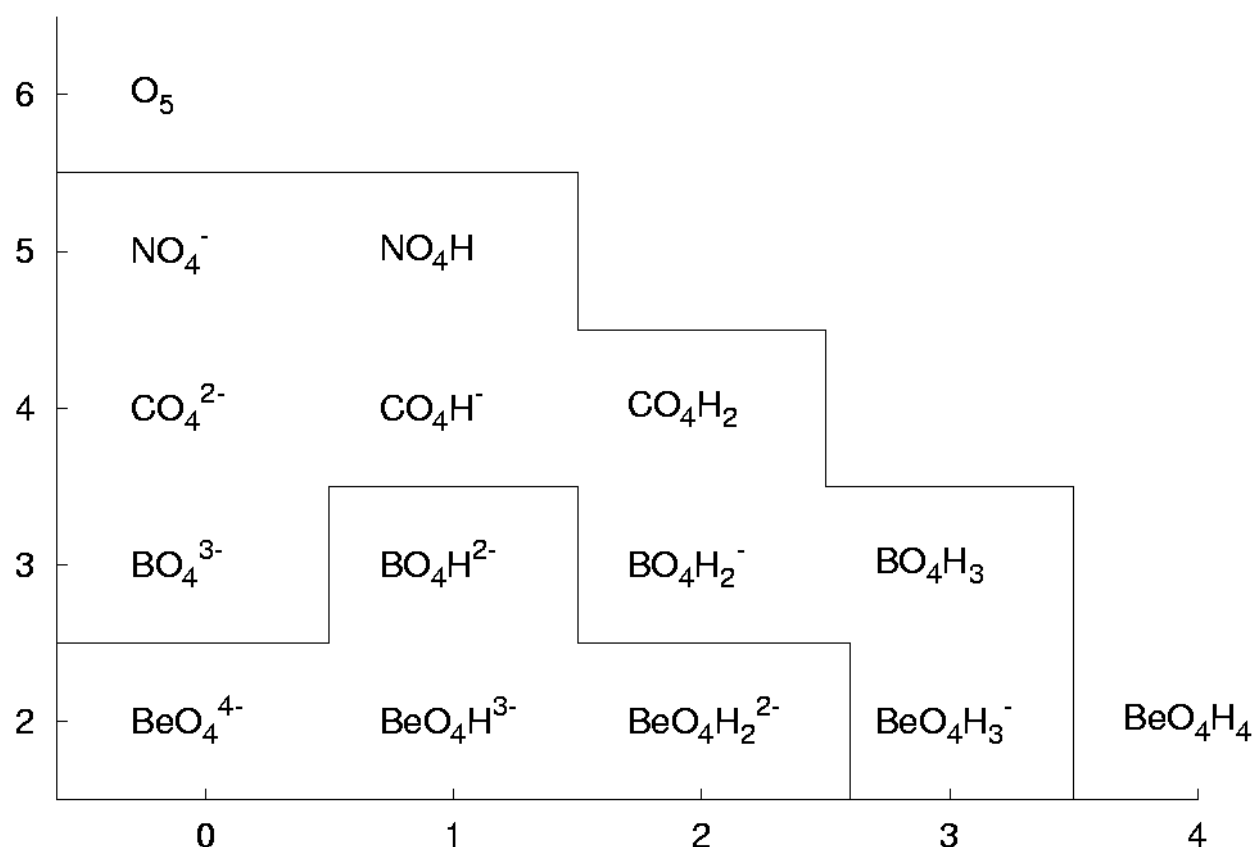


Abbildung 4.4: Eine isoelektronische Reihe von Nichtmetallperoxoverbindungen. Die neun eingerahmten Moleküle erweisen sich in der Rechnung (MP2/TZVP) als stabil. Auf der x-Achse ist der Protonierungsgrad aufgetragen, auf der y-Achse die Gruppe des Zentralatoms im PSE.



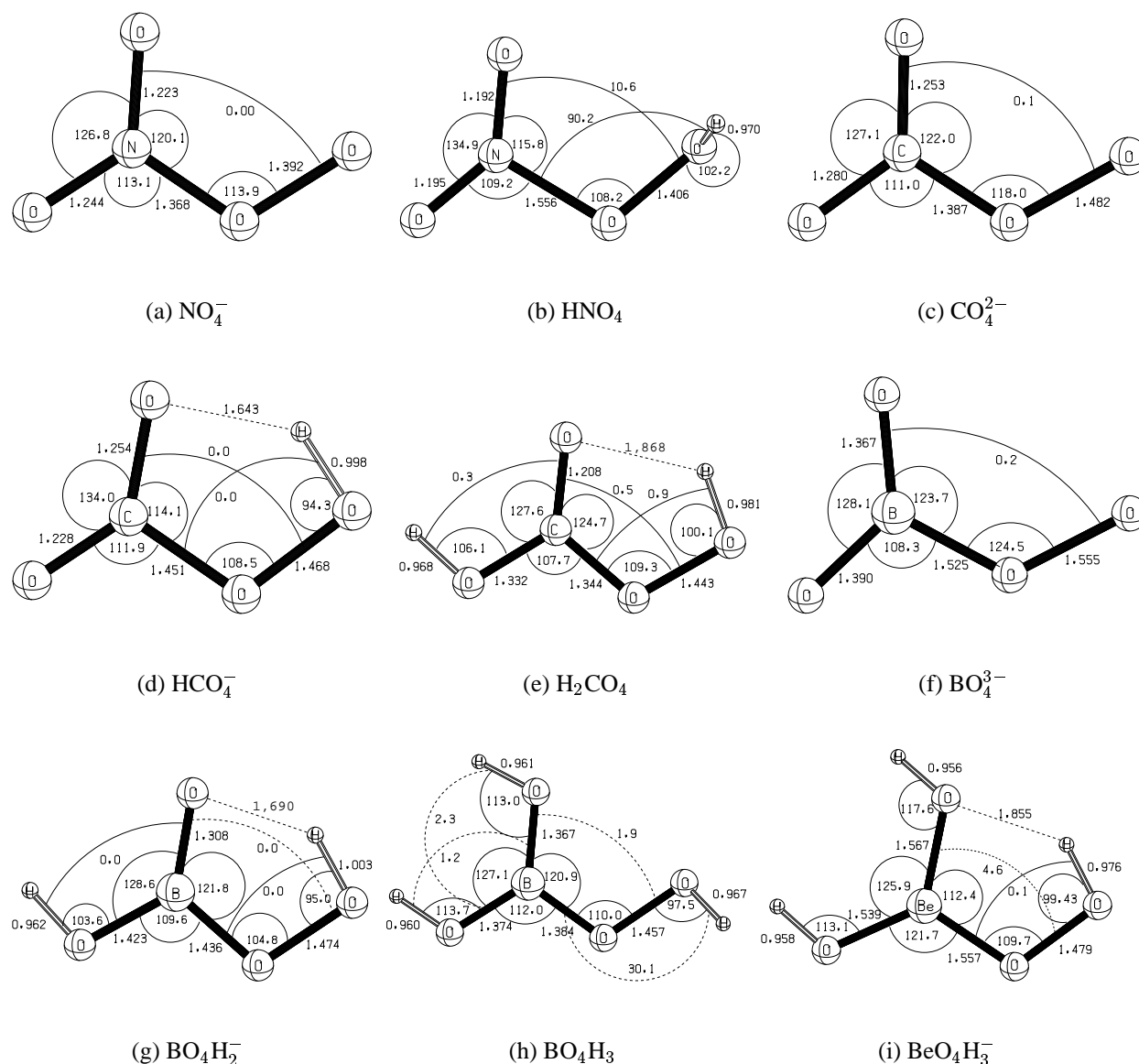


Abbildung 4.5: Geometrien einiger Percarbonat-isoelektronischer Moleküle, berechnet auf MP2/TZVP Niveau.

Bemerkenswerterweise sind der  $\text{N-O-O}$  und der  $\text{O-O}$  Abstand im Peroxonitrat-Anion ( $\text{NO}_4^-$ ) mit 1,368 bzw. 1,392Å deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände im elektroneutralen  $\text{HNO}_4$  mit 1,556 und 1,406Å. Auch zeigt sich, daß der  $\text{O-O-N-O}$  Winkel im  $\text{HNO}_4$  mit 134,9° stark aufgeweitet ist gegenüber dem im  $\text{NO}_4^-$  mit 126,8°. Dies kann als Hinweis auf die geringere Stabilität der freien Persalpetersäure gegenüber dem Peroxonitrat-Anion gedeutet werden, wobei

die Verlängerung des N-O Abstandes und die Aufweitung des O-N-O Winkels bei Protonierung der Peroxogruppe eine mögliche Dissoziation in  $\text{HO}_2^-$  und  $\text{NO}_2^+$  anzeigen. Dieser Prozess sollte im wässrigen Medium im Sinne einer Hydrolyse zu Wasserstoffperoxid und Salpetersäure stark begünstigt sein.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Übergang vom Percarbonat-Anion ( $\text{CO}_4^{2-}$ ) zum Hydrogenpercarbonat-Anion ( $\text{HCO}_4^-$ ), wo sich der C-O<sub>OO</sub> Abstand von 1,387 auf 1,451 Å verlängert, und der O<sub>O</sub>-C-O<sub>O'</sub> Winkel von 127,1 auf 134,0° aufgeweitet wird. Dabei unterscheidet sich allerdings der O-O Abstand in beiden Spezies (1,462 und 1,482 Å) nicht signifikant. Erwähnenswert erscheint in diesem Zusammenhang auch das Auftreten einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung in  $\text{HCO}_4^-$  (O···H = 1,643 Å), die in der Persalpetersäure offensichtlich fehlt. Damit ist die Geometrie des  $\text{HCO}_4^-$  durch einen planaren 5-Ring gekennzeichnet (X=O···H-O-O), der bei  $\text{HNO}_4$  keine Parallele hat. Der Torsionswinkel H-O-O-N von  $\text{HNO}_4$  beträgt 90,2°.

In der nächsthöheren Protonierungsstufe des Percarbonat-Anions, der Perkohlsäure ( $\text{H}_2\text{CO}_4$ ), ist die C-O<sub>OO</sub> Bindung mit 1,344 Å kürzer als im  $\text{HCO}_4^-$ , und auch der O-O Abstand ist hier mit 1,443 Å deutlich kleiner als in  $\text{HCO}_4^-$  (1,468 Å). Obwohl auch bei  $\text{H}_2\text{CO}_4$  das oben beschriebene C=O···H-O-O 5-Ring-Motiv auftritt, ist das Molekül nicht mehr vollkommen planar, wie die geringen Abweichungen der Torsionswinkel H-O-O-C und O-O-C-O von Null zeigen (0,9 und 0,5°). Aus den Resultaten kann man schließen, daß die Perkohlsäure im wässrigen Milieu, zumindest im stark sauren oder im alkalischen Bereich stabil sein kann, wohingegen die Persalpetersäure sich nur im wasserfreien Medium oder in deprotonierter Form als Peroxonitrat

zerfallsstabil erweist. Dieser Trend zur Instabilität der einfachprotonierten Formen  $XO_4H^q$  ist im Falle von  $X=B$  so stark, daß keine stabile Minimumsgeometrie von  $BO_4H^-$  mehr gefunden werden kann, während das  $BO_4^{3-}$  der Rechnung entsprechend noch existent sein sollte. Der O-O Abstand im Trianion ist jedoch mit  $1,555\text{\AA}$  beträchtlich und liegt am oberen Ende der empirisch gesicherten Daten, wobei berücksichtigt werden muß, daß die Rechnungen sich auf die Gasphase beziehen, ohne Berücksichtigung einer Stabilisierung durch Kationen oder Solvensmoleküle.

Die kürzesten B-O und O-O Abstände in der „Peroxoborreihe“ weist die elektroneutrale Perbor-säure ( $BO_4H_3$ ) mit  $1,384$  bzw.  $1,457\text{\AA}$  auf, gegenüber  $1,525$  bzw.  $1,436\text{\AA}$  bei  $BO_4^{3-}$  und  $1,555$  bzw.  $1,474\text{\AA}$  bei  $BO_4H^{2-}$ . Die Variabilität der O-B-O Winkel bei unterschiedlichem Protonierungsgrad fällt deutlich geringer aus als im Falle der N- und C-Verbindungen. Dies kann als Indiz für den ionischen Charakter der Peroxoborverbindungen gedeutet werden, während in den Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen der kovalente Anteil überwiegt. Ein prinzipieller Unterschied zwischen den vollprotonierten Spezies  $HNO_4$ ,  $H_2CO_4$  und  $BO_4H_3$  ist das Fehlen der intramolekularen Wasserstoffbrücke bei der Peroxoborsäure, was sich leicht durch die Abwesenheit der Oxogruppe und dem schwächeren Protonenacceptorcharakter des Hydroxylsauerstoffatoms in diesem Molekül erklären läßt. Die einzige Berylliumverbindung in dieser isoelektronischen Reihe, die ein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt, ist das Dihydroxo-hydroperoxo-beryllat ( $BeO_4H_3^-$ ). Auch hier äussert sich der zunehmend ionische Charakter der X-O Bindungen im Anstieg der Bindungslängen ( $Be-O_{OO} = 1,557\text{\AA}$ ,  $Be-O_{OH} = 1,539\text{\AA}$  und  $Be-O_{(OH)'} = 1,556\text{\AA}$ ). Das Auftreten einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zum Hydroxylsauerstoffatom zeigt den ionischen Charakter der  $Be-O_{OH}$ -Bindung an, die so stark polarisiert ist, daß das Hydroxylsauerstoffatom als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren kann, im Gegensatz zum analogen Sauerstoffatom im  $BO_4H_3$ .

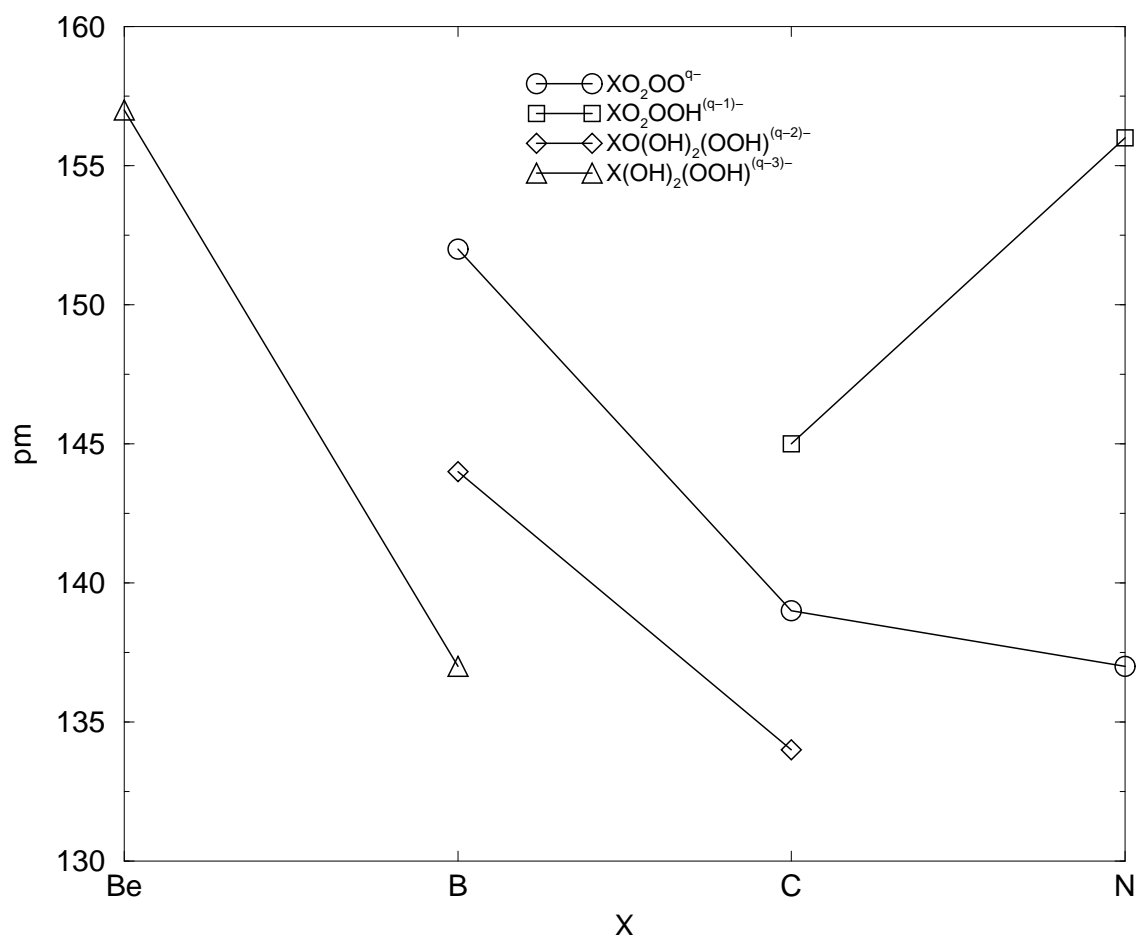


Abbildung 4.6: Berechnete X-O<sub>OO</sub> Abstände in pm der XO<sub>4</sub>H<sub>n</sub><sup>q</sup> Spezies, für X = Be, B, C, N. Die Berechnungen wurden auf MP2 Niveau mit einer Basis von Tripel-Zeta Qualität durchgeführt.

Abbildung 4.6 zeigt im Überblick die X-O<sub>OO</sub> Bindungslängen in allen berechneten Molekülen und Ionen (X = Be, B, C, N). Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß der ionische Charakter der X-O Bindungen vom N zum Be stark zunimmt. Bemerkenswert scheint die Instabilität der einfachprotonierten Spezies HNO<sub>4</sub> (N-O<sub>OO</sub>-Länge im Vergleich zu NO<sub>4</sub><sup>-</sup>), HCO<sub>4</sub><sup>-</sup> (C-O<sub>OO</sub>-Länge im Vergleich zu CO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und H<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>) BO<sub>4</sub>H<sup>2-</sup> (existiert nicht als Minimum, im Gegensatz zu BO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und BO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) und BeO<sub>4</sub>H<sup>3-</sup>, das genausowenig ein Minimum darstellt wie auch BeO<sub>4</sub><sup>4-</sup> und BeO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Koordinationsverbindungen mit dreifach-kordiniertem Beryllium (wie BeO<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>-</sup>) sind bisher nur mit sterisch überladenen Liganden beobachtet worden (S. 11). Deshalb stellt sich die Frage

nach der Existenz und den Eigenschaften vierfach-koordinierter Beryllium-peroxo-komplexe. Im alkalischen Medium kann ein Molekül  $\text{BeO}_4\text{H}_3^-$  mit  $\text{OH}^-$  zu  $\text{BeO}_5\text{H}_4^{2-}$  reagieren. Analog dazu kann man die isoelektronischen Moleküle  $\text{BO}_5\text{H}_4^-$  und  $\text{CO}_5\text{H}_4$  betrachten. Eine Geometrieoptimierung (wieder auf MP2/TZVP Niveau) zeigt, daß diese drei Spezies Minima auf den Energiehyperflächen darstellen. Abbildung 4.7 zeigt eine Übersicht über die berechneten Strukturen.

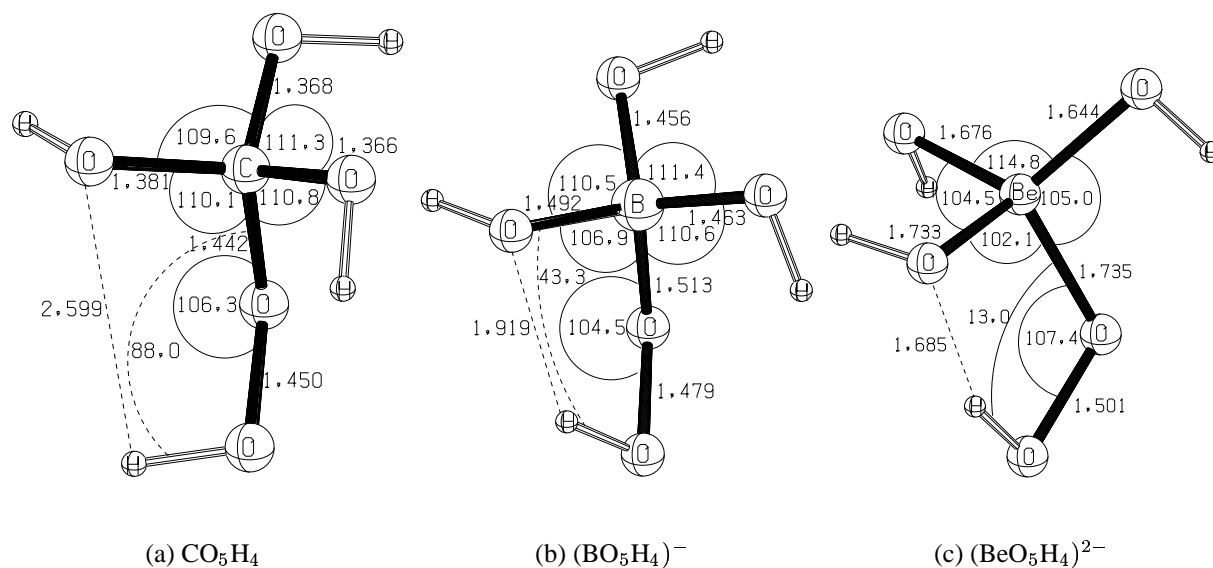


Abbildung 4.7: Eine weitere isoelektronische Reihe von Trihydroxo-hydroperoxo-Komplexen, berechnet auf MP2/TZVP Niveau.

Es zeigt sich, daß die in diesen Molekülen auftretenden X-O Bindungen länger sind als die in den entsprechenden  $\text{XO}_4\text{H}_3^q$  Molekülen. So beträgt beispielsweise der  $\text{Be-O}_{\text{OO}}$  Abstand im  $\text{BeO}_5\text{H}_4^{2-}$  1,735 Å, während er sich im  $\text{BeO}_4\text{H}_3^-$  lediglich auf 1,557 Å belief. Diese Aufweitung der Bindungslängen bei der Erhöhung der Koordinationszahl ist nicht unerwartet. Die Be-O Bindungslänge von 1,735 Å zeigt aber an, daß die Bindung vom Berylliumzentrum zur Hydroperoxidgruppe deutlich schwächer ausfällt als die Bindungen zu den Hydroxidgruppen im selben Molekül ( $\text{Be-O}_{\text{OH}} = 1,676$  Å,  $\text{Be-O}_{(\text{OH})} = 1,644$  Å). Im  $\text{BeO}_5\text{H}_4^{2-}$  tritt darüberhinaus eine intramo-

lekulare H-Brückenbindung des Hydroperoxidwasserstoffatoms zu einem Hydroxylsauerstoffatom mit Bindungslänge 1,685 Å auf. Die Be-O Bindungslänge an diesem wasserstoffbrückengebundenen Sauerstoffatom ist mit 1,733 Å ebenfalls sehr lang. Um die Wasserstoffbrücke etablieren zu können, muß der H-Akzeptor eine hinreichend hohe Elektronendichte aufweisen, was in diesem Fall durch die Aufweitung und Polarisierung der Be-O<sub>(OH)</sub>'' Bindung erreicht wird. Aufgrund der Polarität und der ionischen Natur der Be-O<sub>OOH</sub> Bindung ist zu erwarten, daß das BeO<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>2-</sup> in wässriger Lösung rasch zum Tetra-aquoberyllium(II)-Dikation hydrolysiert.

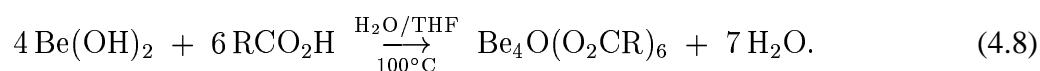
## 4.2 Untersuchungen an Beryllium-carboxylaten

### 4.2.1 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-carboxylate

Obwohl eine ganze Reihe von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-carboxylaten in der Literatur beschrieben ist [132], sind bisher nur zwei Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-*aryl*-carboxylate bekannt, nämlich das Phenylacetat und das Benzoat [87]. Röntgenstrukturanalytisch konnte überhaupt erst eine Verbindung des Typs Be<sub>4</sub>O(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub> charakterisiert werden, und zwar das Acetat. Vorarbeiten über das Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat konnten nicht zu Ende geführt werden [15].

#### 4.2.1.1 Synthese

Die folgenden Verbindungen können in Anlehnung an *Marvel* und *Martin* [87] jeweils aus frisch gefälltem Be(OH)<sub>2</sub> und der entsprechenden Carbonsäure in einem THF/H<sub>2</sub>O Gemisch durch Erhitzen am Rückfluss dargestellt werden:



**4.2.1.1.1 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat** Das Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat entsteht bei der Umsetzung entsprechend Gl. 4.8 ( mit  $R = C_6H_5$ ). Nach Erkalten auf Raumtemperatur scheidet sich eine organische Phase von der wässrigen Phase ab. Nach dem Einengen der organischen Phase erhält man in hohen Ausbeuten ein Rohprodukt, das durch Waschen mit 1%iger Ammoniaklösung von etwa verbleibender freier Säure befreit werden kann. Das Produkt ist in organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder THF sehr gut löslich. Zur weiteren Reinigung kann der Feststoff im Hochvakuum sublimiert werden.

**4.2.1.1.2 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-*p*-chlorobenzoat** Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-*p*-chlorobenzoat kann analog dem Benzoat hergestellt werden [Gl. 4.8 ( $R = p\text{-Cl-H}_4\text{C}_6$ )].

**4.2.1.1.3 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat** Das Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat kann analog dem Benzoat nach Gleichung 4.8 ( $R = 1,3,5\text{-Me}_3\text{H}_2\text{C}_6$ ) erhalten werden. Die Sublimation zum Erhalten eines hochreinen Produktes ist auch hier möglich, läuft aber wesentlich langsamer ab als beim Benzoat.

**4.2.1.1.4 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-4-mercapto-benzoat** Um funktionelle Gruppen in *para*-Stellung der Arylgruppen einzuführen, wurde *p*-Mercapto-benzoesäure mit Berylliumhydroxid umgesetzt [Gl. 4.8 ( $R = 1,3,5\text{-Me}_3\text{H}_2\text{C}_6$ )]. Zur Vermeidung der Oxidation der Mercaptofunktion muß entgastes Lösungsmittel verwendet und die Reaktion in Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mit Methanol gewaschen, um etwaig verbliebene freie Säure zu entfernen. Die Extraktion mit  $CHCl_3$  gibt das Reinprodukt in Form eines amorphen weissen Pulvers.

**4.2.1.1.5 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa- $\beta$ -mercapto-propionat** Das Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa- $\beta$ -mercapto-propionat kann wie das Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-4-mercapto-benzoat hergestellt werden [Gl. 4.8 (R = HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)].

**4.2.1.1.6 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-5-norbornen-2-carboxylat** In einem Vorversuch zur Bestimmung der Reaktivität von Berylliumhydroxid gegen komplexe organische Säuren wurde ein handelsübliches Isomerengemisch von (R,S)-5-Norbornen-2-(endo,exo)-carbonsäure (endo:exo = 1:5 mit je R:S = 1:1) analog der Synthese des Benzoats mit Berylliumhydroxid umgesetzt. Die Reaktion verläuft stöchiometrisch nach 4.8. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt aus der verbleibenden farblosen viskosen Masse durch Extraktion mit Pentan gewonnen werden. Es ist in CHCl<sub>3</sub> hervorragend löslich und kann aus solchen Lösungen in Form eines farblosen grobkristallinen Feststoffes gewonnen werden. Die <sup>9</sup>Be- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zeigt, daß das Produkt den Erwartungen entsprechend als komplexes Isomerengemisch vorliegt, das sich aus den Kombinationen der vier stereoisomeren Carbonsäuren („R-exo“, „S-exo“, „R-endo“, „S-endo“) zu sechs Liganden am Be<sub>4</sub>O Grundkörper unter Berücksichtigung der Symmetrie der Produktmoleküle ergibt (s. a. Abschnitt 4.2.1.2.3, S. 77 und 4.2.1.3.1, S. 78).

#### 4.2.1.2 Festkörperstrukturen

**4.2.1.2.1 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat** Aus gesättigten Lösungen von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat in Benzol können zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Die farblosen Kristalle der Zusammensetzung Be<sub>4</sub>O(O<sub>2</sub>CPh)<sub>6</sub>·3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> enthalten in der asymmetrischen Einheit drei Moleküle Benzol und ein Molekül Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat. Die Einheitszellen sind triklin und gehören zur Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In jeder



Zelle liegen also noch drei symmetrieeerzeugte Benzolmoleküle und ein symmetrieeerzeugtes Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat. Obwohl diese Phase reich an Phenylgruppen und Benzolmolekülen ist, bilden sich keine Domänen mit Stapelung der Aromaten. In Abb. 4.8 sind eine ORTEP-Darstellung [133] des  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6$  Moleküls, sowie der Inhalt der Einheitszelle von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$  gezeigt.

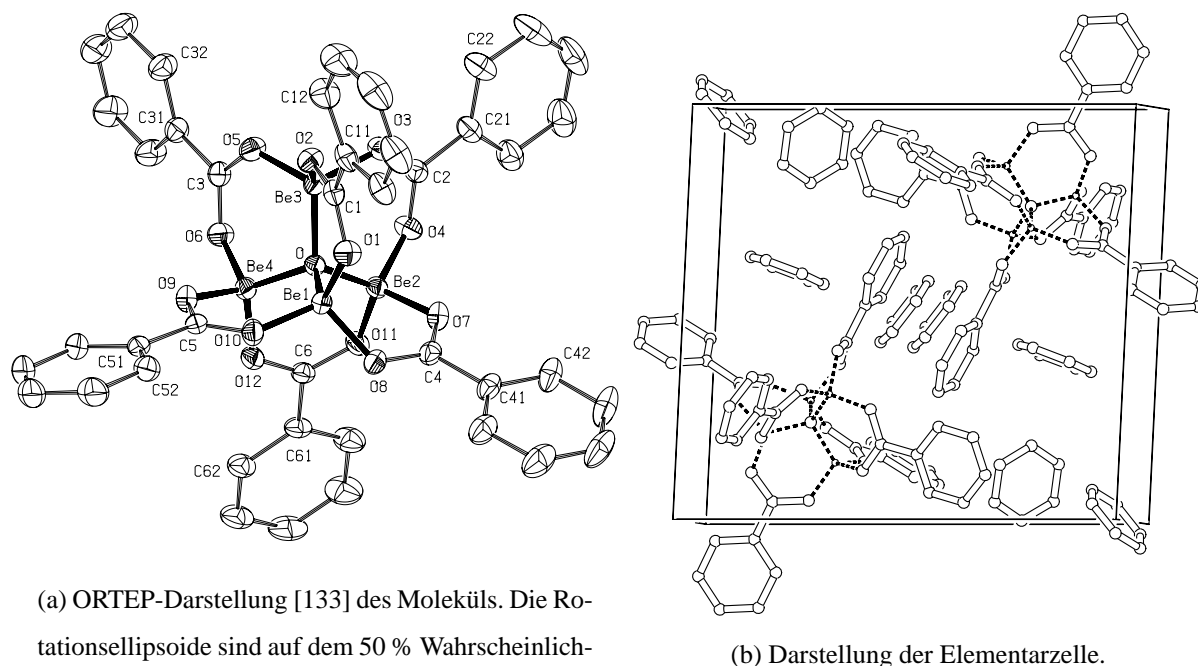


Abbildung 4.8: Die Festkörperstruktur von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ .

Das Molekülgrundgerüst ist identisch mit dem im „basischen Berylliumacetat“ (Kap. 3.4.1, S. 27). Um ein zentrales Sauerstoffatom ordnen sich vier Berylliumatome in tetraedrischer Geometrie an. Die Beryllium-Sauerstoffabstände zum zentralen Sauerstoffatom betragen hier 1,660(2), 1,658(2), 1,667(2) und 1,652(2) Å, was bedeutet, daß das Molekül nicht exakt symmetrisch ist. Auch die Be-O-Be Winkel mit 108,8 bis 110,0° weichen vom idealen Tetraederwinkel ab. Obwohl die Abweichungen der zentralen  $\text{Be}_4\text{O}$ -Einheit von der Tetraedergeometrie nur vergleichsweise

gering sind, stellt dies einen prinzipiellen Unterschied zu dem bereits bekannten „basischen Berylliumacetat“ dar (vgl. Kap. 3.4.1 auf Seite 27), das im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}$  kristallisiert, die einzelnen Moleküle also  $T$  Symmetrie besitzen<sup>5</sup>. Die vier Berylliumatome werden je paarweise von einer Carboxylfunktion verbrückt. Tabelle 4.8 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Bindungsparameter. Ein weiterer auffallender Unterschied zum Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-acetat sind die unterschiedlichen  $\text{Be-O}_{\text{Carboxyl}}$  Abstände. Wie beim Acetat sind auch beim Benzoat die Carboxyl-Sauerstoffatompaaire nicht exakt parallel zu den Be-Be-Kanten angeordnet. Während diese Torsionen<sup>6</sup> beim Acetat alle gleich gross (und im Sinne der Symmetrieachsen gleich orientiert) sind, sind sie beim Benzoat alle unterschiedlich. Bemerkenswert scheint auch, daß die Phenylringe und die Carboxylatfunktionen der Benzoatgruppen nicht vollkommen koplanar sind. Die Ursache dafür ist in Packungseffekten zu suchen, da keine intramolekularen sterischen Behinderungen gegeben sind.

---

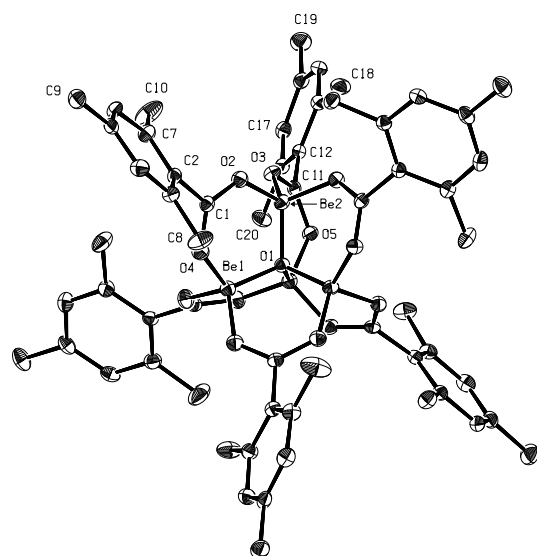
<sup>5</sup>Diese Punktgruppe beinhaltet vier dreizählige Achsen und drei zweizählige Achsen, hat damit die Ordnung 12 und besitzt keine Symmetrioperationen zweiter Ordnung. Daher sind diese Moleküle *chiral*.

<sup>6</sup>Aufgrund dieser Torsionen gehört das Acetat zur Punktgruppe  $T$  und nicht zur Punktgruppe  $T_d$ .

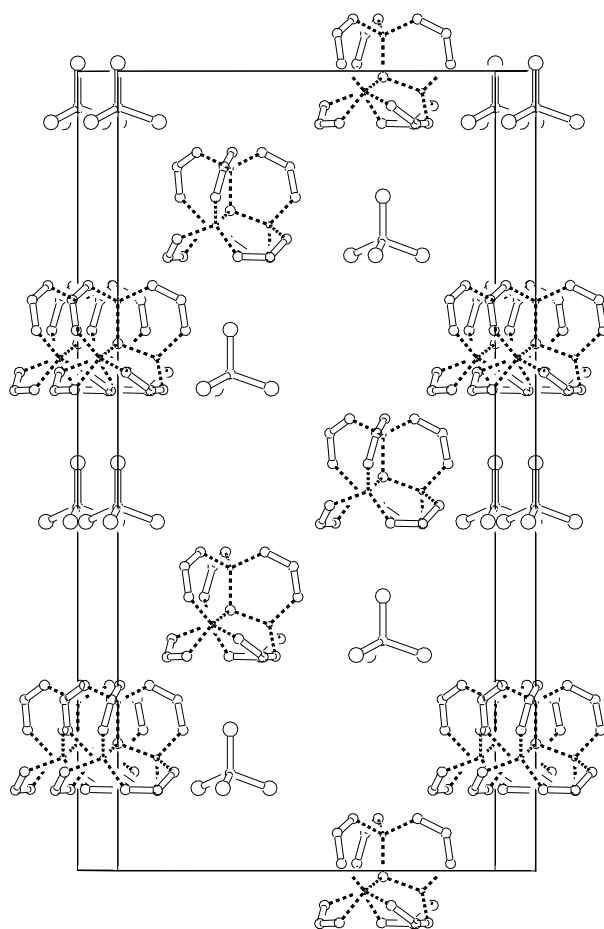
O-Be1	1,661(2)				
O-Be2	1,659(2)				
O-Be3	1,670(2)				
O-Be4	1,652(2)				
Be1-O-Be2	109,4(1)				
Be1-O-Be3	111,3(1)				
Be1-O-Be4	108,8(1)				
Be2-O-Be3	110,0(1)				
Be2-O-Be4	108,2(1)				
Be3-O-Be4	109,0(1)				
O1-Be1	1,633(2)	O3-Be3	1,635(2)	O5-Be3	1,625(2)
O2-Be3	1,624(2)	O4-Be2	1,611(2)	O6-Be4	1,624(2)
O1-C1	1,259(2)	O3-C2	1,266(1)	O5-C3	1,268(1)
O2-C1	1,267(2)	O4-C2	1,262(2)	O6-C3	1,262(2)
O1-C1-O2	123,3(1)	O3-C2-O4	122,8(1)	O5-C3-O6	123,1(1)
C1-C11	1,486(2)	C2-C21	1,485(2)	C3-C31	1,486(2)
O1-C1-C11-C12	-10,3(2)	O3-C2-C21-C22	0,8(2)	O5-C3-C31-C32	13,7(2)
O1-C1-C11-C16	171,6(1)	O3-C2-C21-C26	-177,2(1)	O5-C3-C31-C36	-166,9(1)
O2-C1-C11-C12	169,5(1)	O4-C2-C21-C22	179,7(1)	O6-C3-C31-C32	-166,0(1)
O2-C1-C11-C16	-8,6(2)	O4-C2-C21-C26	1,7(2)	O6-C3-C31-C36	13,5(2)
O7-Be2	1,637(2)	O9-Be4	1,626(2)	O11-Be2	1,624(2)
O8-Be1	1,622(2)	O10-Be1	1,616(2)	O12-Be4	1,625(2)
O7-C4	1,267(2)	O9-C5	1,262(2)	O11-C6	1,263(1)
O8-C4	1,267(1)	O10-C5	1,266(1)	O12-C6	1,264(1)
O7-C4-O8	122,7(1)	O9-C5-O10	123,6(1)	O11-C6-O12	123,3(1)
C4-C41	1,485(2)	C5-C51	1,483(2)	C6-C61	1,488(2)
O8-C4-C41-C42	176,9(1)	O9-C5-C51-C52	174,1(1)	O11-C6-C61-C62	-172,7(1)
O8-C4-C41-C46	-2,8(2)	O9-C5-C51-C56	-8,1(2)	O11-C6-C61-C66	7,8(2)
O7-C4-C41-C42	-2,4(2)	O10-C5-C51-C52	-7,1(2)	O12-C6-C61-C62	7,9(2)
O7-C4-C41-C46	177,9(1)	O10-C5-C51-C56	170,8(1)	O12-C6-C61-C66	-171,7(1)

Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungsparameter des Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoates. Im ersten Block sind die Parameter der  $\text{Be}_4\text{O}$  Einheit zusammengefasst, in den restlichen sechs die der sechs Carboxylgruppen. Abstände sind im  $10^{-10}\text{m}$  und Winkel in Grad angegeben.

**4.2.1.2.2 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat** Aus gesättigten Lösungen von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat in  $\text{CCl}_4$  können zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Die farblosen Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_6 \cdot \text{CCl}_4$  sind rhomboedrisch und gehören zur Raumgruppe  $R3c$ . Die Einheitszelle enthält je sechs Formeleinheiten  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_6$  und je sechs Formeleinheiten  $\text{CCl}_4$ . In Abbildung 4.9(a) ist eine ORTEP-Darstellung [133] des Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylats auf dem 30% Wahrscheinlichkeitsniveau gezeigt. Das  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C})_6$ -Grundgerüst dieses Moleküls, des zugehörigen Benzoats und des Acetats sind isostrukturell. Im Unterschied zum Benzoat, das keine interne Symmetrie besitzt, und zum Acetat, das  $T$  Symmetrie besitzt, ist das Mesitylat im Kristall  $C_3$ -symmetrisch. Die Symmetrieachse liegt auf der  $\text{Be}_2\text{-O}_1$  Bindung. Die asymmetrische Einheit wird somit anteilig vom zentralen Sauerstoffatom und einem Berylliumatom auf der Achse, einem weiteren Berylliumatom und 2 Mesitylcarboxylatresten gebildet. Die übrigen Atome sind symmetrieeerzeugt. Tabelle 4.9 zeigt einen Überblick über einige wichtige Bindungsparameter.



(a) ORTEP-Darstellung [133] des Moleküls. Die Rotationsellipsoide sind auf dem 30 % Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt, die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.



(b) Packungsdiagramm einer Elementarzelle. Die Blickrichtung ist fast parallel zur b Achse und genau senkrecht auf die vertikale c-Achse, an der a und b den Rhomboederwinkel von  $120^\circ$  einschliessen. Von den Berylliumcarboxylatmolekülen sind nur die  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C})_6$ -Untereinheiten gezeigt.

Abbildung 4.9: Die Festkörperstruktur von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6 \cdot \text{CCl}_4$ .

Die beiden Be-O Bindungen zum zentralen Sauerstoffatom sind mit 1,654 und 1,668 Å denen im Acetat (S. 27) und denen im Benzoat (S. 70) sehr ähnlich. Die  $\text{Be-O}_{\text{Carboxyl}}$  Abstände mit 1,632, 1,624, 1,622 und 1,633 Å sind auch hier kürzer als die Be-O Abstände zum zentralen Sauerstoffatom und innerhalb der Carboxylgruppen nicht unterschiedlich. Die Abweichungen der

Be-O1-Be Winkel vom idealen Tetraederwinkel sind klein, aber doch ausreichend um im Rahmen der Messgenauigkeit die Tetraedersymmetrie zu verletzen. Die Aryl-Carboxyl-Torsionswinkel sind mit durchschnittlich ca.  $52^\circ$  bedeutend größer als beim Benzoat, wo der Durchschnittswert etwa  $8^\circ$  beträgt. Dies läßt sich durch den wesentlich größeren sterischen Anspruch der Mesityl- im Vergleich zu den Phenylgruppen erklären. Im Einklang mit der lokalen  $C_3$  Symmetrie treten hier für je drei Mesitylatgruppen zwei unterschiedliche Torsionswinkel auf. Jede dieser Torsionen kann an Hand von vier Sätzen von Atom-Quadrupeln gemessen werden.

O1-Be2	1,654(3)		
O1-Be1	1,668(5)		
Be1-O1-Be2	110,2(1)		
Be2-O1-Be2a	108,7(2)		
O4-Be1	1,622(3)	O3-Be2	1,633(3)
O2-Be2	1,632(3)	O5-Be2c	1,624(2)
O4-C1	1,269(5)	O3-C11	1,265(4)
O2-C1	1,222(2)	O5-C11	1,266(3)
O1-C1-O2	123,3(1)	O5-C11-O3	122,4(1)
C1-C2	1,429(3)	C11-C12	1,49(3)
O2-C1-C2-C3	128,1(2)	O3-C11-C12-C13	-50,1(1)
O2-C1-C2-C7	-53,7(1)	O3-C11-C12-C13	132,5(1)
O4-C1-C2-C3	-51,8(1)	O5-C11-C12-C13	127,4(1)
O4-C1-C2-C7	126,8(2)	O5-C11-C12-C17	-50,0(1)

Tabelle 4.9: Ausgewählte Bindungsparameter des Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylats. Im ersten Block sind die Parameter der  $Be_4O$  Einheit zusammengefasst, in den anderen beiden die der zwei symmetrierverschiedenen Carboxylatgruppen. Abstände sind im  $10^{-10}m$  und Winkel in Grad angegeben.

Abbildung 4.9(b) gibt die Molekülpackung im  $Be_4O(O_2CC_6H_2Me_3)_6 \cdot CCl_4$  schematisch wie-

der. Gezeigt ist die rhomboedrische Elementarzelle mit Blickrichtung annähernd senkrecht auf eine a,c-Ebene, die b-Achse zeigt schräg nach hinten. Der Rhomboederwinkel von  $120^\circ$  wird dabei von der a- und der b-Achse links hinten und rechts vorne eingeschlossen. Die Darstellung der Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat-Moleküle ist der Übersichtlichkeit halber auf ihre  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C})_6$ -Grundkörper beschränkt. Die kristallographische  $C_3$ -Achse liegt parallel zur c-Achse der Einheitszelle. Man sieht, daß nicht nur die Carboxylatmoleküle, sondern auch die  $\text{CCl}_4$  Moleküle durch die  $C_3$ -Achse symmetriestimmig sind. Jedes Cluster-Molekül ist von sechs  $\text{CCl}_4$ -Molekülen als nächsten Nachbarn umgeben, die ihrerseits je sechs Cluster als nächste Nachbarn haben. Die Anordnung kann als rhomboedrische Verzerrung von Oktaedern beschrieben werden, und das Kristallgitter demnach als rhomboedrisch verzerrtes NaCl-Gitter.

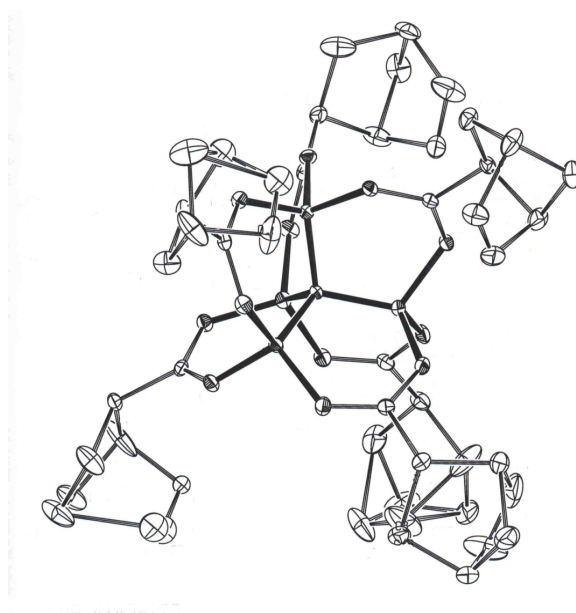


Abbildung 4.10: ORTEP-Darstellung [133] der Molekülstruktur in  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_9)_6 \cdot 2\text{CHCl}_3$ . Die Rotationsellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

**4.2.1.2.3 Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-5-norbornen-2-carboxylat** Aus gesättigten Lösungen des nach Abschnitt 4.2.1.1.6 (S. 70) hergestellten Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-(5-norbornen-2-carboxylat)-Isomerengemisches in  $\text{CHCl}_3$  können zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Die farblosen Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_9)_6 \cdot 2\text{CHCl}_3$  sind triklin und gehören zur Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Einheitszelle enthält zwei Formeleinheiten  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_9)_6$  und vier Formeleinheiten  $\text{CHCl}_3$ . In Abbildung 4.10 ist eine ORTEP-Darstellung gezeigt, aus der ersichtlich wird, daß der untersuchte Einkristall lediglich Moleküle mit Säureresten in der **exo**-Konfiguration, wobei das R:S (oder S:R) Verhältnis 5:1 beträgt, enthält. Aufgrund eines Fehlordnungsproblems an einer der Carbonsäuregruppen konnten die Strukturparameter nicht hinreichend gut verfeinert werden, so daß das erhaltene Strukturmodell lediglich als Konnektivitäts- und Konfigurationsbeweis dient, aber keine exakten Aussagen über die Details zuläßt.

#### 4.2.1.3 NMR-Spektren

Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Oxo-tetraberyllium-carboxylate entsprechen den Erwartungen und werden nur im Experimentalteil angegeben. Eine Diskussion erübrigt sich angesichts der klaren Zuordnung aller Resonanzen.

**4.2.1.3.1  $^9\text{Be}$ -NMR** Die  $^9\text{Be}$ -NMR Spektren der „basischen Berylliumcarboxylate“ stellen insofern einen Sonderfall dar, als aufgrund der hohen lokalen Symmetrie<sup>7</sup> der chemischen Umgebung der Berylliumatome deren Quadrupolrelaxation keine tragende Rolle mehr spielt, sondern

---

<sup>7</sup>In erster Näherung sind die Berylliumatome tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Bei genauerer Betrachtung liegen die Berylliumatome auf einer dreizähligen Achse, die die Carboxylatgruppen ineinander transformiert.



die Dipolrelaxation überwiegt. Somit werden die Relaxationszeiten grösser und die Signale schärfer. Dieser Punkt ist bei der  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektroskopie besonders wichtig, weil die chemischen Verschiebungen hier in der Regel alle sehr nahe beieinander liegen (siehe Kap 3.5, S. 33).

Das hohe Auflösungsvermögen, das sich durch die geringe Signalbreite bei hochsymmetrischen Verbindungen in der  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektroskopie ergibt, wird durch das Spektrum (Abb. 4.11) des nach 4.2.1.1.6 erhaltenen Isomerengemisches illustriert: Hier werden mindestens sechs verschiedene Signale detektiert, die sich jeweils um weniger als 0,05 ppm voneinander unterscheiden. Die Anzahl der Signale und ihre relativen Intensitäten können nicht allein durch die statistische Kombination der (chemisch unterschiedlichen) Endo- und Exoform der Säurereste auf die sechs Positionen im Clustermolekül erklärt werden. Es muß darüberhinaus auch die relative Stereochemie der Säurereste (R oder S) berücksichtigt werden. Dies belegt eindrucksvoll die Sensitivität der Methode.

In Tabelle 4.10 sind die chemischen Verschiebungen  $\delta^9\text{Be}$  der einzelnen Oxo-tetra-beryllium-hexa-carboxylate zusammengestellt.

R	Lösungsm.	$\delta$
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	2,5
	CDCl <sub>3</sub>	1,9
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	2,4
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	2,3-2,5 <sup>b</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	3,8
3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	3,7
4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	3,8
4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	3,7
	CDCl <sub>3</sub>	2,8
4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	d <sub>8</sub> -THF	4,9
2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	3,5

<sup>a</sup> (R,S)-5-Norbornen-2-(endo,exo)-carbonsäure-Isomerengemisch.

<sup>b</sup> Siehe Abbildung 4.11 auf Seite 81.

Tabelle 4.10: <sup>9</sup>Be-NMR-Resonanzen der „basischen Berylliumcarboxylate“ des Typs Be<sub>4</sub>O(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>.

Die Werte für die Komplexe mit Alk(en)ylcarboxylaten in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösungen liegen zwischen 2,3 und 2,5 ppm, sind also quasi nicht unterscheidbar. Ähnlich ist es bei den Arylcarboxylaten, für die Signale zwischen 3,5 und 3,8 ppm auftreten.

Für Be<sub>4</sub>O(O<sub>2</sub>CH)<sub>6</sub> konnte eine Berechnung der chemischen Verschiebungen  $\delta^9\text{Be}$  auf Hartree-Fock-Niveau [134] durchgeführt und auf MP2-Niveau extrapoliert werden [135]. Als Referenz diente das [Be(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Kation. Der berechnete Wert für das Formiat liegt bei 2,5 ppm. Da dieses Ergebnis jedoch für die Gasphase gilt, die Messungen aber in Lösung durchgeführt wurden, darf

man diese exakte Übereinstimmung nicht überbewerten, kann sie aber sehr wohl als Bestätigung der experimentellen Werte ansehen.

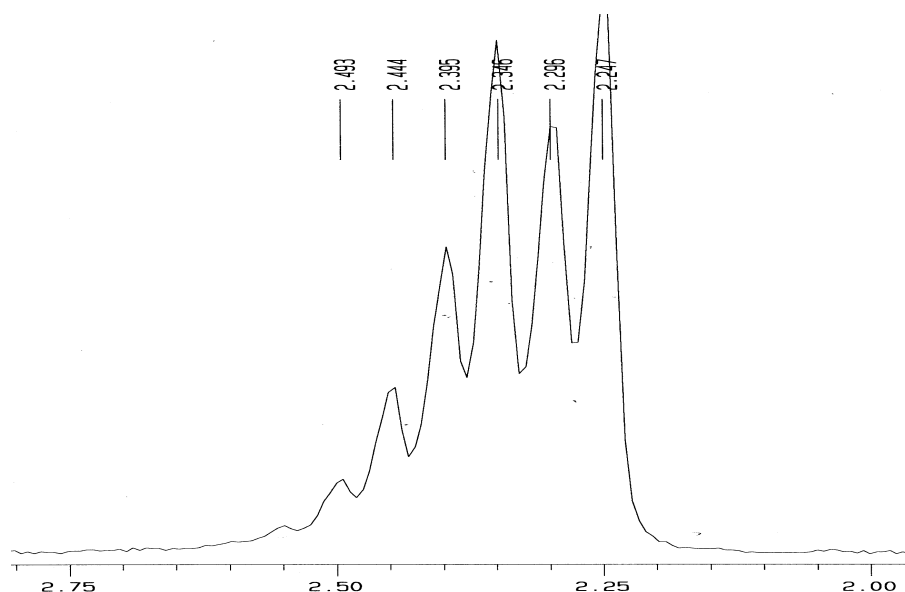


Abbildung 4.11:  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum des Stereoisomerengemisches aus der Reaktion von  $\text{Be}(\text{OH})_2$  mit dem (R,S)-5-Norbornen-2-(endo,exo)-carbonsäure-Gemisch in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

**4.2.1.3.2  $^{17}\text{O}$ -NMR**  $^{17}\text{O}$  ist wie  $^9\text{Be}$  eine Quadrupolkern. Da die Umgebung des zentralen Sauerstoffatoms in den „basischen Berylliumcarboxylaten“ sehr nahe an der idealen Tetraedersymmetrie liegt, sind auch hier für die zentralen Sauerstoffatome sehr scharfe Signale zu erwarten. Ein Problem stellt lediglich die geringe natürliche Häufigkeit des  $^{17}\text{O}$  Isotops dar. Bei hinreichender Probenkonzentration und großer Pulszahl können jedoch in der Regel auch ohne isopenangereicherte Proben  $^{17}\text{O}$  Signale gemessen werden. Wegen der erforderlichen großen Probenmengen wurden nur von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_6$   $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren gemessen. Um Störungen durch  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  zu vermeiden, wurde vorgetrocknetes  $\text{C}_6\text{D}_6$  und eine durch Sublimation gereinigte Substanz verwendet. Es konnte lediglich ein Signal gefunden werden, das sich deutlich vom Rauschen abhebt. Die chemische Verschiebung des Signals liegt bei 2,9 ppm (vgl. Abbildung 4.12).

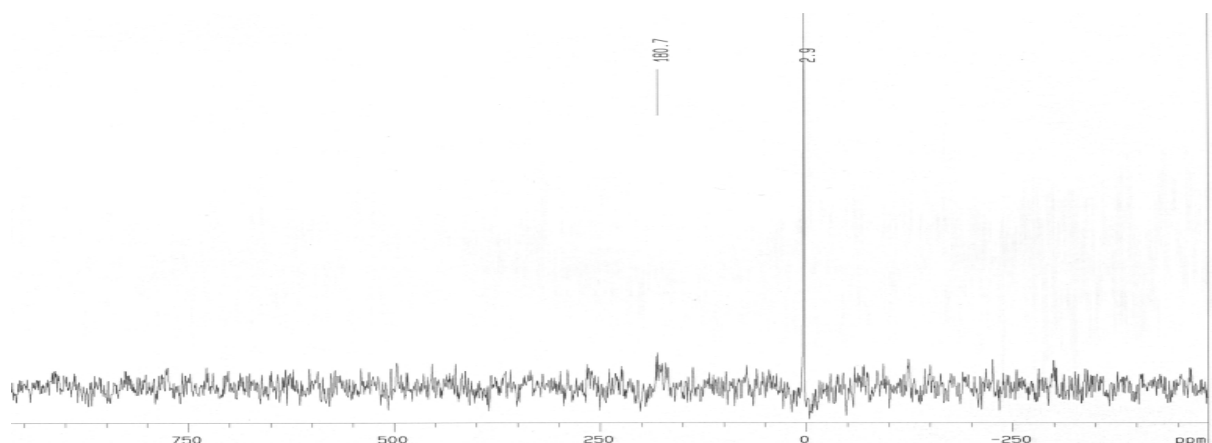


Abbildung 4.12:  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_6$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und bei Raumtemperatur aufgenommen).

Das Ausbleiben der Signale der Carboxylat-Sauerstoffatome geht auf die unsymmetrische Umgebung dieser Atome und auf die Kopplung ihrer Kerne mit Kernen der Berylliumatome zurück. Beides führt zu einer sehr starken Verbreiterung der Signale. Um zu verifizieren, daß das Signal bei 2,9 ppm tatsächlich vom Zentralatom der Verbindung herrührt (und nicht etwa von  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ), wurde auch in diesem Fall die chemische Verschiebung mit *ab-initio*-Methoden berechnet. Der berechnete Wert liegt bei 10,1 ppm. Dieses Resultat ist in Anbetracht der großen Varianz der chemischen Verschiebungen in der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie eine eindrucksvolle Bestätigung des Messwerts.

#### 4.2.1.4 IR-Spektren

Die Schwingungsspektren der „basischen Berylliumcarboxylate“ sind bisher nur unzureichend dokumentiert. Um eine Zuordnung der Banden der  $\text{OBe}_4(\text{O}_2\text{C})_6$ -Gerüste zu erleichtern wurde eine *Ab-initio*-Analyse in harmonischer Näherung auf Hartree-Fock-Niveau<sup>8</sup> für das „basische Berylliumacetat“ durchgeführt. Abbildung 4.13 zeigt experimentell gemessene und berechnete IR-Spektren, wobei die Frequenzen des berechneten Spektrums im Bild 4.13(b) mit einem Faktor

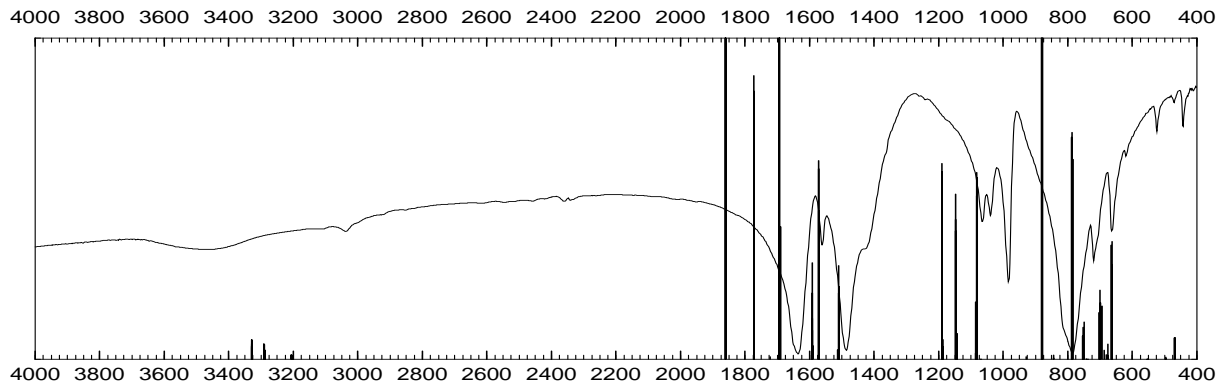
<sup>8</sup>SCF/SV(P)

von 0,89 skaliert wurden<sup>9</sup>.

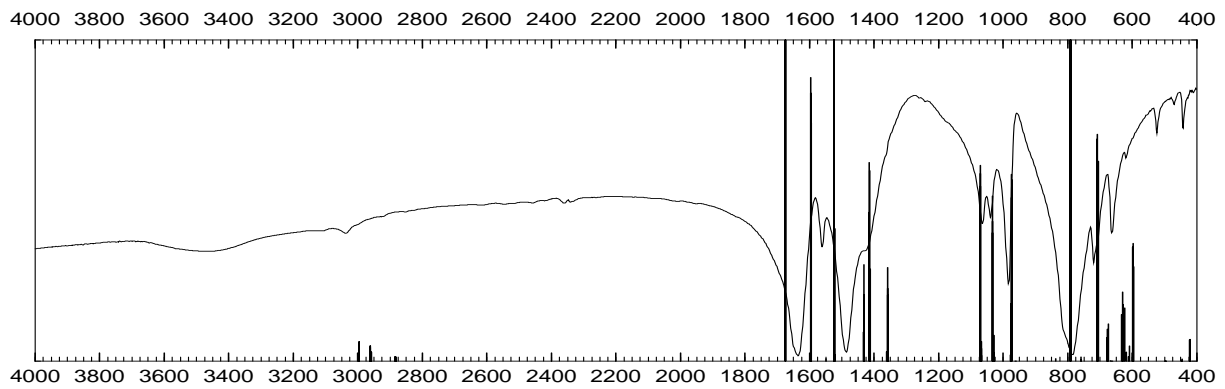
Die Normalkoordinatenanalyse aus der Hartree-Fock-Rechnung ergab sechs mal drei hinreichend intensive Frequenzen, bei denen das  $\text{OBe}_4$ -Grundgerüst an den Schwingungen stark beteiligt ist: je drei bei  $879\text{-}881\text{ cm}^{-1}$  (**A**),  $786\text{-}789\text{ cm}^{-1}$  (**B**),  $749\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  (**C**),  $698\text{-}670\text{ cm}^{-1}$  (**D**),  $663\text{-}665\text{ cm}^{-1}$  (**E**), und  $467\text{-}496\text{ cm}^{-1}$  (**F**). Die Berechnung wurde in  $C_1$ -Symmetrie durchgeführt. Da das Molekül aber idealisiert  $T$ -symmetrisch ist, sind die hier genannten Dreiergruppen von Schwingungsmoden entartet. Skaliert man die zugehörigen Frequenzen und ordnet sie den entsprechenden Peaks im experimentell gemessenen IR-Spektrum zu, so ergeben sich die folgenden charakterischen Werte:  $787\rightarrow\mathbf{A}$ ,  $717\rightarrow\mathbf{B}$ ,  $663\rightarrow\mathbf{C}$ ,  $618\rightarrow\mathbf{D}$ ,  $524\rightarrow\mathbf{E}$  und  $443\text{ cm}^{-1}\rightarrow\mathbf{F}$ . Der Normalkoordinatenanalyse entsprechend sind diese IR-Banden den in Abbildung 4.14 und 4.15 gezeigten Schwingungen zuzuordnen.

---

<sup>9</sup>Die Notwendigkeit einer solchen Skalierung kann durch das bekannte Unterschätzen von Bindungsstärken auf Hartree-Fock-Niveau begründet werden



(a) direkter Vergleich von Rechnung und Experiment



(b) ber. Wellenzahlen mit 0,89 skaliert

Abbildung 4.13: Gemessene (KBr-Pressling) und berechnete IR-Spektren von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$ . Auf den x-Achsen sind die Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ , auf den y-Achsen die relativen Intensitäten aufgetragen.

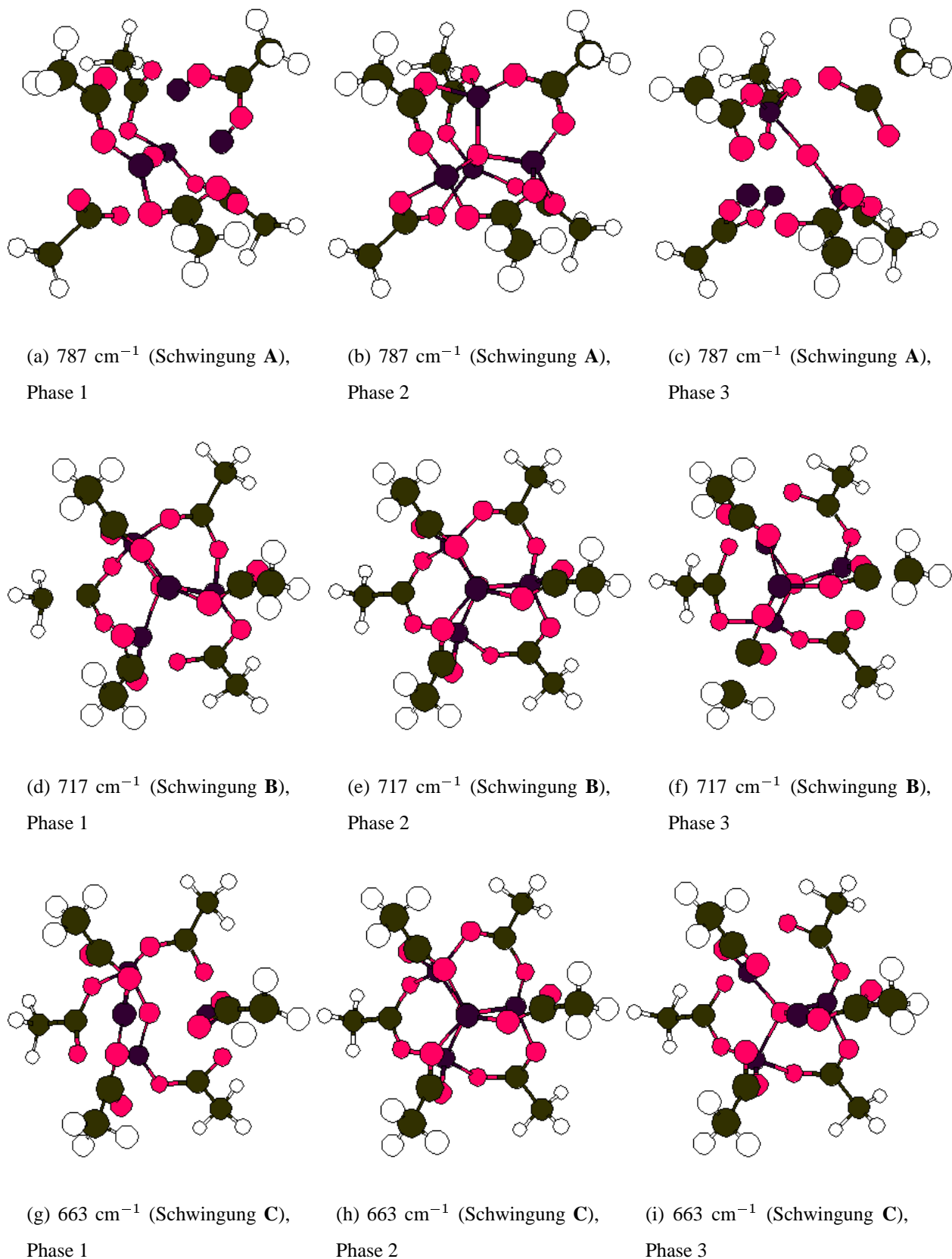
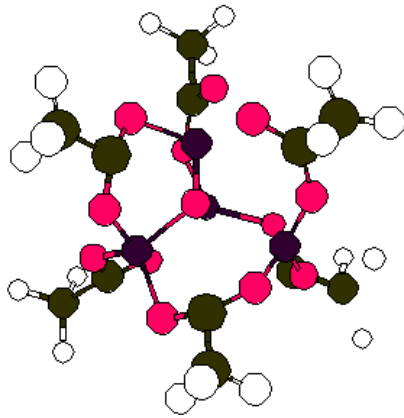
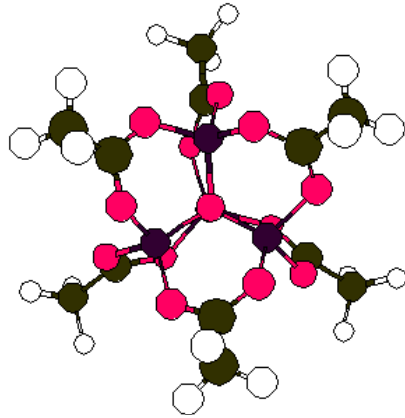


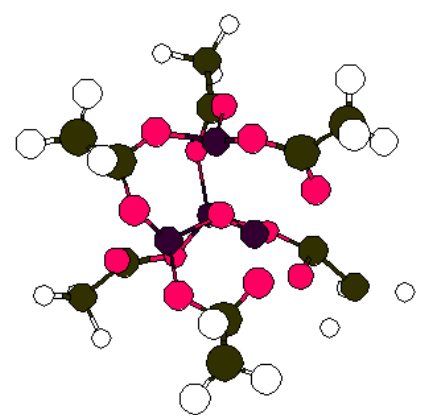
Abbildung 4.14: Einige charakteristische Normalschwingungen des  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$  (pro Schwingung je drei unterschiedliche Schwingungsphasen). Die Wellenzahlen beziehen sich auf den jeweiligen Peak im gemessenen IR-Spektrum, wie er der Frequenzanalyse entsprechend zugeordnet werden kann.



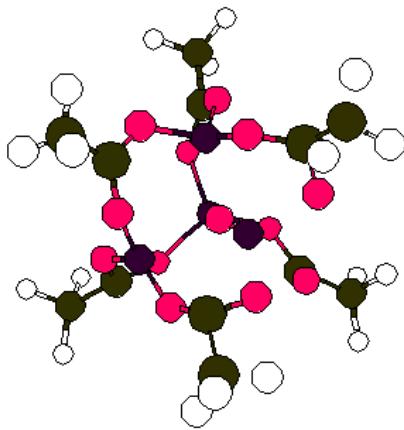
(a)  $618\text{ cm}^{-1}$  (Schwingung **D**),  
Phase 1



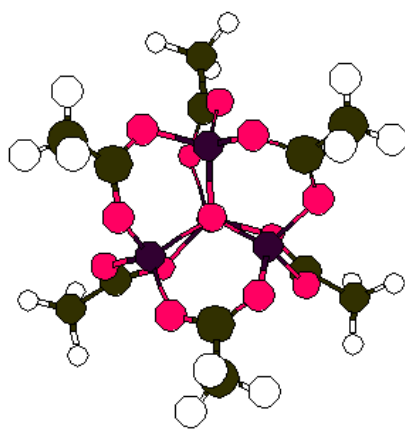
(b)  $618\text{ cm}^{-1}$  (Schwingung **D**),  
Phase 2



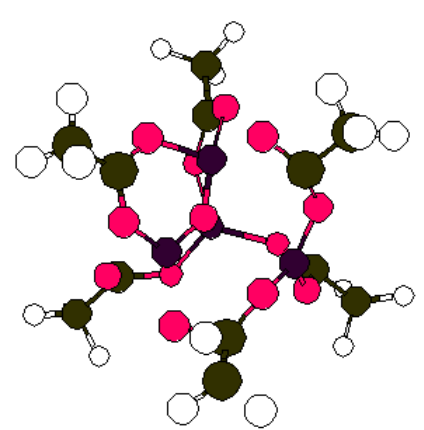
(c)  $618\text{ cm}^{-1}$  (Schwingung **D**),  
Phase 3



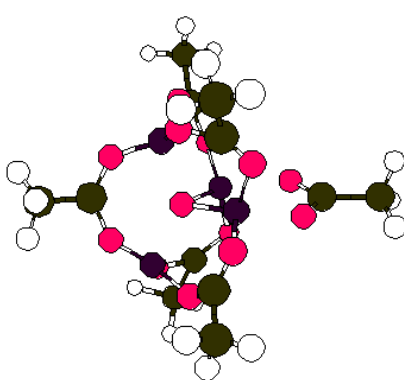
(d)  $524\text{ cm}^{-1}$  (Schwingung **E**),  
Phase 1



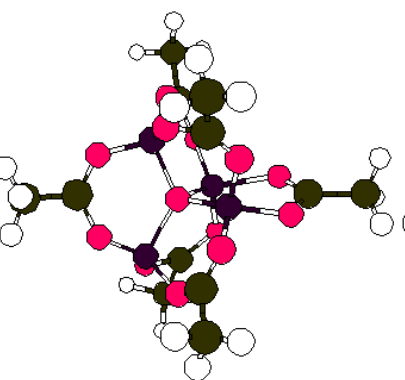
(e)  $524\text{ cm}^{-1}$  (Schwingung **E**),  
Phase 2



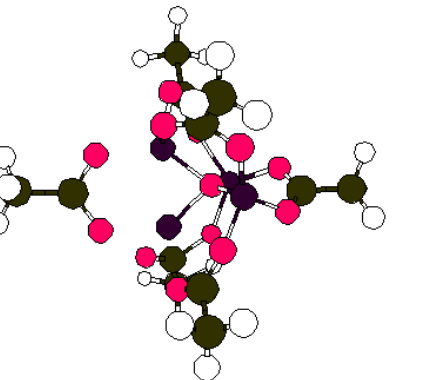
(f)  $524\text{ cm}^{-1}$  (Schwingung **E**),  
Phase 3



(g)  $443\text{ cm}^{-1}$  (Schwingung **F**),  
Phase 1



(h)  $443\text{ cm}^{-1}$  (Schwingung **F**),  
Phase 2



(i)  $443\text{ cm}^{-1}$  (Schwingung **F**),  
Phase 3

Abbildung 4.15: (Fortsetzung von Abb 4.14)



Die Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen deutlich, daß diese Molekülschwingungen alle mehr oder weniger das gesamte Molekülgerüst einbeziehen. Daher wird man erwarten, daß sich bei der Substitution der Methylgruppe durch einen anderen Rest die Frequenzen nicht unerheblich ändern. Abbildung 4.16 zeigt die experimentellen IR-Spektren von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$ ,  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_6$ ,  $\text{Be}_4\text{O}[\text{O}_2\text{C}(\text{p-HS-C}_6\text{H}_4)]_6$  und  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_8)_6$  (das basische Salz der 5-Norbornen-2-carbonsäure).

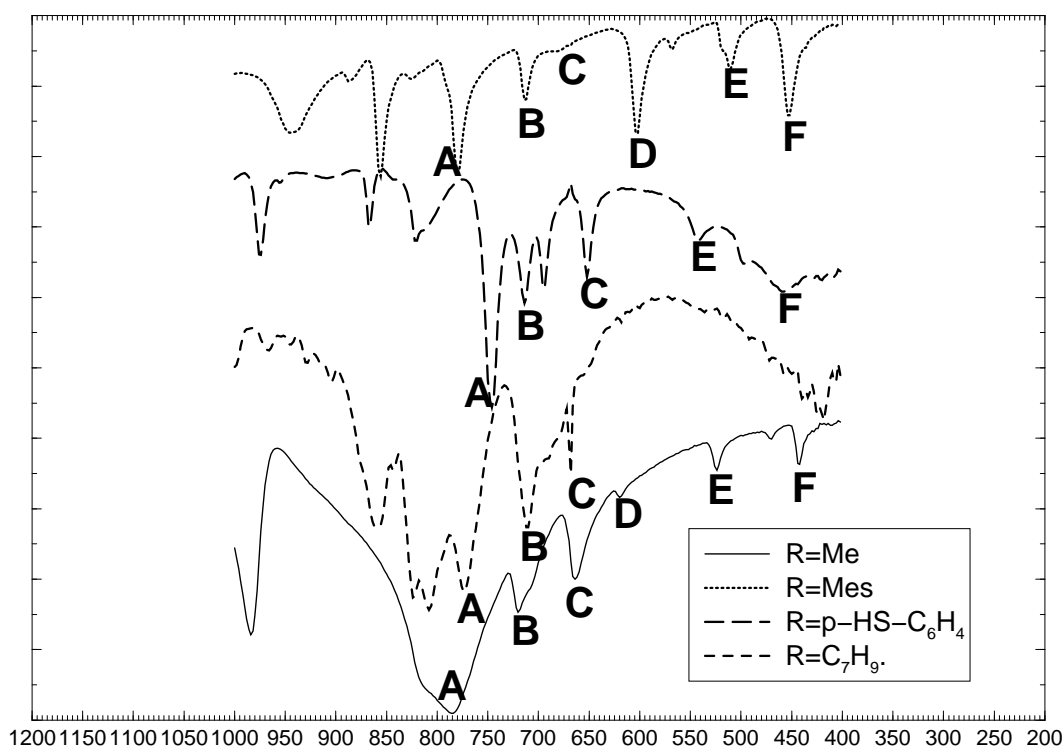


Abbildung 4.16: Ausschnitte aus den IR-Spektren von vier verschiedenen „basischen Beryllium-carboxylaten“ mit versuchsweiser Zuordnung zu den in den Abbildungen 4.14 und 4.15 dargestellten Schwingungsmoden **A-F**.

Die Schwingungsmode **A** zeigt in den vier IR-Spektren eine relativ große Varianz in der Frequenz ( $745\text{--}787\text{ cm}^{-1}$ ). Dies ist darauf zurückzuführen, daß — wie die Abbildungen 4.14(a)–4.14(c) zeigen — eine Komponente dieser Schwingung eine Bewegung der Carbonsäurereste **R** gegen die Carboxylat-Kohlenstoffatome ist. Dieser Frequenzbereich kann darüberhinaus auch des-

halb nicht als eindeutiges Charakteristikum der „basischen Berylliumcarboxylate“ angesehen werden, weil hier auch schon die Carboxylatfunktion Schwingungsaktivität zeigt.

Die Schwingungsmode **B** besteht fast ausschliesslich in einer Verrückung des zentralen Sauerstoffatoms gegen den  $\text{Be}_4$ -Tetraeder. Damit in Übereinstimmung ist die Frequenzvariabilität hier zwischen den einzelnen Verbindungen sehr gering ( $710\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ ), und die entsprechende Bande tritt bei allen vier Verbindungen fast lagekonstant auf. Die Zuordnung der Mode **C** ist bei den beiden arylsubstituierten Verbindungen problematisch, da die Banden der Mesityl-Verbindung nur sehr schwach sind und bei der *para*-Mercaptobenzoessäure-Verbindung der Unterschied zum Richtwert des Acetats auffallend groß ist. Ähnlich verhält es sich auch bei der Schwingungsmode **D**, die beim Acetat zwar beobachtbar ist, aber nur eine sehr geringe Intensität aufweist. Für das *para*-Mercaptobenzoat und das Norbornenat ist sie überhaupt nicht detektierbar. Beim Mesitylat tritt in diesem Frequenzbereich eine intensive Bande auf, deren Zuordnung nicht ohne Zweifel bleibt. Bande **E** tritt bei allen vier Verbindungen mit ähnlicher Intensität und bei ähnlichen Frequenzen auf. Gemäss den Abbildungen 4.15(d)-4.15(f) kommt sie durch eine Schwingung der Carboxylatgruppen relativ zu den  $\text{Be}_4\text{O}$ -Tetraedern zustande. Sehr charakteristisch für das Auftreten des  $\text{Be}_4\text{O}$ -Strukturelements scheint die IR-Bande **F** zwischen  $440$  und  $465\text{ cm}^{-1}$  zu sein. Sie erscheint ebenfalls in allen vier Verbindungen und rührt von einer  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen Verzerrung des  $\text{Be}_4\text{O}$ -Tetraeders her (Abb. 4.15(d)-4.15(f)). Damit ist die Abhängigkeit von der Natur des Säurerestes gering.

#### 4.2.1.5 Massenspektrometrischer Zerfall

Aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit der „basischen Berylliumcarboxylate“ ist auch die Massenspektroskopie eine geeignete analytische Methode zum Nachweis und zur Charakterisie-

ung dieser Verbindungsklasse. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem die FAB-MS und die CI-MS eingesetzt.

**4.2.1.5.1 Die Zerfallsprodukte** Das FAB-MS von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$  (gezeigt in Abbildung 4.17) weist bekanntermaßen bei  $m/e = 406,7$ ,  $346,7$  und  $219,7$  drei charakteristische Fragmente auf [136].

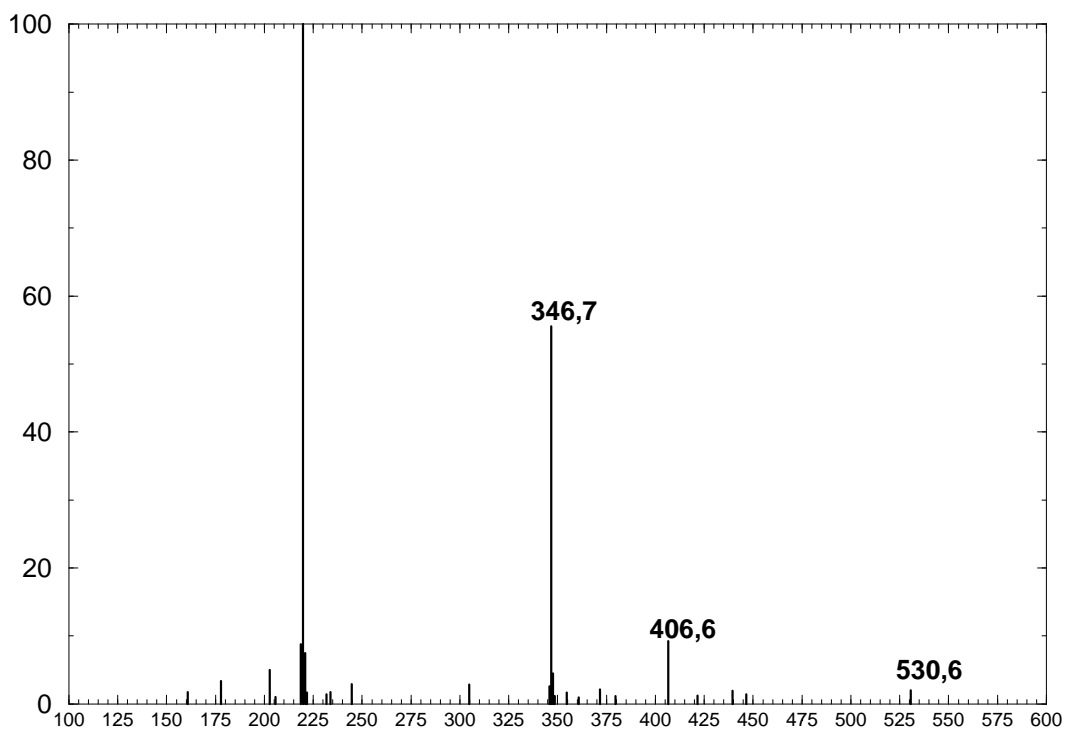
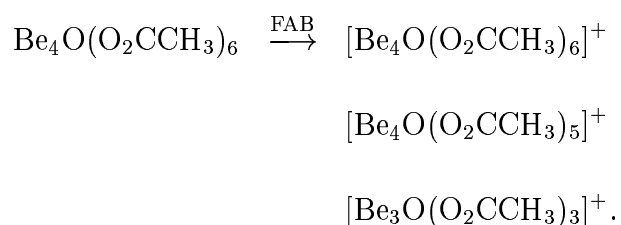


Abbildung 4.17: FAB-MS von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$ . Auf der Ordinate ist die relative Intensität und auf der Abszisse  $m/e$  aufgetragen. Der Peak bei 530,6 ist ein Artefakt.

Diese Peaks können folgenden Zerfallsprodukten zugeordnet werden:



(4.9)

Ein ähnliches Bild ergibt sich für das Benzoat  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6$ , das Mesitylat  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_6$ , und das Mercaptopropionat  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_6$  (siehe Abbildung 4.18). Die Peaks können wie folgt zugeordnet werden:

Probe:	Peak m/e	Spezies	Molmasse g/mol
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6$	406,6	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6]^+$	406,316
	346,7	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_5]^+$	347,271
	219,7	$[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_3]^+$	220,170
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6$	779,3	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6]^+$	778,741
	657,3	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_5]^+$	657,626
	406,3	$[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_3]^+$	406,382
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_6$	1031,6	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_6]^+$	1031,220
	1002,5	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_5(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{Me})]^+$	1001,160
	867,5	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_5]^+$	868,029
	532,3	$[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_3]^+$	532,624
	146,8	$[\text{OCMes}]^+$	147,197
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_6$	682,7	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_6]^+$	682,873
	649,8	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_5(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2)]^+$	649,799
	608,7	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_5(\text{O}_2)]^+$	609,735
	577,6	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_5]^+$	577,736
	543,7	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_4(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2)]^+$	544,662
	358,4	$[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_3]^+$	358,448
	106,1	$[\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH}]^+$	106,145

Tabelle 4.11: Interpretation der in den Abbildung 4.17 und 4.18 gezeigten Massenspektren von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6$ ,  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6$ ,  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_6$  und  $\text{Be}_4\text{O}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH}]_6$ .

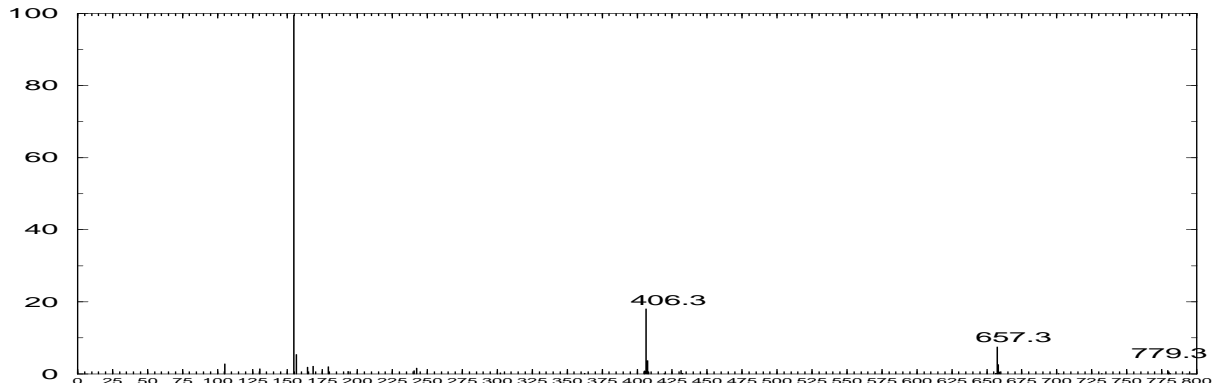
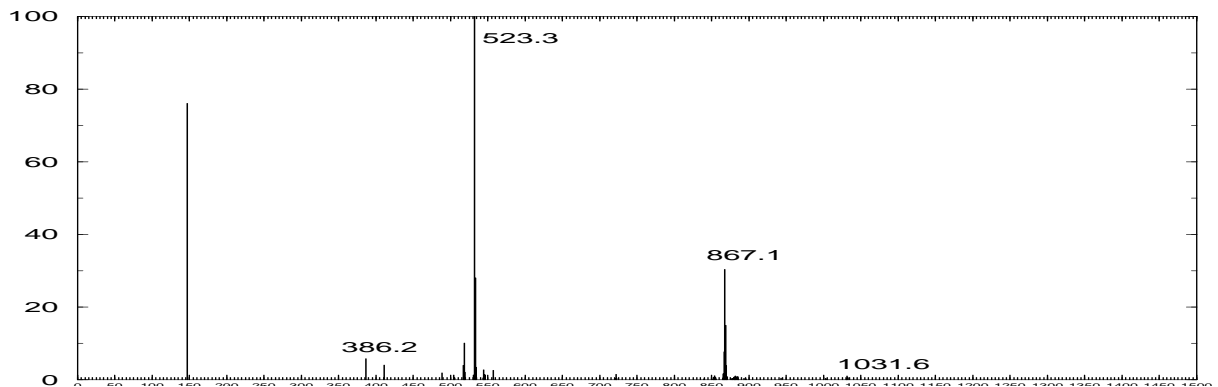
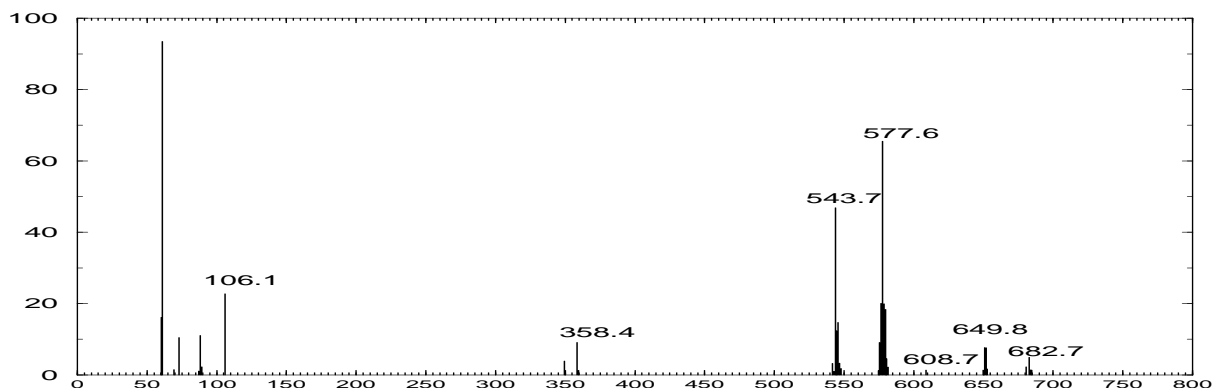
(a) CI-MS von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6$ (b) FAB-MS von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_6$ (c) CI-MS von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_6$ 

Abbildung 4.18: Massenspektren dreier „basischer Beryllium-carboxylate“. Auf der Ordinate ist jeweils die relative Intensität und auf der Abszisse  $m/e$  aufgetragen.

Besonders auffällig ist, daß bei allen Proben das Kation der Zusammensetzung

$[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$  in hoher Intensität auftritt. Beim Acetat, Benzoat und Mesitylat stellt dieses Kation jeweils den intensivsten Peak. Anknüpfend an ältere Arbeiten von *Grigor'ev et al.* [137] wurde in den folgenden Untersuchungen versucht, die Frage nach der Stabilität und der Struktur dieser Kationen zu klären.

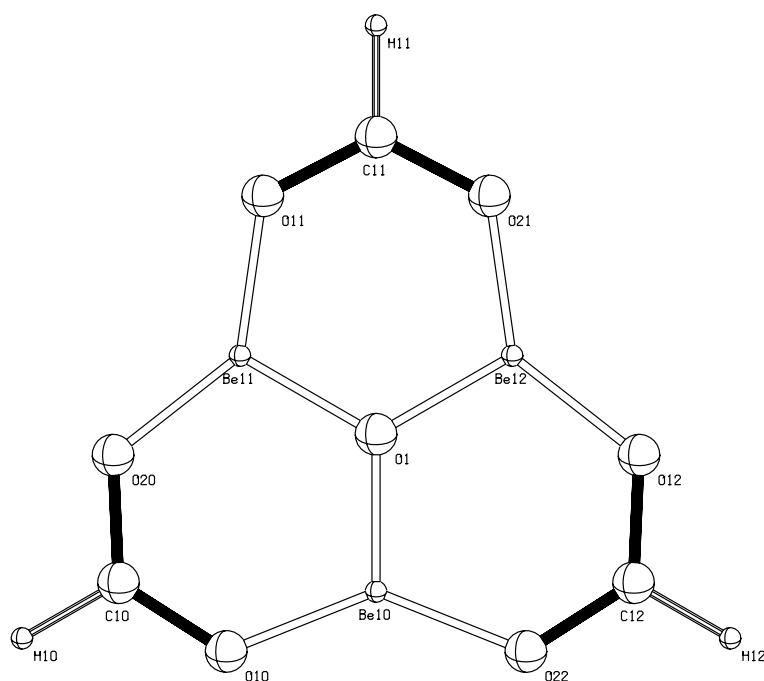


Abbildung 4.19: Die berechnete Minimumsgeometrie des  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_3]^+$ -Kations.

**4.2.1.5.2 Das (Tri- $\mu^2$ -carboxylato-triberyllium)- $\eta^3$ -oxonium-Kation** In einem ersten Schritt zur Aufklärung der in den Massenspektren detektierten  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ -Kationen wurden *ab-initio*-Bechnungen zur Geometrieoptimierung durchgeführt. Um eine solche Berechnung durchzuführen, muß vorher eine brauchbare Strukturhypothese aufgestellt werden. Abstrahiert man von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$ -Molekülen ein Berylliumatom und drei damit verbundene Carboxylatgruppen, so verbleibt ein trigonal-pyramidales oder -planares Oxoniumion, das von drei Berylliumatomen und drei diese verbrückenden Carboxylatgruppen umgeben ist. Da Berechnungen auf SCF/SV(P)-Niveau bei den Molekülen des Typs  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$  eine sehr gute Übereinstimmung mit den

experimentellen Daten lieferte, wurde diese Methode auch zur Geometrieoptimierung der neuen Kationen verwendet. Um den rechnerischen Aufwand niedrig zu halten, wurde zuerst das entsprechende Formiato-onium-ion ( $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_3]^+$ ) berechnet. Die Geometrieoptimierung ergibt ein vollkommen planares,  $D_{3h}$ -symmetrisches Kation (siehe Abbildung 4.19). In Tabelle 4.12 ist eine Auswahl der geometrischen Parameter gegeben. Die Abstände der Berylliumatome zum zentralen Sauerstoffatom sind mit 1,534 Å wesentlich kleiner als die für  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_6$  berechneten Werte (1,711 Å). Das Entsprechende gilt auch für die Abstände der Berylliumatome zu den Carboxylat-sauerstoffatomen (1,575 Å in  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_3]^+$  und 1,652 Å in  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_6$ ). Die Winkelsumme an den Berylliumatomen beträgt 360°.

O1-Be10	1,535
Be10-O10	1,575
C10-O10	1,246
C10-H10	1,088
Be10-O1-Be11	120,0
O10-Be10-O1-Be11	180,0

Tabelle 4.12: Geometrische Parameter von  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_3]^+$  auf SCF/SV(P)-Niveau. Abstände in  $10^{-10}\text{m}$ , Winkel in Grad.

Um zu verifizieren, daß es sich bei der gefundenen Geometrie tatsächlich um ein Minimum auf der Potentialhyperfläche handelt, wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt, bei der keine imaginären Frequenzen gefunden wurden. Eine bei  $56,85\text{ cm}^{-1}$  angesiedelte Frequenz entspricht der  $A_2''$ -symmetrischen Schwingung des zentralen Sauerstoffatoms senkrecht zur Molekülebene. Um die Möglichkeit einer Dissoziation des Moleküls auf diesem Wege nach Gleichung 4.10 abschätzen zu können, wurden die Gesamtenergien einer Reihe von Konformeren berechnet. Dabei wurden die

Abstände vom Schwerpunkt der drei Berylliumatome zum (großer Kreis in Abb. 4.20) Sauerstoffatom festgehalten und die übrigen Freiheitsgrade einer Geometrieoptimierung unter Wahrung von  $C_{3v}$ -Symmetrie unterzogen. Die Gleichgewichtsgeometrien bei diesen Nebenbedingungen sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Die relativen Energien der Konformere zeigt Abbildung 4.21.

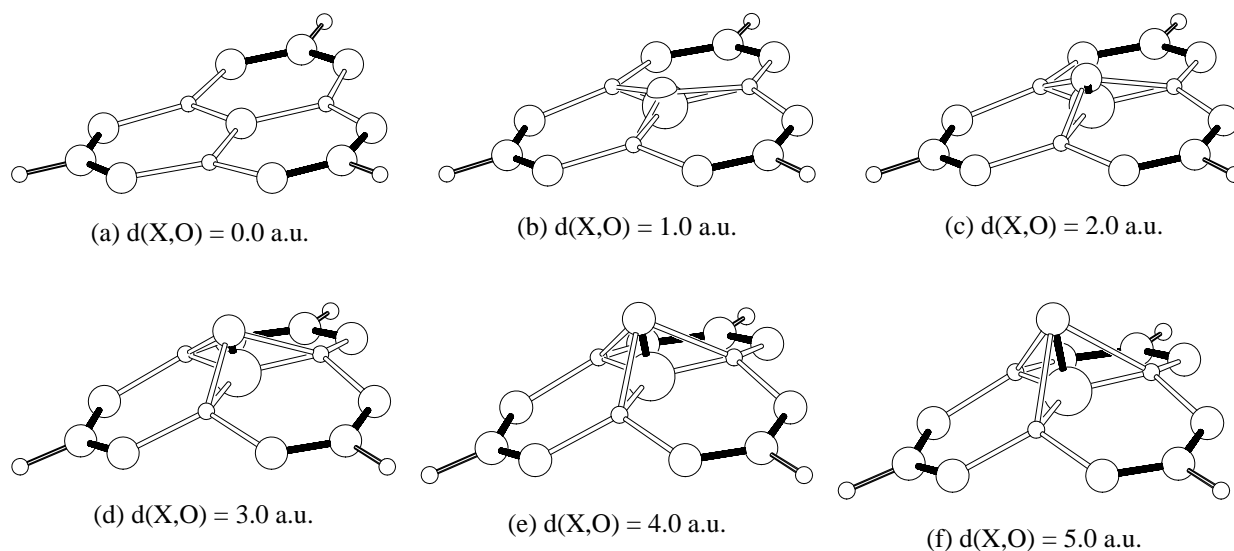
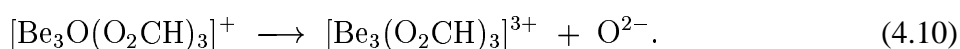


Abbildung 4.20: Berechnete Strukturen von  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_3]^+$ -Kationen unter  $C_{3v}$ -Symmetrie und bei festen X-O Abständen (X, gezeichnet als großer Kreis, ist der Schwerpunkt der drei Berylliumatome) auf SCF/SV(P)-Niveau.



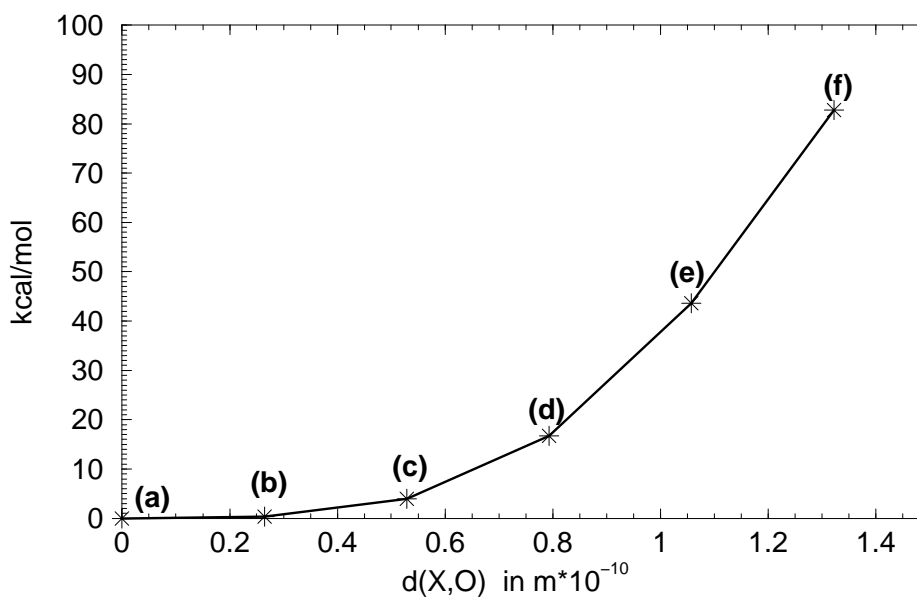


Abbildung 4.21: Relative Energien der in Abbildung 4.20 gezeigten Konformationen des  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_3]^+$ -Kations auf SCF/SV(P)-Niveau.

Darüberhinaus wurden auch die Minimumsgeometrien der entsprechenden acetat-, benzoat- und mesitylbenzoat-haltigen Kationen  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$  berechnet. Abbildung 4.23 gibt einen Überblick über die Strukturen. In Tabelle 4.13 sind einige wichtige geometrische Parameter aufgeführt. Die Abstände und Winkel, die den  $\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C})_3$ -Grundkörper konstituieren, stimmen bei allen vier berechneten Kationen im Wesentlichen überein. Die Molekülsymmetrien unterscheiden sich jedoch aufgrund der Struktur der Säurereste. So kann das  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_3]^+$ -Kation aufgrund der lokalen Symmetrie der Methylgruppen höchstens  $C_{3h}$ -Symmetrie aufweisen, das  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_3]^+$ -Kation ist planar und  $D_{3h}$ -symmetrisch, und das  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_3]^+$ -Kation ist aufgrund der Torsionwinkel der Arylgruppen nur  $C_3$ -symmetrisch und nicht planar. Die Arylringe sind in diesem Kation um  $33,7^\circ$  aus der Ebene des  $\text{Be}_3\text{O}$ -Grundkörpers herausgedreht. Dies ist auf den sterischen Anspruch der Mesitylreste zurückzuführen.

	$[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_3]^+$	$[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_3]^+$	$[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_3]^+$
O1-Be10	1.528	1.524	1.511
Be10-O10	1.571	1.567	1.561
Be11-O20	1.567	1.563	1.556
C10-O10	1.257	1.261	1.263
C10-O20	1.254	1.258	1.263
Be10-O1-Be11	120.00	120.00	120.00
O1-Be10-O10-C10	180.00	180.00	180.00

Tabelle 4.13: Berechnete geometrische Parameter der  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ -Kationen. Die Nummerierung der Atome richtet sich nach Abbildung 4.23. Die Abstände sind in  $10^{-10}$  m und die Winkel in Grad angegeben.

Sowohl Sauerstoff- als auch Berylliumatome bevorzugen in ihren Verbindungen üblicherweise tetraedrische Geometrien. Die Planarität der  $\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C})_3$ -Teilstrukturen ist daher besonders bemerkenswert. Diese Kationen sind mit dem aromatischen Phenalenylanion  $[\text{C}_9\text{H}_{13}]^-$ , das aus drei koplanaren annelierten Phenylringen besteht, isoelektronisch. *Murata* beschreibt diese Spezies detailliert in [138]. Um die Frage zu klären, ob Aromatizität auch einen nennenswerten Beitrag zur Stabilisierung der  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ -Kationen leistet, wurden ARCS (Aromatic-Ring-Current-Shieldings [139–141]) Berechnungen an vier isoelektronischen Molekülen (bzw. Molekulationen) durchgeführt, nämlich dem Phenalenyl-Anion  $[\text{C}_9\text{H}_{13}]^-$ , dem  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_3]^+$ -Kation und den elektroneutralen Molekülen  $\text{B}_3\text{N}(\text{N}_3\text{H})_3$  und  $\text{B}_3\text{N}(\text{NOCH})_3$ . Abbildung 4.22 zeigt die Lewis-formeln der Modellverbindungen. Die berechneten Ringstromsuszeptibilitäten der Moleküle betragen 0,5 ( $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_3]^+$ ), 1,5  $[\text{B}_3\text{N}(\text{NOCH})_3]$ , 2,2  $[\text{B}_3\text{N}(\text{N}_3\text{H})_3]$  und 5,3  $\text{nA T}^{-1}$  ( $[\text{C}_9\text{H}_{13}]^-$ ). Einen Bezugswert für typische aromatische Verbindungen liefert das Benzol mit 8  $\text{nA T}^{-1}$ . Moleküle mit Ringstromsuszeptibilitäten, die weniger als ein Drittel dieses Wertes be-

tragen, können als nicht-aromatisch betrachtet werden. Das Auftreten signifikanter langreichweitiger NMR-Abschirmungen zeigt an, daß auch in den Molekülen  $B_3N(NOCH)_3$  und  $B_3N(N_3H)_3$  im magnetischen Feld Ringströme induziert werden, wohingegen die Abschirmungsfunktion  $\sigma(z)$  im  $[Be_3O(O_2CH)_3]^+$ -Kation ausserhalb der Elektronendichte sehr schnell gegen Null geht. Das  $[Be_3O(O_2CH)_3]^+$ -Kation ist daher nicht aufgrund von Aromatizität besonders beständig, sondern vorwiegend als Folge der extremen Polarität der Be-O Bindungen. Die Analogien zu dem Phenalenyl-Anion sind nur von rein formaler Natur. Die isoelektronische Beziehung läßt hier keine sinnvollen Schlüsse mehr zu. Die in den Massenspektren beobachtete (und durch die Berechnungen bestätigte) Stabilität der  $[Be_3O(O_2CR)_3]^+$ -Kationen scheint eher das Ergebnis von alternierenden Ladungen im Grundgerüst zu sein, als die Folge ausgedehnter  $\pi$ -Systeme.

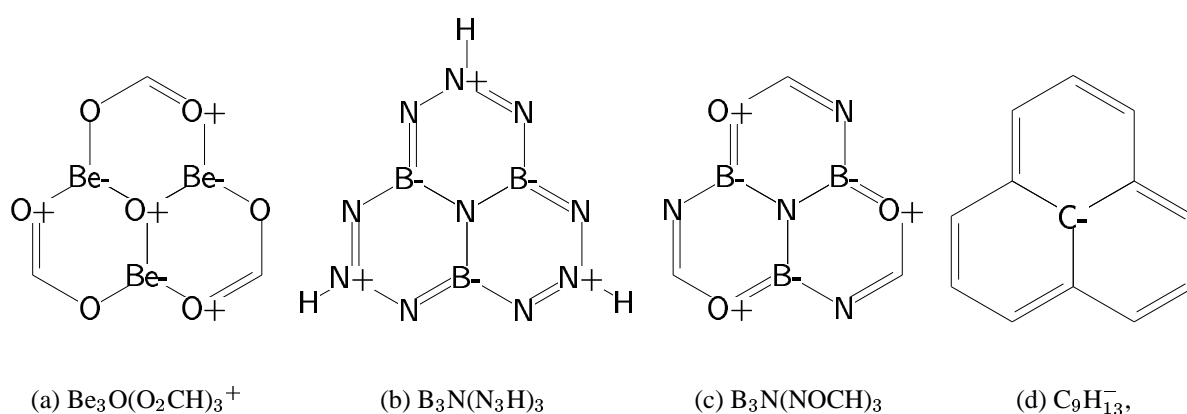


Abbildung 4.22: Lewis-Grenzformeln von vier isoelektronischen Molekülen bzw. Molekülionen.

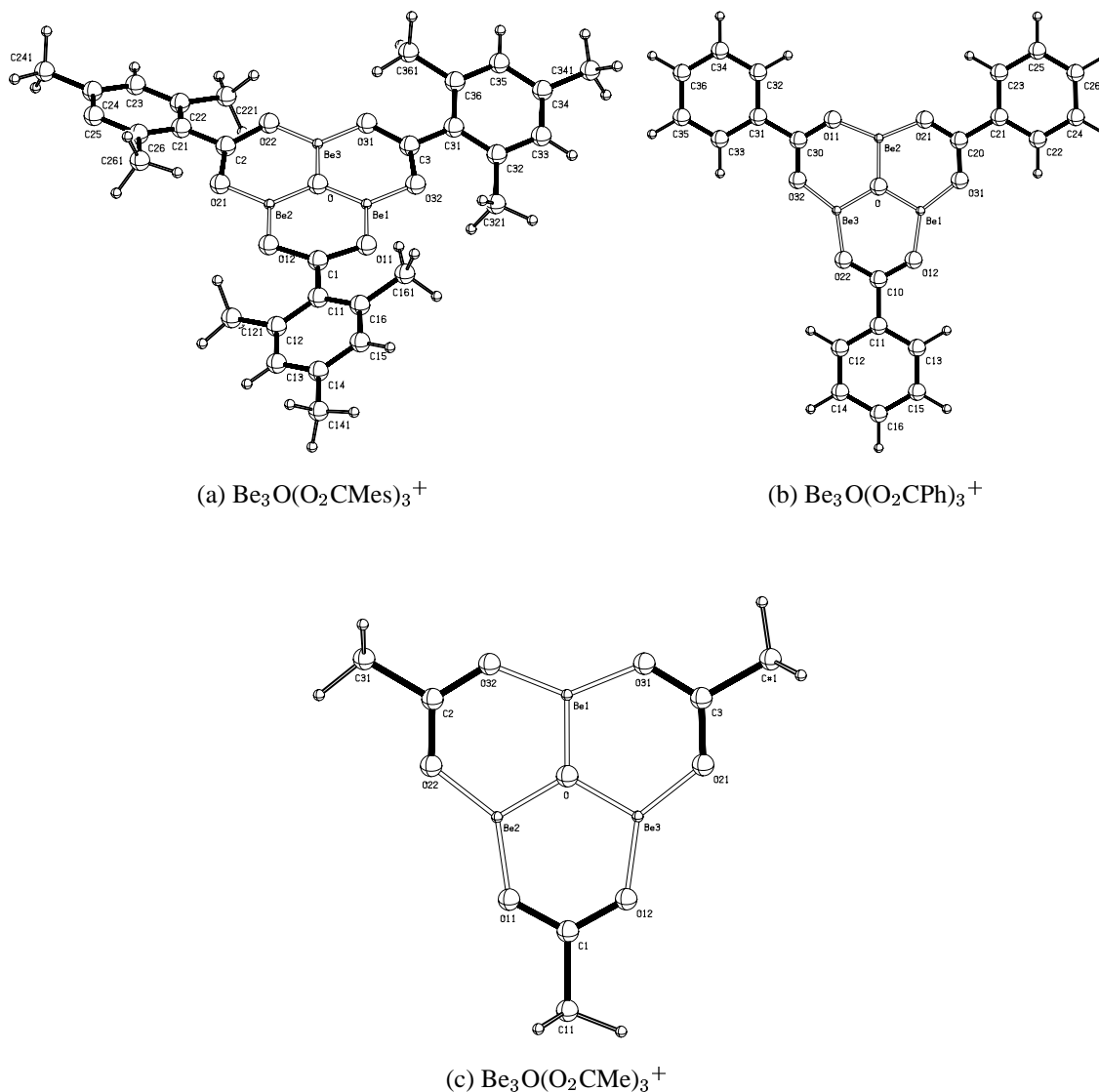


Abbildung 4.23: Berechnete Minimumsgeometrien der  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ -Kationen auf SCF/SV(P)-Niveau.

#### 4.2.1.6 Höhere Aggregationsformen von $\text{Be}_4\text{O}$ -Clustern

In dem ideal  $T$ -symmetrischen  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$ -Molekül, wie es in der kubischen Modifikation im Festkörper vorliegt, liegen die Methyl-C-Atome exakt auf den Achsen eines gedachten kartesischen Koordinatensystems, welches das zentrale Sauerstoffatom als Ursprung

hat. Ausgehend von dieser Geometrie könnte die Umsetzung der „basischen Berylliumcarboxylate“ mit linear disubstituierten organischen Säuren wie Terephthalsäure oder Oxalsäure zur Verknüpfung der  $\text{Be}_4\text{O}$ -Grundkörper zu Polymeren mit  $\text{ReO}_3$ -Grundstruktur führen, die relativ große Kavitäten beinhalten. Abbildung 4.24 zeigt einen Ausschnitt aus einem solchen Polymergitter. Als Modellverbindungen für solche Systeme können zweikernige Einheiten wie  $(\text{RCO}_2)_5\{\text{Be}_4\text{O}\}[\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2]\{\text{Be}_4\text{O}\}(\text{O}_2\text{CR})_5$  dienen. Ziel der folgenden Untersuchungen war die Synthese derartiger Aggregationsformen und ihre spektroskopische Charakterisierung.

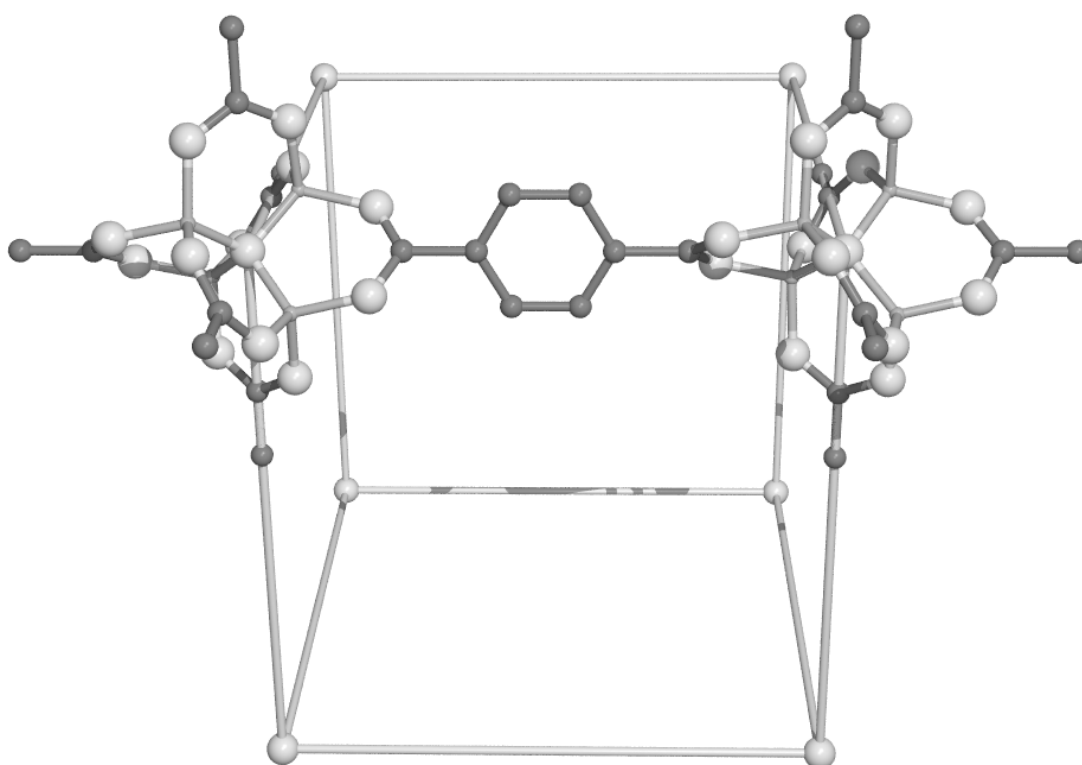
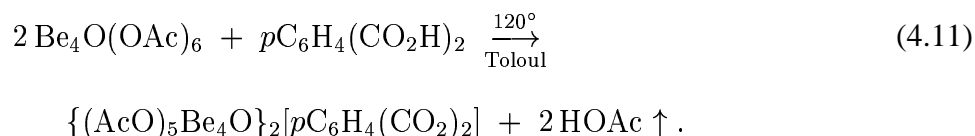
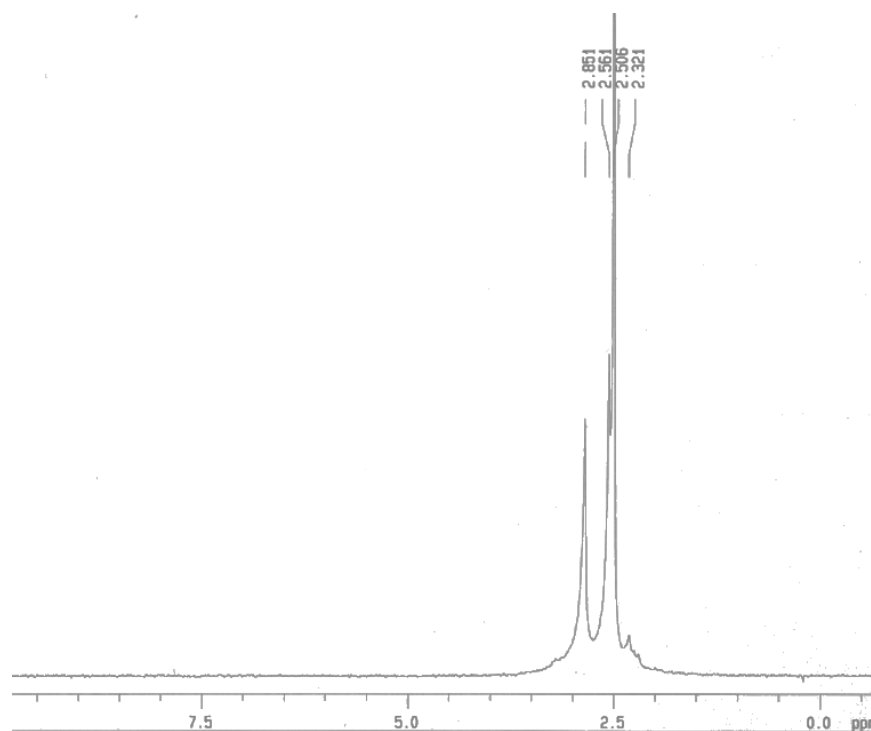
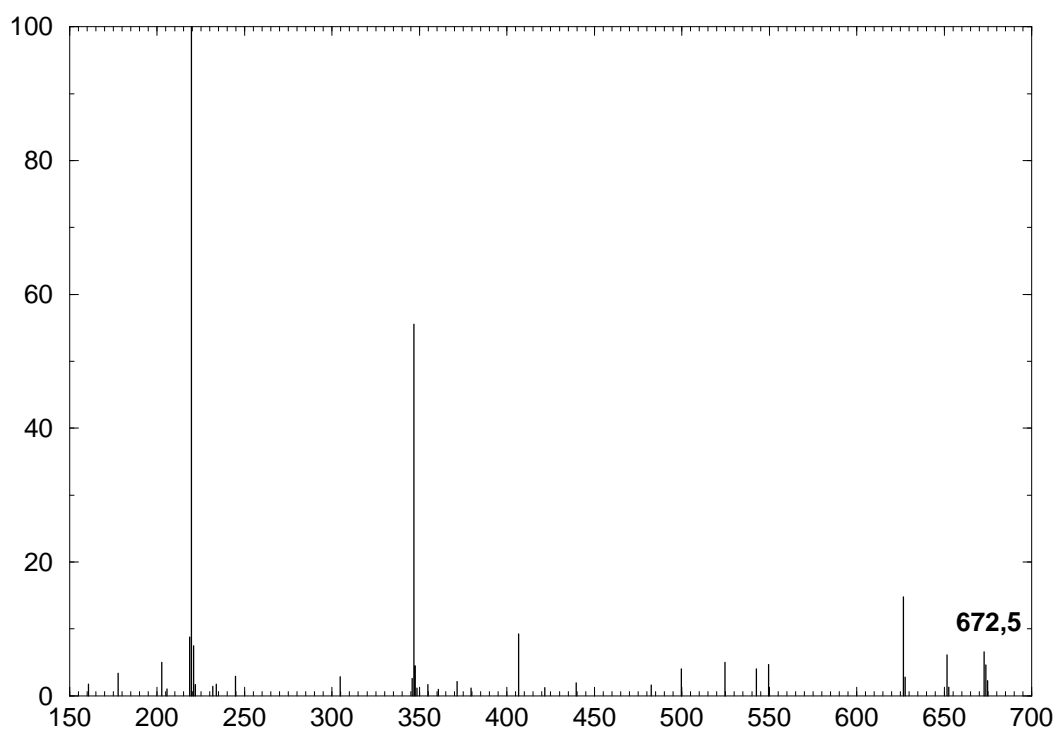


Abbildung 4.24: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des hypothetischen  $(\text{Be}_4\text{O})[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_3$ .

**4.2.1.6.1 Herstellung von  $\{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5[\text{Be}_4\text{O}]\}_2[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$**  Entsprechend dem Prinzip der „Verdrängung der leichter flüchtigen Säure aus ihren Salzen durch die schwerer flüchtige Säure“ liegt es nahe nach Gleichung 4.12 zwei Äquivalente des „basischen Berylliumacetats“ mit einem Äquivalent Terephthalsäure in siedendem Toluol im Stickstoffstrom umzusetzen.



Die Reaktion läuft jedoch, wie die  $^9\text{Be}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung zeigt, nicht streng stöchiometrisch ab (vgl. Abbildung 4.25). Neben den neuen Signalen bei 2,56 und 2,85 ppm tritt nach wie vor ein Signal bei 2,50 ppm auf, das dem Edukt zugeordnet werden muss. Die beiden anderen Signale stehen ungefähr im Intensitätsverhältniss 1:1, was im Einklang mit der Vorstellung ist, daß in  $\{(\text{AcO})_5[\text{Be}_4\text{O}]\}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$  zwei nichtäquivalente Arten von Berylliumatomen auftreten: Vier Berylliumatome sind nur von Acetatgruppen umgeben, vier weitere auch am Terephthalatanion koordiniert. Letzteren ist in Übereinstimmung mit den Daten der Tabelle 4.10 das Signal bei 2,85 ppm zuzuordnen, ersteren das Signal bei 2,56 ppm. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites intensives Signal im aliphatischen Bereich (1,76 ppm), aus dem keine weiteren strukturellen Informationen gewonnen werden können. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird bei 21,51 ppm ein breites Signal detektiert, das den beiden stereochemisch nicht äquivalenten Methyl-Kohlenstoffatomen der Acetatgruppen zuzuordnen ist und je ein Signal bei 182,85 und 182,95 ppm die von den Acetat- bzw. Terephthalat-Carboxyl-Kohlenstoffatomen stammen. Auch die Signale der  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Einheit ( $\delta_{\text{H}}$  7,16 ppm,  $\delta_{\text{C}}$  127,5 ppm) sind vertreten.

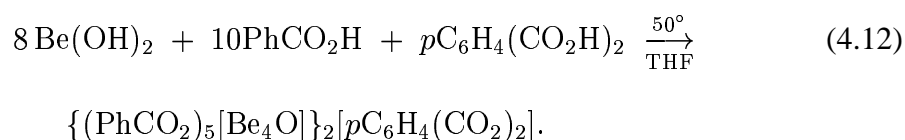
(a)  $^9\text{Be}$ -NMR,  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

(b) CI-MS

Abbildung 4.25: NMR- und Massen-Spektren von  $\{(\text{AcO})_5[\text{Be}_4\text{O}]\}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$

Im CI-Massenspektrum ist ein Peak bei 672,5 m/e zu beobachten, der sich dem  $\{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5[\text{Be}_4\text{O}](\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)[\text{Be}_3\text{O}](\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\}^+$  Kation zuordnen lässt, das nach dem oben vorgestellten Schema (Kap. 4.2.1.5 auf S. 88) aus dem massenspektrometrischen Zerfall des  $\{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5[\text{Be}_4\text{O}]\}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$  Moleküls entsteht.

**4.2.1.6.2 Umsetzung von  $\text{Be}(\text{OH})_2$  mit Benzoesäure und Terephthalsäure** Ein alternativer Weg zur Darstellung von  $\text{Be}_4\text{O}$ -Aggregaten ist die Umsetzung von  $\text{Be}(\text{OH})_2$  mit mono- und difunktionellen Carbonsäuren in einem Schritt. Setzt man in diesem Sinne Benzoesäure und Terephthalsäure nach Gleichung 4.13 mit Berylliumhydroxid um, erhält man jedoch den NMR-spektroskopischen Befunden zu Folge nur geringe Mengen an  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_5[\text{Be}_4\text{O}]\}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$ .



Im  $^9\text{Be}$ -NMR kann nur das Signal des „basischen Benzoats“ bei 3,8 ppm eindeutig zugeordnet werden. Im FAB-Massenspektrum tritt jedoch ein Molekülion bei  $m/e = 1362,6$  auf, das dem  $\{[(\text{PhCO}_2)_5(\text{Be}_4\text{O})]_2(\text{Ter})\}^+$ -Kation entspricht. Auch bei weiteren Untersuchungen konnte keine geeignete Modifikation der Reaktionsführung gefunden werden, um die Ausbeuten zu erhöhen oder das Produkt aus der Reaktionsmischung zu isolieren.



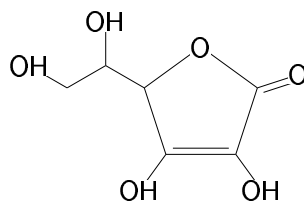
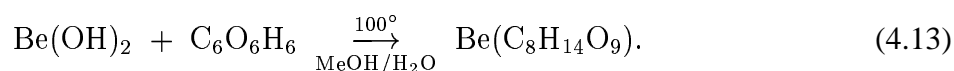
4.2.2 Beryllium- $\alpha$ -keto-gulonat

Abbildung 4.26: Lewis-Strichformel der Ascorbinsäure.

Aufgrund der biologischen Relevanz und ihrer relativ hohen Acidität ist die Ascorbinsäure (siehe Abbildung 4.26) ein interessanter potentieller Ligand für das  $\text{Be}^{2+}$ -Kation. Mögliche Koordinationsstellen könnten die olefinischen Hydroxylgruppen darstellen. Versucht man Berylliumhydroxid mit stöchiometrischen Mengen Ascorbinsäure in wässriger Suspension bei Raumtemperatur umzusetzen, so ist keine Auflösung des Berylliumhydroxidniederschlags zu beobachten. Erhitzt man die Reaktionsmischung jedoch auf 80-100°C, so löst sich innerhalb von ca. 60 min. das gesamte Berylliumhydroxid und es entsteht eine hellgelbe, klare Lösung, die im  $^9\text{Be}$ -NMR ein einzelnes Signal bei 4,05 ppm zeigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein hellgelber, glasartiger, in Wasser und Methanol löslicher Feststoff. Die Elementaranalyse des Produkts zeigt, daß folgende Umsetzung stattgefunden hat:



Im IR-Spektrum des Produkts tritt bei 1388,6  $\text{cm}^{-1}$  eine Bande auf, die zusammen mit der Bande bei 1632,1  $\text{cm}^{-1}$  eindeutig belegt, daß das gebildete Produkt ein Carboxylat mit unsymmetrischer Koordinationsgeometrie ist. Die Bildung des Carboxylats aus der Ascorbinsäure läßt sich durch die Hydrolyse nach Abbildung 4.27 erklären [142].

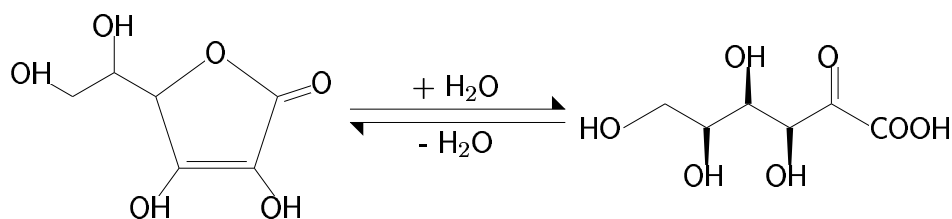


Abbildung 4.27: Das Hydrolysegleichgewicht zwischen Ascorbinsäure und  $\alpha$ -Ketogulonsäure nach [142].

Damit gelangt man für das Produkt zu folgendem Strukturvorschlag :

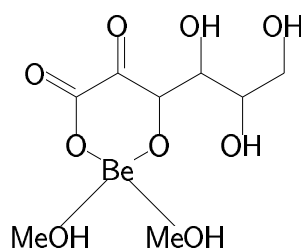
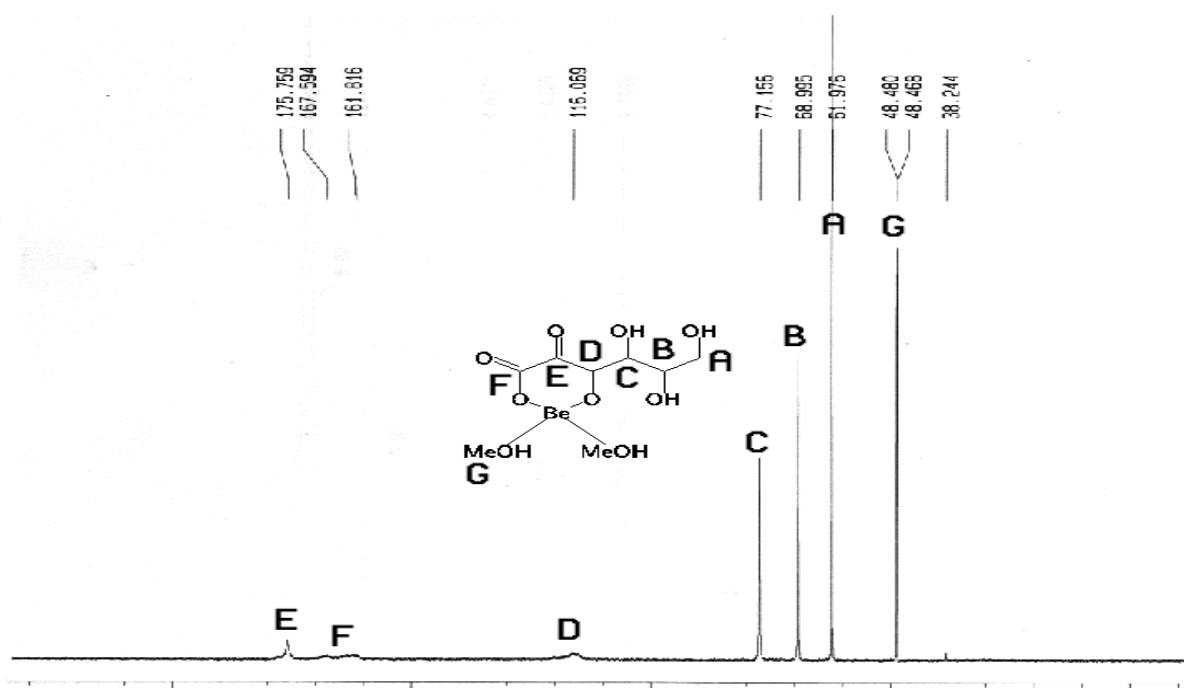


Abbildung 4.28: Das Produkt aus der Umsetzung 4.13.

Diese Hypothese wird gestützt durch das FAB-Massenspektrum, in dem ein Molpeak bei  $m/e = 265,3$  detektiert wird. Dies entspricht dem  $\{\text{Be}(\text{MeOH})_2[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8]\}^+$  Kation. Auch die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten zeigen, daß sich bei der Umsetzung in hoher Ausbeute und Reinheit ein Berylliumkomplex der in Abbildung 4.28 gezeigten Formel gebildet hat. Der Struktur- beweis durch die Röntgenbeugung am Einkristall steht noch aus, da keine geeigneten Einkristalle gezüchtet werden konnten.



(a) Ascorbinsäure



(b) Be-Ketogulonat-Komplex

Abbildung 4.29:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von a) Ascorbinsäure und b) Beryllium-gulonat in  $\text{D}_2\text{O}$ .

## 4.3 Untersuchungen zu den Fluoroberyllaten

### 4.3.1 Festphasenreaktionen

NMR-Untersuchungen von *Schmidt et al.* haben gezeigt, daß in wässrigen Berylliumfluoridlösungen in einem breiten pH- und Fluoridkonzentrations-Bereich keine kondensierten Fluoroberyllat-Anionen des Typs  $[\text{Be}_n\text{F}_m]^{2n-m}$  (mit  $n>1$ ) gebildet werden [15]. In dieser Hinsicht verhält sich das System  $\{\text{Be}^{2+}/\text{F}^-\}$  vollkommen konträr zum System  $\{\text{Be}^{2+}/[\text{OH}]^-\}$  (siehe Kap. 3.2, S. 12).

Alternative Wege zur Herstellung von Polyfluoroberyllatanionen sind bisher nur Festkörperreaktionen, die zu den in Kap. 3.6.1 (S. 37) vorgestellten komplexen Fluoroberyllatsalzen führen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Festkörperreaktionen zur Darstellung von Alkalifluoroberyllaten durchgeführt mit dem Ziel, nachfolgend Lösungen dieser Produkte durch ihre  $^9\text{Be}$ - und  $^{17}\text{F}$ -NMR-Spektren auf die Anwesenheit von Polyfluoroberyllat-Anionen zu untersuchen.

#### 4.3.1.1 Darstellung und Charakterisierung von Alkalifluoroberyllaten

**4.3.1.1.1  $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$**  Zur Umsetzung von NaF, LiF und  $\text{BeF}_2$  im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1:1 wird ein homogenes, feinpulveriges Gemisch dieser Komponenten in eine Glasampulle eingebracht, evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampulle wird für 6h auf  $540^\circ$  erhitzt und nach dem Abkühlen werden aus dem Schmelzkuchen Proben entnommen. In Abbildung 4.30 sind Ausschnitte aus IR-Spektren mehrerer Produkte gezeigt ( $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  II). Zum Vergleich betrachte man das IR-Spektrum einer Probe aus einem parallelen Ansatz mit denselben Edukten, die jedoch bereits nach 10 minütiger Reaktionsdauer dem Ofen entnommen wurde ( $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  I). Während die

Probe  $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  I im wesentlichen die gleichen Charakteristika wie  $\text{BeF}_2$  aufweist, treten in der zweiten Probe ( $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  II) neue Banden bei  $568$ ,  $770$  und  $906\text{ cm}^{-1}$  auf, die nach [112] dem  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$  Anion zuzuordnen sind. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum einer  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung (250 mg in 0,4 mL) können jedoch nur Resonanzen der einkernigen Fluoroberyllate und ihrer Hydratationsprodukte beobachtet werden (s. Kap. 3.6.2).

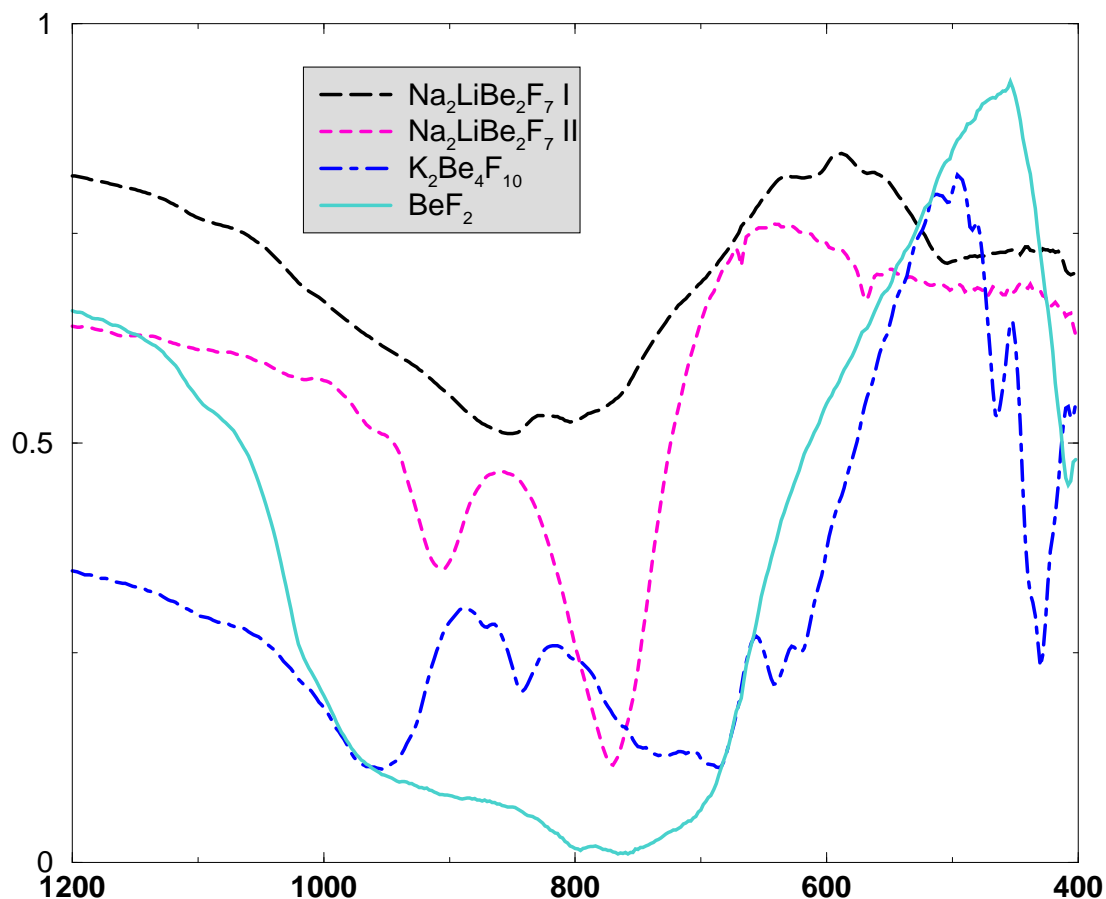


Abbildung 4.30: Infrarotspektren von Fluoroberyllaten. Auf der Abszisse sind Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und auf der Ordinate relative Intensitäten aufgetragen.

**4.3.1.1.2  $\text{KBe}_2\text{F}_5$**  Setzt man in ähnlicher Weise  $\text{KF}$  und  $\text{BeF}_2$  im stöchiometrischen Verhältnis 2:4 um, so erhält man nach sechsständigem Erhitzen im Muffelofen auf  $540^\circ$  ein hartes, grobkristallines Produkt, das die in Abb. 4.30 gezeigten IR-Absorptionen aufweist. Eine eindeutige

Zuordnung dieser Banden zu einer bereits hinreichend gut charakterisierten Spezies ist bisher nicht möglich. In der Literatur zu dieser Stoffklasse findet sich keine Verbindung, die im Infrarotspektrum die gleichen Charakteristika aufweist (vgl. [112]). Aufgrund der Homogenität der Probe und der spezifischen IR-Banden wird für das gebildete Reaktionsprodukt die Stöchiometrie  $\text{KBe}_2\text{F}_5$  angenommen. Die  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung dieser Substanz weist im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ebenfalls nur die Resonanzen der einkernigen Fluoroberyllate auf.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Pyrofluoroberyllate (oder andere höhere Kondensationsformen des  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ) in wässriger Lösung nicht nur nicht gebildet werden, sondern daß auch bei der Lösung von authentischen Feststoffen sofort Solvolyse zu einkernigen Fluoroberyllaten eintritt.

### 4.3.2 Gasphasenrechnungen zum $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$

Die Resultate der Untersuchungen werfen die Frage auf, ob das Pyrofluoroberyllat-Trianion ausschließlich im Festkörper in Anwesenheit benachbarter ladungskompensierender Kationen stabil ist, oder ob diese Spezies auch isoliert beständig sind. Aus diesem Grund wurden *ab-initio*-Rechnungen zum Heptafluorodiberyllat-Anion durchgeführt. Diese Rechnungen haben gezeigt, daß das  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ -Anion in der gewinkelten  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Konformation (wie es im kristallinen  $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  vorliegt) isoliert kein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt, sondern daß es in  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  und  $[\text{BeF}_3]^-$  dissoziiert. Legt man hingegen die Konformation zu Grunde, die in der Festkörperstruktur des Tris-guanidinium-pyrofluoroberyllats vorliegt [16] und wo das zentrale Fluor-Atom von zwei Berylliumatomen linear koordiniert ist, so konvergiert die Geometrieoptimierung gegen ein Minimum mit  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$  Konnektivität. Die gefundene Minimumsgeometrie für das dreifach negativ geladene Anion weist dieses als vergleichsweise stabiles Molekülion aus,

andernfalls könnte es die Ladungsanhäufung isoliert in der Gasphase nicht kompensieren. Der überwältigende stabilisierende Einfluss geht aber zweifelsohne von den Kationen aus.

Abb. 3.19 zeigt die berechnete Minimumsgeometrie des  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ -Anions. Die wichtigsten Bindungsparameter auf dem jeweiligen Theorieniveau sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

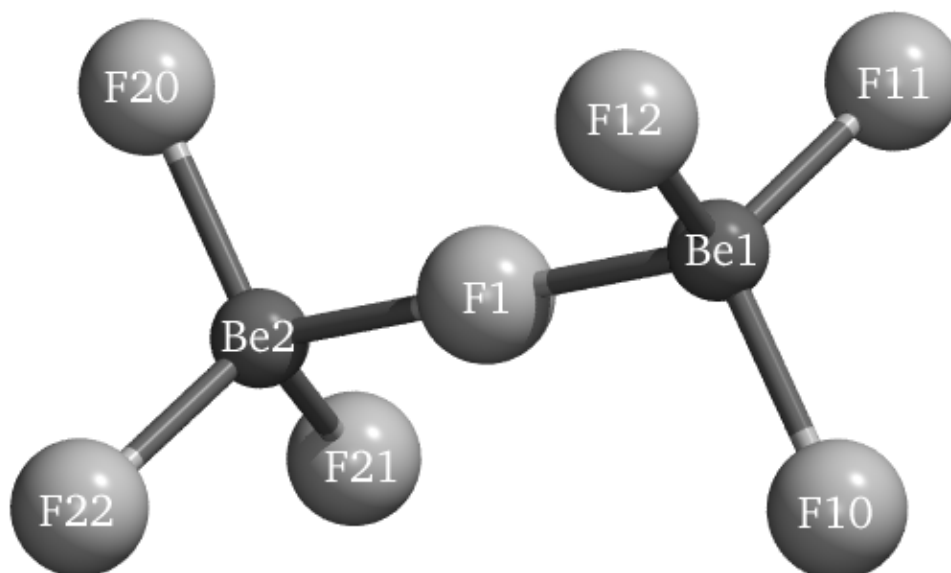


Abbildung 4.31: Das  $D_{3d}$ -symmetrische  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ -Anion.

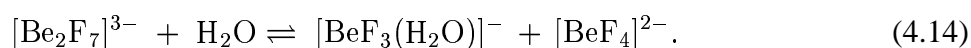
	xrd [16]	SCF/TZVP	B3-LYP/TZVP	RI-MP2(fc)/TZVP
F1-Be1	1,531	1,692	1,722	1,727
Be1-F10	1,521	1,575	1,594	1,602
F10-Be1-F11	111,7	109,7	109,7	109,7
F1-Be1-F10	107,2	109,3	109,2	109,2

Tabelle 4.14: Experimentell gefundene und auf SCF, B3LYP, RI-MP2(fc)-Niveau berechnete geometrische Parameter des  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ -Anions. Die Nummerierung der Atome richtet sich nach Abbildung 4.31. Die Abstände sind in  $10^{-10}$  m und die Winkel in Grad angegeben.

Die Rechnungen können die Be-F Bindungslängen des  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ -Anions, wie es im

$\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$ -Festkörper auftritt, nicht reproduzieren. Dies ist insofern nicht überraschend, als Experimente zeigen, daß die Kationen die Struktur des Anions maßgeblich mitbestimmen. Die berechneten Abstände für die Be-F Bindung zum verbrückenden Fluoratom liegen je nach Methode zwischen 1,692 und 1,727 Å, also 16-20 pm über dem experimentellen Wert. Die Bindungen der Berylliumatome zu den terminalen Fluoratomen werden in den Berechnungen lediglich um 5-8 pm überschätzt.

Somit erweist sich das  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ -Anion im Festkörper und in der Gasphasenrechnung als stabil. Da es jedoch in  $^{19}\text{F}$ - und  $^9\text{Be}$ -NMR-Experimenten in wässriger Lösung nicht beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, daß es stark hydrolyseempfindlich ist. Das Gleichgewicht 4.14 liegt weitgehend auf der rechten Seite.



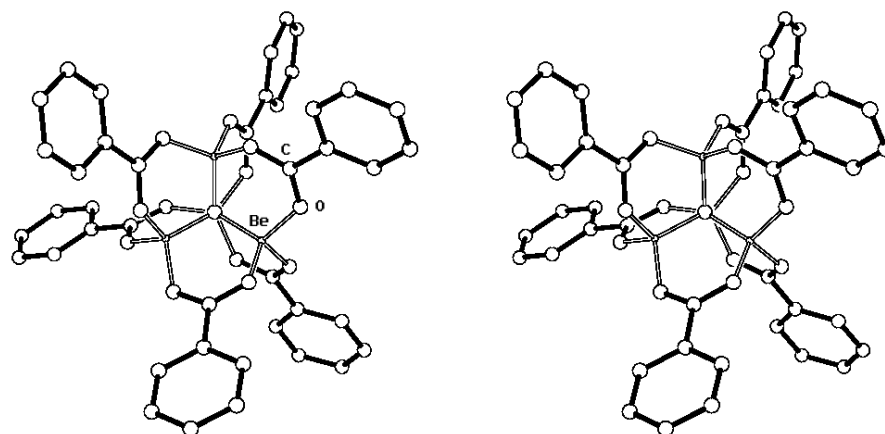
Der angebliche experimentelle Befund, daß  $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  aus wässriger Lösung unzersetzt umkristallisiert werden kann [112], ist schwer verständlich und bedarf der Bestätigung.



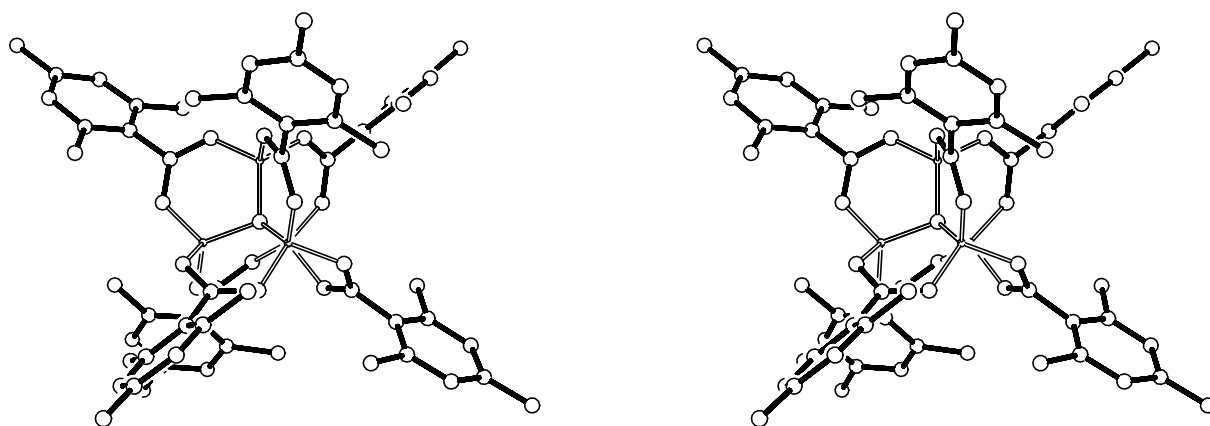
# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Metallisches Beryllium sowie einige seiner Legierungen stellen attraktive Werkstoffe dar, die in vielen Bereichen anderen Materialien überlegen sind. Der breiten Anwendung steht jedoch die hohe Toxizität dieser Stoffe entgegen. Obwohl in der medizinischen Literatur bereits 1933 von der ersten Berylliumvergiftung berichtet wurde, liegt bis heute der molekulare Mechanismus für die toxische Wirkung des Metalls in biologischen Systemen im Dunkeln. Die Gründe hierfür sind unter anderem in der noch wenig entwickelten Koordinationschemie dieses Elements zu suchen. So sind bis heute in der Fachliteratur nur knapp 120 Kristallstrukturen von Beryllium-Koordinationsverbindungen beschrieben, unter denen sich nur wenige Beispiele mit biorelevanten Ligandensystemen befinden. Es konnten lediglich zwei Berylliumkomplexe mit monofunktionellen Carboxylatliganden strukturell charakterisiert werden, nämlich das Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-acetat und das Hexa-beryllium-bis( $\eta^4$ -oxo)-octa-acetat.



Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat und Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat erstmals zwei Beryllium-*aryl*carboxylate hergestellt und umfassend studiert werden. Obwohl der grundsätzliche Aufbau dieser beiden Verbindungen mit dem des Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-acetats übereinstimmt, ergeben sich aus der Starrheit der Arylsubstituenten neue strukturelle Gesichtspunkte durch induzierte Symmetriebrüche und räumlich weiterreichende Orientierungen.



Noch komplexer sind die Verhältnisse beim Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-(5-norbornen-2-carboxylat), wo beim Einsatz des kommerziellen Isomerengemisches der Carbonsäure am  $\text{Be}_4\text{O}$ -Cluster zahlreiche Kombinationen möglich sind.

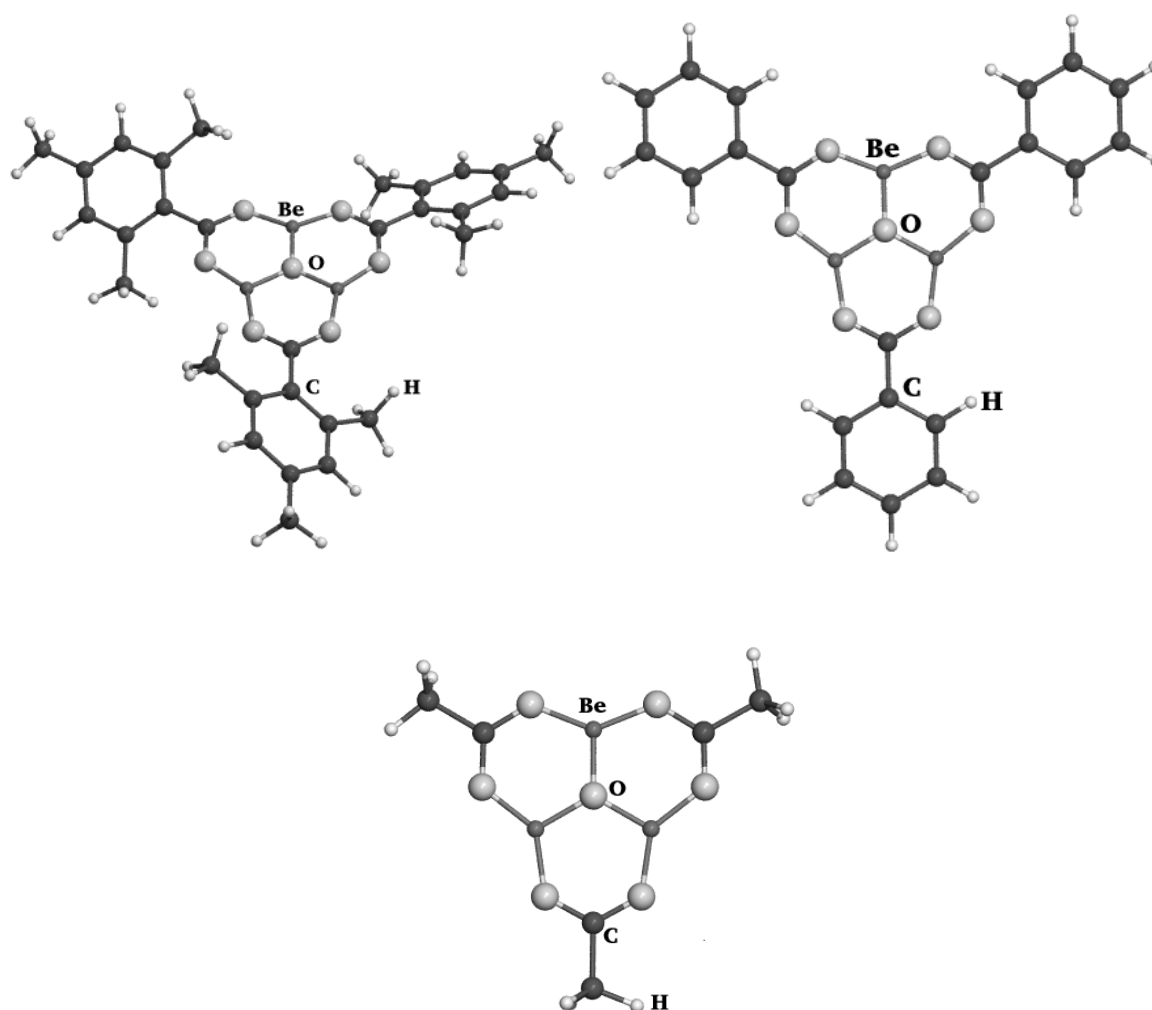


Aufgrund der radialen Anordnung von sechs Substituenten am  $\text{Be}_4\text{O}$ -Grundkörper stellen die  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$  Verbindungen auch attraktive Ausgangsstoffe zur Erzeugung von Dendrimeren oder Netzwerken dar. Dazu können u.a. Carbonsäuren mit weiteren funktionellen Gruppen dienen. So konnte eine Synthese des Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-(*paramercaptobenzoats*) und -hexa-(2-mercaptopropionats) gefunden werden, über die diese Verbindungen in hoher Ausbeute und Reinheit zugänglich sind. Wie alle anderen Produkte konnten auch diese Präparate unter anderem durch die  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, da die hohe Molekülsymmetrie zu geringen Halbwertsbreiten der Signale führt.

Mit Hilfe von quantenchemischen *ab-initio*-Berechnungen wurden einige charakteristische Normalschwingungen der  $\text{Be}_4\text{O}$ -Kerneinheit der Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-carboxylate festgelegt und den IR-Banden zugeordnet werden.

Der Zerfall der Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-carboxylate im FAB-Massenspektrometer führt beim Acetat, Benzoat, Mesitylcarboxylat und Mercaptobenzoats überraschend bevorzugt zu Kationen der Stöchiometrie  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR}_3)]^+$ . Es konnte eine Strukturhypothese für diese Spezies

aufgestellt werden, die durch *ab-initio*-Berechnungen gestützt wird.

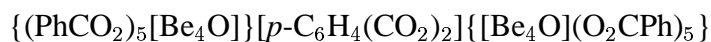


Es handelt sich demzufolge um trigonal-planare, sauerstoffzentrierte  $\text{OBe}_3$ -Grundkörper, an denen je zwei Berylliumatome durch Carboxylatgruppen verbrückt werden, die ebenfalls in der  $\text{OBe}_3$ -Ebene liegen. Wegen der isoelektronischen Beziehung zu aromatischen Systemen wie dem Phenalenylanion ( $\text{C}_9\text{H}_{13}^-$ ) wurde ein möglicher Einfluss von Aromatizität auf die Stabilität der  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ -Kationen untersucht. Dabei haben sich die Kationen als nichtaromatisch und die Be-O Bindung als sehr polar herausgestellt. Somit ist die Stabilität mehr ein Effekt alternierender Ladungen als von Aromatizität.

Umsetzungen der genannten Monocarboxylate mit Terephthalsäure haben zu Verbindungen der Formeln:

$$\{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5[\text{Be}_4\text{O}]\}[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]\{[\text{Be}_4\text{O}](\text{O}_2\text{CCH}_3)_5\}$$

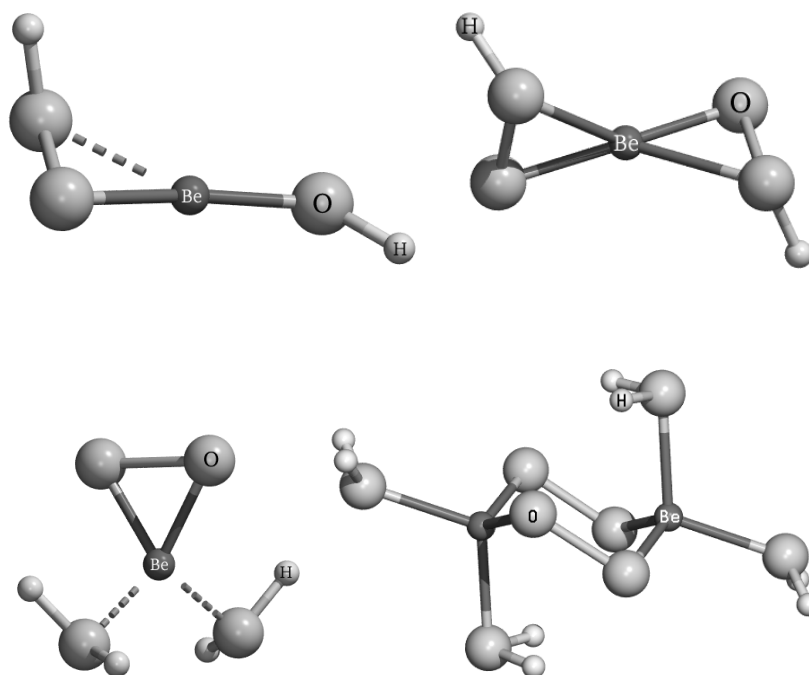
und



geführt, die einfache Modellsysteme für die ins Auge gefassten dreidimensional-vernetzten Polymere des Typs  $\{\text{Be}_4\text{O}\}[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]_3$  sind. Solche Polymere mit idealisierter  $\text{ReO}_3$ -Struktur sind vor allem im Hinblick auf die großen Cavitäten interessant, die sie zu potenten Trägermaterialien bei geringer Dichte des Gerüstmaterials machen können.

Die anorganische und bioanorganische Chemie des Berylliums in wässriger Lösung ist von mindestens vergleichbarer Aktualität wie die Strukturchemie fester Stoffe. In der aquatischen Phase dominieren prinzipiell die Beryllium/Aquo/Hydroxo/Oxo/-Spezies, die sich in großer Vielfalt präsentieren [15]. Überraschend ist fast nichts über das Wasserstoffperoxid-System bekannt.

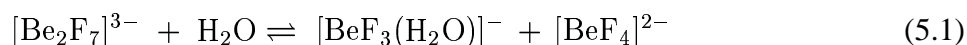
Die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen von metallischem Beryllium,  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{BeCl}_2$  oder  $\text{BeF}_2$  mit Wasserstoffperoxid, Bis-trimethylsilyl-peroxid und  $\text{Na}_2\text{O}_2$  haben gezeigt, daß sich Berylliumperoxospezies auf keinem dieser Wege darstellen lassen. Um Aufschluß über die prinzipielle Existenzmöglichkeit und Stabilität einfacher hypothetischer Berylliumperoxokomplexe zu erhalten, wurden Berechnungen durchgeführt. Diese Studien haben gezeigt, daß  $\text{Be}(\text{OH})(\text{OOH})$ ,  $\text{Be}(\text{OOH})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{BeO}_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Be}(\text{O}_2)_2\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2$  als metastabile Verbindungen gelten können, für die sich weitere Syntheseveruche lohnen würden. Die Verhältnisse gleichen denen beim Aluminium, für das ebenfalls keine Peroxide beschrieben sind.



Um die Ergebnisse in einen breiteren Rahmen zu stellen, wurde eine isoelektronische Reihe von Hauptgruppenelement-peroxiden mit verschiedenem Protonierungsgrad berechnet, die auch das bekannte Percarbonat-Anion  $\text{CO}_4^{2-}$  einschließt:  $\text{BeO}_4^{4-}$ ,  $\text{BO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_4^-$ ,  $\text{O}_5$ ,  $\text{BeO}_4\text{H}^{3-}$ ,  $\text{BO}_4\text{H}^{2-}$ ,  $\text{CO}_4\text{H}^-$ ,  $\text{NO}_4\text{H}$ ,  $\text{BeO}_4\text{H}_2^{2-}$ ,  $\text{BO}_4\text{H}_2^-$ ,  $\text{CO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{BeO}_4\text{H}_3^-$  und  $\text{BO}_4\text{H}_3$ . Davon erwiesen sich in der Rechnung die Anionen  $\text{BeO}_4^{4-}$ ,  $\text{BeO}_4\text{H}^{3-}$ ,  $\text{BO}_4\text{H}^{2-}$ ,  $\text{BeO}_4\text{H}_2^{2-}$  und  $\text{O}_5$  in der vorgegebenen Konnektivität nicht stabil. Das  $\text{BeO}_4\text{H}_3^-$  Anion, der einzige stabile Beryllium-peroxokomplex dieser Reihe, zeigt was Bindungslängen und -geometrie betrifft schon die typischen Charakteristika einer ionischen Verbindung. Dies trifft auch für das  $[\text{Be}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_3]^{2-}$ -Anion zu, das ein Hydroxylierungsprodukt des hypothetischen  $\text{BeO}_4\text{H}_3^-$  Anions darstellt.

Ein letzter Abschnitt der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit einer Frage aus dem Themenbereich der Fluoroberyllate. Jüngste Untersuchungen an wässrigen Lösungen mit der

$^9\text{Be}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie hatten gezeigt, daß mehrkernige Fluoroberyllate wie z.B. das Pyrofluoroberyllat-Anion ( $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ ) in wässriger Lösung nicht zu beobachten sind. Dagegen sind diese Anionen in ausgewählten Festkörpern sehr wohl vertreten [16]. Aus diesem Grund wurden wässrige Lösungen der Fluoroberyllate  $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  und  $\text{K}_2\text{Be}_4\text{F}_7$  nun  $^9\text{Be}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Wieder wurden in den gewonnenen Lösungen keine Signale von fluorverbrückten Beryllaten detektiert. *Ab-initio*-Rechnungen haben andererseits gezeigt, daß das isolierte  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ -Anion in der Gasphase stabil ist. Die Be-F Bindungen zum verbrückenden Fluoratom sind aber um 16 bis 20 pm länger als die Bindungen im  $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  Festkörper. Dies legt die Vermutung nahe, daß in wässriger Lösung das Gleichgewicht:



stark auf der rechten Seite liegt und nur bei der Kristallisation nach links verschoben wird.





# Kapitel 6

## Experimentalteil

### 6.1 Allgemeines

#### 6.1.1 Umgang mit berylliumhaltigen Verbindungen

Beryllium und seine Verbindungen werden als extrem toxisch eingestuft. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert besondere Vorsichtsmaßnahmen, die streng eingehalten werden müssen.

#### 6.1.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen wurden in reinem, vollständig entsalztem Wasser durchgeführt. Es wurde nur unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet, wenn dies ausdrücklich vermerkt ist. Als Schutzgas diente nachgereinigter (BTS-Katalysator, Fa. BASF) und getrockneter (Molekularsieb 4 Å) Stickstoff. Die für die Umsetzungen unter Schutzgasatmosphäre verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.

## 6.2 Analytik

### 6.2.1 Elementaranalyse

Alle Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die Bestimmung der C-, H- und N-Werte erfolgte nach der üblichen Verbrennungsmethode.

### 6.2.2 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte  $< 200\text{ °C}$  wurden in einer Umlaufapparatur nach Tottoli (Fa. Büchi, Modell 510) bestimmt. Für höher liegende Schmelzpunkte (bis  $400\text{ °C}$ ) wurde ein digitales Schmelzpunktsbestimmungsgerät der Fa. Elektrothermal (Modell IA 9200) verwendet. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

### 6.2.3 Massenspektrometrie

Die Ionisation und Analyse der Proben erfolgte durch „Fast Atom Bombardment“ (FAB, Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol) oder „Chemical Ionisation“ (CI). Die Spektren wurden an einem Spektrometer der Fa. Finnigan (MAT 90) aufgenommen.

### 6.2.4 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln (Fa. Merck) aufgenommen. Die Mess-temperatur betrug  $23\text{ °C}$ . Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) sind in ppm angegeben, wobei positive Vorzeichen Verschiebungen zu tiefem Feld anzeigen. Die Kennzeichnung der Signalmultiplizität erfolgt durch folgende Abkürzungen: m (Multipllett), qt (Quintett), q (Quartett), t (Tripllett), d (Dublett), s (Singulett), br (breit).

Als externer Standard diente bei den  $^1\text{H}$ -/ $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren Tetramethylsilan. Für die  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektren wurde eine 1M wässrige  $\text{BeSO}_4$ -Lösung als externer Standard benutzt. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren sind auf Trifluoressigsäure als externen Standard ( $\delta = 0$  ppm) bezogen. Die Kopplungskonstanten werden ohne Vorzeichen in Hz angegeben. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an folgenden Geräten:

$^1\text{H}$ -NMR: JEOL-JNM-GX 270 (270,17 MHz)

JEOL-JNM-GX 400 (399,78 MHz)

JEOL-JNM-LA 400 (400,05 MHz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: JEOL-JNM-GX 270 (67,94 MHz)

JEOL-JNM-GX 400 (100,54 MHz)

JEOL-JNM-LA 400 (100,50 MHz)

$^9\text{Be}$ -NMR: JEOL-JNM-GX 400 (56,10 MHz)

JEOL-JNM-LA 400 (56,18 MHz)

$^{19}\text{F}$ -NMR: JEOL-JNM-LA 400 (376,14 MHz)

### 6.2.5 IR-Spektroskopie

Sämtliche IR-Spektren wurden an Presslingen (Kaliumbromid-Matrix) an einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer, FT-IR Modell 577, gemessen. Der Untergrund wurde unmittelbar vor der Messung ermittelt und rechnerisch subtrahiert. Die Schwingungsmoden sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

## 6.2.6 Röntgenstrukturanalysen

Die Messung der Datensätze der Verbindungen  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_6 \cdot \text{CCl}_4$  und  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_9)_6 \cdot 2\text{CHCl}_3$  erfolgte auf einem Kappa-CCD Diffraktometer mit Flächenzähler (Nonius; MACH 3). Dabei diente eine Drehrohranode (Nonius FR591; 50 kV, 60 mA, 3,0 kW) mit einem Graphitmonochromator als Strahlungsquelle ( $\text{Mo-K}_\alpha$ ). Der Datensatz der Verbindung  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$  wurde mit einem Diffraktometer vom Typ Nonius DIP 2020 vermessen. Die gemessenen Intensitäten wurden zur Kompensation von Strahlungsinhomogenitäten, Kristallverwitterung, Lorentz- und Polarisierungseffekten und anomaler Dispersion mit dem Programm SCALEPACK [143] korrigiert. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch eine Kombination von direkten Methoden (SHELXS-97 [144] und SIR92 [145]) und Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL-97 [146]). Die Verfeinerung des Parametersatzes nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde durch die Minimierung von  $\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2$  ausgeführt. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome in der asymmetrischen Einheit wurden berechnet und mit dem „riding“-Modell verfeinert. Die Streufaktoren und die Korrekturen für die anomalen Dispersionen wurden aus [147] entnommen. Alle übrigen Berechnungen einschließlich der ORTEP [133]-Darstellungen wurden mit dem Programm PLATON [148] erstellt.

## 6.3 Ausgangsverbindungen

Berylliumhydroxid wurde nach Literaturvorschrift hergestellt [47]. Es muss zwischen frisch gefällten und gealterten Produkten sorgfältig unterschieden werden. Sofern dies im Text nicht anders vermerkt ist, wurde bei den Umsetzungen nur frisch gefälltes Material verwendet. Alle übrigen

Ausgangsverbindungen waren im Handel erhältlich und wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

$\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$  wurde nach Literaturvorschrift [16] hergestellt.

## 6.4 Darstellungen und Umsetzungen

### 6.4.1 Umsetzung von metallischem Beryllium mit Wasserstoffperoxid

Metallisches Beryllium (10 mmol, 90 mg) wird in Form eines grobkörnigen Granulates in einem Schlenk-Kolben vorgelegt, ein Überschuss von wässriger Wasserstoffperoxidlösung (30%ig; 10 mL; 100 mmol) bei  $-10^\circ\text{C}$  zugegeben und eine Apparatur zum Auffangen des entstandenen Gases an den Schlenk-Kolben angeschlossen. Beim Erwärmen auf  $0^\circ$  werden ca. 850 mL eines farblosen Gases gesammelt, das eine positive Glimmspanprobe zeigt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und auf 0,5 mL eingengt, die verbleibende farblose Flüssigkeit zeigt kein Signal im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum. Beim weiteren Einengen der Lösung bis zur Trockene verbleibt kein Rückstand.

### 6.4.2 Umsetzung von Natriumberyllat mit $\text{H}_2\text{O}_2$

Zu einer wässrigen  $\text{BeSO}_4$ -Lösung (10 mmol, 30 mL) wird langsam Natronlauge (10%ig) zuge-  
tropft, bis sich der entstandene Niederschlag wieder auflöst (ca. 9 mL). Wasserstoffperoxidlösung (30%ig) wird langsam zugetropft, dabei ist eine Gasentwicklung zu beobachten (Glimmspanprobe positiv) und die Bildung eines kolloidartigen Niederschlags. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 13 mg, weißer Feststoff. Elementaranalyse, gef.: H, 7,89; O 81,23 ber. für  $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 79,057$ ): H 7,65; O, 80,95.

### 6.4.3 Umsetzung von $\text{BeCO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{H}_2\text{O}_2$

Wasserstoffperoxidlösung (30%ig) wird langsam zu einer Suspension von frisch gefälltem  $\text{BeCO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (10 mmol) in Wasser (5 mL) bei ca.  $0^\circ\text{C}$  zugetropft. Dabei entwickelt sich ein farbloses Gas, das zu großen Teilen aus  $\text{CO}_2$  besteht (Fällung von  $\text{BaCO}_3$  aus  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung). Die Reaktionsmischung wird filtriert und der Rückstand zweimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Ausbeute: 210 mg, weißer amorpher Feststoff, in dem keine Peroxide nachgewiesen werden konnten.

### 6.4.4 Umsetzung von $\text{BeF}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiO}_2\text{SiMe}_3$

Eine Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiO}_2\text{SiMe}_3$  (10 mmol) in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird zu einer Suspension von feinkörnigem  $\text{BeF}_2$  (10 mmol) in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  zugetropft, dabei tritt eine langsame Gasentwicklung auf (Glimmspanprobe: positiv). Ein kleiner Teil der Reaktionsmischung wird filtriert. Im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum des Filtrats tritt kein Signal auf. Die Reaktionsmischung wird langsam auf R.T. erwärmt, nach 24h filtriert und das Filtrat im Vakuum auf ca 0,5 mL eingengt. Die Lösung zeigt im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum kein Signal, und bei weiterem Einengen verbleibt kein Rückstand.

### 6.4.5 Umsetzung von $\text{BeCl}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiO}_2\text{SiMe}_3$

Eine Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiO}_2\text{SiMe}_3$  (10 mmol) in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $\text{BeCl}_2$  (10 mmol) in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft, dabei tritt eine langsame Gasentwicklung auf (Glimmspanprobe: positiv). Ein kleiner Teil der Reaktionsmischung wird filtriert. Im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum des Filtrats wird eine Signalgruppe bei 4,1 ppm beobachtet ( $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ; 4,1 ppm;  $d_8$ -THF). Die Reaktionsmischung wird langsam auf R.T. erwärmt, nach 24h filtriert, und das Filtrat im Vakuum auf ca 0,5 mL eingengt. Die Lösung zeigt wieder das Signal des  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ .

### 6.4.6 Umsetzung von $\text{BeCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{O}_2$

Eine Lösung von  $\text{BeCl}_2$  (10 mmol) in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (10 mmol) in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft, dabei tritt eine langsame Gasentwicklung auf (Glimmspanprobe: positiv). Ein kleiner Teil der Reaktionsmischung wird filtriert. Im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum des Filtrates wird eine Signalgruppe bei 4,1 ppm beobachtet ( $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ; 4,1 ppm;  $d_8$ -THF). Die Reaktionsmischung wird langsam auf R.T. erwärmt, nach 24h filtriert, und das Filtrat im Vakuum auf ca 0,5 mL eingeeengt. Die Lösung zeigt das Signal des  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ .

### 6.4.7 Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-benzoat

Frisch gefälltes Berylliumhydroxid wird solange in kleinen Mengen zu einer Lösung von Benzoesäure (2,00 g; 16,4 mmol) in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1; 30 mL) gegeben, bis ungelöster Feststoff zurückbleibt. Die Reaktionsmischung wird unter Rückflußbedingungen 2h auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt und danach heiß filtriert. Das Filtrat bildet beim Abkühlen eine organische und eine wässrige Phase aus. Die wässrige Phase wird verworfen und die organische Phase auf 7,5 mL eingeeengt und mit Hexan überschichtet. Es bilden sich 1,84 g eines farblosen kristallinen Feststoffs (84 % Ausbeute), der THF enthält, Smp.  $317^\circ\text{C}$ .  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOPh})_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{0,33}$ : Anal. ber. C 64,81, H 4,10; gef. C 65,06, H 4,41. MS(FAB):  $m/e$  779,7,  $[\text{M}]^+$ ; 657,6  $[\text{M}-\text{PhCO}_2]^+$ ; 406,4  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{OCOPh})_3]^+$ . NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 7,95$ , d, 2H,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{H}_{2/6}$ ; 7,31, t, 1H,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{H}_4$ ; 7,17, dd, 2H,  $J = 7,5$  Hz,  $\text{H}_{3/5}$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 177,34$ , s, COO; 134,41, s, **C(4)**; 132,19, s, **C(1)**; 131,55, s, **C(2/6)**; 129,01, s, **C(3/5)**.  $^9\text{Be}$ :  $\delta = 3,14$ , s. Im  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Spektrum finden sich darüberhinaus die Signale des THF. Durch Kristallisation aus Benzol können farblose, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOPh})_6 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$  erhalten werden. Innerhalb der Mess-

genauigkeit stimmen die  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung mit denen der THF Lösung überein, im  $^9\text{Be}$ -NMR-Spektrum liegt die Resonanz bei  $\delta = 3,82$  ppm.

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOPh})_6 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$

Formel	$\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{Be}_4\text{O}_{13}$
fw	1013,02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ , Å	12,1125(1)
$b$ , Å	14,8852(2)
$c$ , Å	15,5145(2)
$\alpha$ , deg	91,952(1)
$\beta$ , deg	98,722(1)
$\gamma$ , deg	103,238(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2684,51(5)
$Z$	2
gemessene Reflexe	13361
unabhängige Reflexe	13354
$R_{int}$	0,000
$T$ , K	143(1)
$\lambda$ , Å	0,71073
$d_{ber}$ , g cm <sup>-3</sup>	1,253
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0,0860
$F(000)$	1056
$R_1^a$	0,0471
$wR_2^b$	0,1182



### 6.4.8 Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-mesitylat

Frisch gefälltes Berylliumhydroxid (aus 1,77 g; 10 mmol  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) wird in kleinen Mengen zu einer Lösung von Mesitylcarbonsäure (2,46 g; 15 mmol) in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, 30 mL) gegeben. Nach dem Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückflußbedingungen (110 °C; 18h) wird das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand zweimal mit wässriger Ammoniaklösung (1%, 10 mL) gewaschen. Der Rückstand (0,91 g; 88%) wird mit Chloroform extrahiert (15 mL), subl.  $\geq 250^\circ\text{C}$ .  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOMes})_6$ : Anal. ber. C 69,88, H 6,45; gef. C 68,76, H 6,49. MS(FAB): m/e 1031,6,  $[\text{M}]^+$ ; 867,5  $[\text{M-MesCOO}]^+$ ; 532,3  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{OCOMes})_3]^+$ . NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,99$ , s, 3H,  $\text{CH}_3$ ; 2,56, s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2$ ; 6,60, s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 180,93$ , s, COO; 138,79, s, MeC; 136,06, s,  $(\text{CMe})_2$ ; 130,68, s, C-COO; 128,32, s, CH; 20,00, s,  $(\text{CH}_3)_2$ ; 19,96, s,  $\text{CH}_3$ ;  $^9\text{Be}$ :  $\delta = 2,90$ , s;  $^{17}\text{O}$ :  $\delta = 2,90$ , s,  $\text{Be}_4\text{O}$ . Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Spektren weisen darüberhinaus die Signale des Lösungsmittels  $\text{C}_6\text{H}_6$  auf. Die Kristallisation aus einer gesättigten  $\text{CCl}_4$  Lösung liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOMes})_6 \cdot \text{CCl}_4$ .

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOMes})_6 \cdot 3\text{CCl}_4$ 

Formel	$\text{C}_{61}\text{H}_{66}\text{Be}_4\text{Cl}_4\text{O}_{13}$
fw	1184,98
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
$a$ , Å	18,2927(4)
$b$ , Å	18,2927(4)
$c$ , Å	31,7331(4)
$\alpha$ , deg	90
$\beta$ , deg	90
$\gamma$ , deg	120
$V$ , Å <sup>3</sup>	9196,0(3)
$Z$	6
gemessene Reflexe	39559
unabhängige Reflexe	4142
$R_{int}$	0,047
$T$ , K	100(1)
$\lambda$ , Å	0,71073
$d_{ber}$ , g cm <sup>-3</sup>	1,284
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0,254
$F(000)$	3720
$R_1^a$	0,0371
$wR_2^b$	0,0886

#### 6.4.9 Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-*p*-chlorbenzoat

Frisch gefälltes Berylliumhydroxid wird solange in kleinen Mengen zu einer Lösung von *p*-Chlorbenzoesäure (2,57 g; 16,4 mmol) in THF/H<sub>2</sub>O (1:1; 30 mL) gegeben, bis ungelöster Feststoff

zurückbleibt. Die Reaktionsmischung wird unter Rückflußbedingungen 2h auf 110 °C erhitzt und danach heiß filtriert. Das Filtrat bildet beim Abkühlen eine organische und eine wässrige Phase aus. Die wässrige Phase wird verworfen und die organische Phase auf 7,5 mL eingengt und mit Hexan überschichtet. Es bilden sich 2,11 g eines farblosen kristallinen Feststoffs (82 % Ausbeute), Smp. 312°C.  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{Cl})_6$  : Anal. ber. C 51,19, H 2,45; gef. C 52,39, H 2,56. MS(FAB): m/e 986,8  $[\text{M}]^+$ ; 829,8  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCO}_2]^+$ ; 406,4  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{Cl})_3]^+$ . NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 7,93$ , d, 2H, J = 7,3 Hz; 7,78, d, 2H, J = 7,5 Hz.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 178,34$ , s, COO; 142,01, s, C(3/5). 134,41, s, C(4); 132,19, s, C(1); 131,55, s, C(2/6);  $^9\text{Be}$ :  $\delta = 3,16$ , s.

#### 6.4.10 Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-4-mercapto-benzoat

Frisch gefälltes Berylliumhydroxid (aus 1,77 g; 10 mmol  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) wird in kleinen Mengen zu einer Lösung von *p*-Mercaptobenzoessäure (2,31 g; 15 mmol) in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, 30 mL) gegeben. Nach dem Erhitzen unter Rückflußbedingungen (110 °C; 18h) unter Stickstoffatmosphäre wird das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Feststoff wird zweimal mit Methanol gewaschen (10 mL) und das Produkt (0,60 g; 25 %) mit  $\text{CHCl}_3$  (15 mL) extrahiert,  $\geq 190^\circ\text{C}$  Zers.  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{SH})_6$ : Anal. ber. C 51,95, H 3,11; gef. C 52,63, H 3,97. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 8,01$ , d, 2H, J = 8,4 Hz,  $\text{H}_{2/6}$ ; 8,32, d, 2H, J = 8,4 Hz,  $\text{H}_{3/5}$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 176,01$ , s, COO; 139,23, s, HS-C; 131,59, s, C-COO; 128,01, s,  $(\text{CH})_2$ ; 127,76, s,  $(\text{CH})_2$ .  $^9\text{Be}$ :  $\delta = 2,84$ , s.

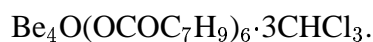
#### 6.4.11 Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa- $\beta$ -mercapto-propionat

Frisch gefälltes Berylliumhydroxid (aus 1,77 g; 10 mmol  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) wird in kleinen Mengen zu einer Lösung von  $\beta$ -Mercaptopropionsäure (1,59 g; 15 mmol) in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, 30 mL) gegeben. Nach dem Erhitzen unter Rückflußbedingungen (110 °C; 18h) unter Stickstoffatmosphäre wird das

Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Feststoff wird zweimal mit Wasser gewaschen (20 mL) und das Produkt (0.30 g; 18 %),  $\geq 250^\circ\text{C}$  Zers. mit  $\text{CHCl}_3$  (15 mL) extrahiert.  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{SH})_6$ : Anal. ber. C 32,84, H 4,42; gef. C 33,28, H 4,32. MS(CI): m/e 682,7,  $[\text{M}]^+$ ; 649,8  $[\text{M}-\text{HS}]^+$ ; 608,7  $[\text{M}-\text{HSCH}_2\text{CH}_2]^+$ ; 577,7  $[\text{M}-\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}]^+$ ; 543,7  $[\text{M}-\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}-\text{HS}]^+$ ; 358,4  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{SH})_3]^+$ . NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,20 - 2,60$ , m.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 183,17$ , s, HS- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -COO; 39,37, s, HS- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -COO; 18,90, s, HS- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -COO.  $^9\text{Be}$ :  $\delta = 2,36$ , s.

#### 6.4.12 Darstellung von Tetra-beryllium- $\eta^4$ -oxo-hexa-5-norbornen-2-carboxylat

Frisch gefälltes Berylliumhydroxid (aus 1,77 g; 10 mmol  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) wird in kleinen Portionen zu einer Lösung von handelsüblicher (R,S)-5-Norbornen-(exo,endo)-2-carbonsäure (Racemat[R,S], Exo : Endo ca. 1:5, Fa. Aldrich, 3,02 g; 15 mmol) in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, 30 mL) gegeben. Nach Erhitzen unter Rückflußbedingungen ( $110^\circ\text{C}$ ; 18h) unter Stickstoffatmosphäre wird die klare Lösung bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuumrotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Feststoff wird dreimal mit Wasser gewaschen (30 mL) und im Hochvakuum 30 min getrocknet (2,80 g; 80 %), Smp.  $124^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Be}_4\text{Cl}_6\text{O}_{13}$ : Anal. ber. C 65,88, H 6,22; gef. C 65,91, H 5,15. MS(CI): m/e 875,8,  $[\text{M}]^+$ ; 738,0  $[\text{M}-\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_9]^+$ ; NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,01 - 3,06$ , m,  $7\text{H}_{\text{aliph.}}$ ; 5,92, m,  $1\text{H}_{\text{olefin}_1}$ ; 6,01, m,  $1\text{H}_{\text{olefin}_2}$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 181,32-188,18$ , COO; 137,50-138,11,  $\text{C}_{\text{olefin}_1}$ ; 135,85-136,01; 127,76-133,22,  $\text{C}_{\text{olefin}_2}$ ; 29,22-49,76  $\text{C}_{\text{aliph.}}$ .  $^9\text{Be}$ :  $\delta = 2,26$ , s; 2,30, s; 2,35, s; 2,40, s; 2,44, s; 2,49, s; 2,55, s. IR: 688, 710, 773, 806. Die Kristallisation aus einer gesättigten  $\text{CHCl}_3$  Lösung liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle der Zusammensetzung

Tabelle 6.3: Kriatlographische Daten von  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOC}_7\text{H}_9)_6 \cdot 2\text{CHCl}_3$ 

Formel	$\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Be}_4\text{Cl}_6\text{O}_{13}$
fw	1111,67
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ , Å	12,9721(1)
$b$ , Å	14,4611(1)
$c$ , Å	14,5108(1)
$\alpha$ , deg	80,0646(3)
$\beta$ , deg	79,4349(3)
$\gamma$ , deg	81,6404(6)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2617,56(3)
$Z$	2
$T$ , K	123(1)
$\lambda$ , Å	0,71073
$d_{\text{ber}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1,411

### 6.4.13 Herstellung von $\{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5[\text{Be}_4\text{O}]\}_2[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$

$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$  (108,8 mg; 0,27 mmol) wird in Toluol (15 mL) gelöst und mit Terephthalsäure versetzt (11,12 mg; 13,5 mmol). Die Suspension wird 30 min. unter Rühren im schwachen  $\text{N}_2$ -Strom zum Sieden erhitzt. Die fast klare Lösung wird filtriert, das Filtrat zur Trockene eingengt und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,5 mL) extrahiert. MS(FAB):  $m/e$  672,5  $[\text{M}-\text{Be}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]^+$ ; 347,7  $[\text{Be}_4\text{O}(\text{OAc})]^+$ . NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 7,16$  (s, 4H); 1,76 (m, 30H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 185,95$  (Ar-COO); 185,85 ( $\text{CH}_3$ -COO); 127,50 (m,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 21,51 ( $\text{CH}_3$ ).  $^9\text{Be}$ :  $\delta = 2,85$  (s, 4Be); 2,56 (s, 4Be).

#### 6.4.14 Umsetzung von $\text{Be}(\text{OH})_2$ mit Benzoesäure und Terephthalsäure

Eine Lösung von Benzoesäure (1,53 g; 12,5 mmol) in THF/Wasser (1:1; 20 mL) wird mit  $\text{BeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1,77 g; 10 mmol),  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (3,15 g; 10 mmol) und Terephthalsäure (0,21 g; 0,25 mmol) 72h unter Rückflußbedingungen erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. MS(FAB):  $m/e$  1362,6  $[\text{M}]^+$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 7,10$ -  $7,30$  (m,  $\text{C-H}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 180,1$ - $185,1$  (m,  $\text{COO}$ );  $125,0$ - $128,3$  (m,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ).  $^9\text{Be}$ :  $\delta = 3,8$ .

#### 6.4.15 Darstellung des Beryllium- $\alpha$ -keto-gulonats

Frisch gefälltes Berylliumhydroxid (aus 1,77 g; 10 mmol  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) wird in kleinen Portionen zu einer wässrigen Ascorbinsäurelösung (1,61 g; 10 mmol in 40 mL) hinzugegeben. Die Suspension wird 2h unter Rückflußbedingungen gekocht. Nach Beendigung der Reaktionszeit verfärbt sich die Lösung gelblich und wird vollkommen klar. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein hellgelber glasartiger Feststoff, der sehr gut in Wasser und mäßig in Methanol löslich ist. Nach dem Einengen einer methanolischen Lösung verbleibt wiederum ein hellgelber glasartiger Feststoff (2,66 g; 100 %), Zers.  $> 200^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{BeO}_9$ : Anal. ber. C 36,09, H 6,44; gef. C 35,81, H 5,99. MS(Cl):  $m/e$  267,3  $[\text{M}]^+$ ; NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3,38$  s, 2H; 3,80 s, 2H; 4,10 s, 1H; 4,70 s, 1H; 5,00 s, 6H.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 175,75$  s,  $\text{CO}$ ; 161,0-167,0 s,  $\text{COOBe}$ ; 116,07 s,  $\text{COBe}$ ; 77,16 s,  $\text{CHOH}$ ; 69,00 s,  $\text{CHOH}$ ; 61,98 s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ; 48,48 s,  $\text{H}_3\text{COH}$ .  $^9\text{Be}$ :  $\delta = 4,05$  s. IR: 1734 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1632 ( $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{asym}}$ ), 1388 ( $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{sym}}$ ).

### 6.4.16 Darstellung von $\text{K}_2\text{Be}_4\text{F}_{10}$

KF (0,058 g; 1,0 mmol) und  $\text{BeF}_2$  (0,094 g; 2,0 mmol) werden fein pulverisiert und in eine Quarzglasampulle eingebracht. Die Ampulle wird evakuiert und abgeschmolzen und in einem Muffelofen für 8h auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt.  $^9\text{Be}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0,28$  qt  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ;  $-0,02$  q  $[\text{BeF}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ ;  $0,33$  t  $\text{BeF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ;  $0,68$  d  $[\text{BeF}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ .  $^{19}\text{F}$ -NMR :  $\delta = -88$  q  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ;  $-89$  q  $[\text{BeF}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ ;  $-91$  q  $\text{BeF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ;  $-94$  q  $[\text{BeF}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . IR(KBr): 965 (breit), 821 (scharf), 680 (breit), 620 (breit), 417(scharf).

## 6.5 *Ab-initio* Berechnungen

### 6.5.1 Verwendete Programme

Die Testrechnungen am Molekülion  $[\text{Be}(\text{OH})]^+$  in Kap. 4.1.2.1 (S. 51 ff.) wurden mit GAUSSIAN 98 (Rev. A.6) [149] durchgeführt. Für alle übrigen *ab-initio*-Berechnungen wurde das TURBOMOLE [127] Programmpaket (Version 5.3) verwendet.

### 6.5.2 Methoden

#### 6.5.2.1 B3-LYP

Die Abkürzung B3-LYP oder B3LYP bezeichnet eine Dichtefunktionalmethode bei der das „drei-Parameter-Hybrid-Funktional“ nach Becke zusammen mit einem Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und Parr verwendet wird [150, 151].

Zu der bei dieser Methode notwendigen numerischen Integration wurde stets das „Standard-Gitter“ *m3*, wie es in TURBOMOLE implementiert ist, verwendet.

Zu den B3-LYP Geometrieoptimierungen der Anionen  $[\text{Be}(\text{O}_2)_2]^{2-}$  und  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$  ist zu be-

merken, daß die Anwendung von nicht selbstenergiekorrigierten DFT-Methoden auf Anionen zwar grundsätzlich problematisch ist [152], aber in diesen beiden Fällen keine inkonsistenten<sup>1</sup> oder dem chemischen Verständnis widersprechenden<sup>2</sup> Resultate aufgetreten sind.

### 6.5.2.2 RI-MP2

Mit RI-MP2 wird die Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung zusammen mit der „Resolution-of-the-Identity“-Methode bezeichnet wie sie in TURBOMOLE implementiert ist [153, 154].

### 6.5.3 Basissätze

Für die Berechnungen am  $[\text{Be}(\text{OH})]^+$ -Kation wurden für die Atome Be, O und H die Basissätze 6-31G(d) [155, 156] [ein Basissatz von Doppel- $\zeta$ -Qualität mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion (d) für die Nicht-Wasserstoffatome], 6-311+G(d,p) [157] [ein Basissatz von Tripel- $\zeta$ -Qualität mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion (d) für die Nicht-Wasserstoffatome und einer zusätzlichen Polarisationsfunktion (p) für die Wasserstoffatome sowie einer zusätzlichen sogenannten diffusen Funktion (+) für die Nicht-Wasserstoffatome] und 6-311+G(2df,p) [wie 6-311+G(d,p) nur mit zwei d-artigen Polarisationsfunktionen und einer f-artigen für die Nicht-Wasserstoffatome] [158] eingesetzt.

Für die übrigen Berechnungen wurden drei Klassen von Basissätzen eingesetzt die mit den Abkürzungen SV(P), TZVP und TZVP(diff) bezeichnet wurden. Dabei handelt es sich im Falle von SV(P) [159] um einen Basissatz von Doppel- $\zeta$ -Qualität („Split-Valence“) mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion (P) an den Nicht-Wasserstoffatomen. Mit TZVP [160] wird ein Tripel- $\zeta$ -

<sup>1</sup>Im Falle des  $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ -Anions liegen die B3-LYP Bindungslängen zwischen den MP2- und den SCF-Werten.

<sup>2</sup>Die berechneten Bindungslängen im  $[\text{Be}(\text{O}_2)_2]^{2-}$ -Anion liegen genau im erwarteten Bereich.



Basissatz mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion an allen Elementen bezeichnet. Die Abkürzung TZVP(diff) wurde für einen TZVP Basissatz mit einer zusätzlichen diffusen Funktion vom d-Typ an den Sauerstoffatomen mit einem  $\alpha$ -Exponenten von 1,200 verwendet.

### 6.5.4 Atomkoordinaten aus den Geometrieoptimierungen

Bei konvergierenden Geometrieoptimierungen wurde durch Frequenzanalysen bestätigt, daß es sich um Minima auf der Potentialhyperfläche handelt.

Die folgenden Koordinaten beziehen sich auf ein kartesisches Koordinatensystem in Ångström-Einheiten.

#### 6.5.4.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B3-LYP/TZVP)

4

O	-0.726327	-0.063525	0.027072
O	0.726328	0.063525	0.027072
H	-0.969851	0.755139	-0.429715
H	0.969845	-0.755143	-0.429713

#### 6.5.4.2 [Be(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (B3-LYP/TZVP)

5

Be	-0.0000000	0.0000000	0.0000000
O	-0.7822110	0.0000000	1.3954810
O	0.7822110	0.0000000	1.3954810
O	0.0000000	-0.7822110	-1.3954810
O	0.0000000	0.7822110	-1.3954810

**6.5.4.3 Be(OOH)<sub>2</sub> (B3-LYP/TZVP)**

7

Be	0.226778	-0.000168	-0.001540
O	0.574033	-1.374259	0.530485
O	-0.619589	-1.437014	-0.406938
H	-0.285498	-1.986206	-1.151298
O	0.573517	1.375133	-0.530096
O	-0.619743	1.436423	0.407294
H	-0.285254	1.983219	1.153234

**6.5.4.4 Be(OH)(OOH)<sub>2</sub> (B3-LYP/TZVP)**

6

Be	0.031347	0.397033	0.164797
O	-0.010903	-0.980358	0.793314
O	0.060209	-1.112181	-0.727518
H	-0.832624	-1.478897	-0.942036
O	-0.011624	1.800885	-0.129316
H	-0.045781	2.558443	0.476833

**6.5.4.5 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>BeO<sub>2</sub> (B3-LYP/TZVP)**

9

Be	-0.092315	-0.000262	-0.000028
O	1.185128	0.767678	0.166920
O	1.185870	-0.767568	-0.163134
O	-1.055972	-0.047844	1.407045

---

O	-1.051201	0.047833	-1.410494
H	-1.286354	-0.924161	1.743516
H	-1.280015	0.924354	-1.747518
H	-0.401618	0.333128	2.019310
H	-0.394287	-0.332550	-2.020392

**6.5.4.6 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Be(OO)Be(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (B3-LYP/TZVP)**

18

Be	-0.074637	-0.006193	1.284389
O	0.465265	-0.000611	2.909798
O	-1.797583	-0.007228	1.157080
O	0.395919	1.361654	0.628925
O	0.426497	-1.359581	0.635623
Be	0.074463	-0.002241	-1.284621
O	-0.437322	1.350306	-0.628803
O	-0.384646	-1.370215	-0.636235
O	1.797156	0.042134	-1.156389
O	-0.465084	-0.011222	-2.909905
H	0.928888	0.804945	3.174176
H	-1.817763	0.740777	0.510745
H	1.864517	-0.734948	-0.556266
H	-0.937268	-0.814801	-3.165466
H	0.995063	-0.771099	3.153477
H	-1.848283	-0.789481	0.562985
H	1.799453	0.794872	-0.515777
H	-0.986262	0.762003	-3.163309

**6.5.4.7 [NO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> MP2/TZVP**

5

N	-0.510069	0.050971	-0.000042
O	-0.424492	1.271393	0.000013
O	0.623036	-0.715572	0.000008
O	-1.555864	-0.622492	0.000014
O	1.803860	0.022048	0.000002

**6.5.4.8 HNO<sub>4</sub> MP2/TZVP**

6

N	-0.620369	0.083667	-0.003292
O	-0.452643	1.263899	-0.018793
O	0.668571	-0.785127	-0.071002
O	-1.576394	-0.631917	0.034900
O	1.778374	0.059750	0.108342
H	1.987193	0.319823	-0.802600

**6.5.4.9 [CO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> MP2/TZVP**

5

C	-0.549801	0.061228	0.000043
O	-0.528021	1.314170	-0.000055
O	0.614441	-0.693432	-0.000178
O	-1.584017	-0.692226	0.000081
O	1.910346	0.025522	0.000119

**6.5.4.10 [HCO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> MP2/TZVP**

6

C	-0.609218	0.074691	-0.009034
O	-0.381570	1.306659	0.044181
O	0.586220	-0.748484	-0.002943
O	-1.631721	-0.602501	-0.066435
O	1.757712	0.133910	0.066196
H	1.217672	0.973367	0.081095

**6.5.4.11 H<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> MP2/TZVP**

7

C	-0.467951	0.101268	-0.000387
O	-0.335776	1.302441	-0.000808
O	0.546041	-0.780734	-0.003775
O	-1.605973	-0.589995	0.002172
O	1.799916	-0.066091	0.003168
H	-2.318624	0.065356	-0.000537
H	1.478839	0.860874	-0.006858

**6.5.4.12 [BO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> MP2/TZVP**

5

B	-0.627221	0.069740	-0.000021
O	-0.756648	1.430511	0.000248
O	0.716543	-0.651264	0.001414
O	-1.634984	-0.887301	-0.000703
O	2.098910	0.060930	-0.000945

**6.5.4.13 [H<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> MP2/TZVP**

7

B	-0.485345	0.083882	0.013370
O	-0.263091	1.372518	0.025740
O	0.588303	-0.869360	-0.009764
O	-1.731630	-0.602104	0.019180
O	1.816060	-0.053622	-0.014942
H	-2.380717	0.107424	0.034170
H	1.336034	0.827435	0.000650

**6.5.4.14 H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> MP2/TZVP**

8

B	-0.497634	0.021475	0.000331
O	-0.379083	1.382346	-0.001617
H	-1.226022	1.836322	-0.004252
O	0.624038	-0.786573	0.002517
O	-1.660783	-0.709130	0.000623
O	1.828795	0.036860	-0.000044
H	-2.455146	-0.170051	0.001100
H	2.466077	-0.690219	-0.026268

**6.5.4.15 [BeO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>]<sup>-</sup> MP2/TZVP**

8

Be	-0.571717	-0.048252	0.038173
O	-0.260186	1.486181	0.091499
H	-0.945264	2.087279	-0.197909

---

O	0.720278	-0.916863	0.032182
O	-1.972464	-0.682262	-0.019192
O	1.910511	-0.040573	-0.033333
H	-2.676213	-0.055520	0.153273
H	1.468102	0.828554	-0.053727

**6.5.4.16 [BeO<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> MP2/TZVP**

10

Be	0.010893	0.542682	0.02840
O	1.218521	1.591875	0.40788
H	1.906903	0.964457	0.64936
O	-0.908815	-0.142947	1.32741
H	-1.767426	0.140841	0.99799
O	-1.140681	1.148688	-1.02810
H	-0.916581	0.614379	-1.79634
O	0.814999	-0.849587	-0.62321
O	0.086273	-2.063378	-0.12588
H	-0.436103	-1.566256	0.56019

**6.5.4.17 [BO<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]<sup>-</sup> MP2/TZVP**

10

B	0.008975	0.432115	0.026129
O	1.215485	0.520840	0.848142
H	1.557476	-0.376593	0.893152
O	-1.190565	0.186999	0.878514
H	-1.934811	0.474865	0.341395
O	-0.174708	1.631624	-0.779157
H	0.710182	1.974548	-0.922586

O	0.106918	-0.729372	-0.938857
O	0.057608	-1.930577	-0.077836
H	-0.663045	-1.620419	0.506094

#### 6.5.4.18 $\text{H}_4\text{CO}_5$ MP2/TZVP

10

C	0.003525	0.415023	0.036859
O	0.878327	0.329083	1.082953
H	0.809804	-0.575854	1.419418
O	-1.295385	0.480022	0.500488
H	-1.829012	0.792624	-0.241829
O	0.267254	1.507978	-0.741981
H	1.206317	1.474964	-0.964745
O	0.156903	-0.710283	-0.851612
O	0.036661	-1.896916	-0.027671
H	-0.923710	-2.032235	-0.051722

#### 6.5.4.19 $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_6$ SCF/SV(P)

29

C	-0.000000	-0.000000	3.140555
H	-0.000000	-0.000000	4.231845
Be	0.988035	0.988023	0.988079
Be	-0.988033	0.988024	-0.988078
Be	-0.988035	-0.988023	0.988079
Be	0.988034	-0.988025	-0.988079
O	0.506819	0.969348	2.568337
O	2.568250	0.506814	0.969357
O	0.969366	2.568229	0.506794



O	-0.506819	-0.969348	2.568337
O	-0.969364	2.568229	-0.506791
O	-2.568250	0.506813	-0.969356
O	-0.506818	0.969349	-2.568333
O	-2.568252	-0.506813	0.969356
O	-0.969365	-2.568229	0.506794
O	0.506819	-0.969349	-2.568335
O	0.969365	-2.568229	-0.506792
O	2.568248	-0.506812	-0.969357
C	3.140479	0.000000	-0.000000
C	0.000001	3.140412	0.000001
C	-3.140472	0.000000	-0.000001
C	0.000002	-0.000001	-3.140564
C	-0.000000	-3.140414	0.000001
H	4.231740	-0.000000	-0.000001
H	0.000001	4.231717	0.000001
H	-4.231742	0.000000	-0.000002
H	0.000001	0.000001	-4.231843
H	-0.000000	-4.231717	-0.000000
O	0.000001	-0.000000	-0.000000

**6.5.4.20 Be<sub>4</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> SCF/SV(P)**

47

O	-0.009794	-0.005754	-0.000808
Be	0.972267	0.979063	0.974415
Be	-0.992908	0.969153	-0.979409
Be	-0.986728	-0.981922	0.983548
Be	0.966262	-0.990115	-0.981824
C	3.137706	-0.014839	-0.002639

---

C	4.638460	-0.000787	-0.017362
H	5.029395	0.053765	0.996991
H	4.959661	0.890635	-0.563698
H	5.018643	-0.877619	-0.539558
C	-0.014338	3.141152	-0.016683
C	0.007557	4.641954	-0.028838
H	0.062017	5.002548	1.000356
H	0.910965	4.976462	-0.542103
H	-0.876586	5.040152	-0.521417
C	-0.006302	0.001807	3.146447
C	0.008450	-0.011577	4.646914
H	0.066715	1.002483	5.037906
H	0.897038	-0.562182	4.968269
H	-0.870528	-0.530667	5.026524
C	-3.155358	-0.014484	0.001605
C	-4.655452	0.003335	0.017805
H	-5.047111	0.058509	-0.996237
H	-5.037341	-0.872576	0.540751
H	-4.972897	0.895021	0.565380
C	-0.013720	-3.154225	0.014517
C	0.010384	-4.654788	0.026188
H	0.076426	-5.015689	-1.002021
H	-0.877346	-5.054620	0.510914
H	0.909279	-4.986508	0.549366
C	-0.017432	-0.006397	-3.148266
C	0.006023	0.014674	-4.648507
H	0.064378	-0.997612	-5.043977
H	-0.868933	0.537569	-5.032174
H	0.898620	0.564228	-4.960744
O	0.475578	0.978441	2.551008

O	2.545725	0.476402	0.971587
O	0.966628	2.548294	0.463994
O	-0.479088	-0.980988	2.552293
O	-0.997957	2.544462	-0.480547
O	-2.562818	0.459587	-0.980826
O	-0.492486	0.973434	-2.551087
O	-2.557914	-0.478235	0.986668
O	-0.992943	-2.558361	0.488390
O	0.462769	-0.985872	-2.555677
O	0.962144	-2.559988	-0.474451
O	2.540813	-0.493935	-0.980568

**6.5.4.21 [Be<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> SCF/SV(P)**

16

O	-0.000000	-0.035573	0.000001
Be	0.000000	1.499193	-0.000001
Be	-1.328691	-0.803191	-0.000000
Be	1.328691	-0.803191	-0.000000
O	-1.105469	-2.361224	-0.000001
O	1.105468	-2.361225	-0.000001
O	2.566598	0.168577	-0.000001
O	-2.566598	0.168577	-0.000000
O	1.462537	2.083752	-0.000002
O	-1.462537	2.083752	-0.000002
C	0.000002	-2.936613	0.000000
H	-0.000000	-4.024305	0.000002
C	2.513282	1.413591	0.000000
H	3.456154	1.955674	0.000002
C	-2.513282	1.413591	0.000000

H        -3.456154    1.955674    0.000002

#### 6.5.4.22 [Be<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> SCF/SV(P)

25

O        -0.000897    -0.037350    0.000002  
Be       -0.006167    1.490849    -0.000001  
Be       -1.320949    -0.807214    -0.000000  
Be       1.325074    -0.796412    -0.000000  
O        -1.094206    -2.358471    -0.000002  
O        1.109836    -2.351072    -0.000002  
O        2.555666    0.173056    -0.000001  
O        -2.559054    0.157912    -0.000001  
O        1.450005    2.079525    -0.000003  
O        -1.463196    2.070362    -0.000003  
C        0.011491    -2.957050    -0.000000  
C        0.001124    -4.448212    0.000010  
H        1.013464    -4.842757    0.000005  
H        4.393694    1.858737    0.879874  
H        4.393696    1.858740    -0.879866  
H        3.663184    3.236732    0.000005  
H        -3.846931    2.813643    0.879857  
H        -3.846934    2.813642    -0.879852  
H        -4.669399    1.488912    0.000005  
H        -0.545016    -4.793972    0.880021  
H        -0.545021    -4.793980    -0.880021  
C        2.523242    1.429895    0.000000  
C        3.822644    2.161986    0.000004  
C        -2.534630    1.412238    0.000000  
C        -3.821020    2.167627    0.000003

6.5.4.23  $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_3]^+$  SCF/SV(P)

46

O	0.000000	0.000000	0.000000
Be	-1.317125	0.765875	0.000000
O	1.448286	-2.111541	0.000000
O	-1.098926	2.313495	0.000000
C	0.005795	2.921951	0.000000
C	0.005241	4.387602	0.000000
C	1.215854	5.086339	0.000000
H	2.148982	4.542848	0.000000
C	-1.207586	5.082693	0.000000
H	-2.138753	4.535964	0.000000
C	1.210986	6.470041	0.000000
H	2.144833	7.015373	0.000000
C	-1.207598	6.466281	0.000000
H	-2.143396	7.008318	0.000000
C	0.000599	7.155954	0.000000
H	-0.000985	8.238270	0.000000
Be	-0.004704	-1.523601	0.000000
O	-1.454083	-2.108445	0.000000
O	1.104505	2.310023	0.000000
C	-2.533381	-1.455956	0.000000
C	-3.802395	-2.189262	0.000000
C	-5.012826	-1.490209	0.000000
H	-5.008713	-0.410351	0.000000
C	-3.797948	-3.587147	0.000000
H	-2.858884	-4.120197	0.000000
C	-6.208713	-2.186276	0.000000

H	-7.147908	-1.650207	0.000000
C	-4.996164	-4.278951	0.000000
H	-4.997683	-5.360394	0.000000
C	-6.197538	-3.577458	0.000000
H	-7.134058	-4.119988	0.000000
Be	1.321829	0.757726	0.000000
O	-2.552791	-0.198482	0.000000
O	2.553008	-0.205050	0.000000
C	2.527586	-1.465994	0.000000
C	3.797154	-2.198340	0.000000
C	3.796972	-3.596130	0.000000
H	2.859731	-4.132497	0.000000
C	5.005534	-1.495546	0.000000
H	4.997637	-0.415768	0.000000
C	4.997727	-4.283765	0.000000
H	5.003075	-5.365167	0.000000
C	6.203762	-2.187330	0.000000
H	7.141079	-1.647924	0.000000
C	6.196939	-3.578496	0.000000
H	7.135043	-4.118282	0.000000

#### 6.5.4.24 $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMes})_3]^+$ SCF/SV(P)

73

O	0.000000	0.000000	-0.079672
Be	-1.326027	0.756893	-0.056353
O	1.464915	-2.104174	-0.037838
O	-1.110049	2.309750	-0.040356
C	-0.013252	2.922135	-0.039049
C	-0.021531	4.416110	-0.026961

---

C	-0.003254	5.075848	1.212666
C	-0.051601	5.114412	-1.227279
C	-0.016876	6.457795	1.213125
H	-0.000868	6.982908	2.159648
C	-0.066497	6.510115	-1.175352
H	-0.092625	7.065221	-2.104787
C	-0.049540	7.196569	0.026493
C	-0.065644	8.705757	0.075592
H	-0.080461	9.135880	-0.926306
H	-0.946512	9.066863	0.612589
H	0.817032	9.087140	0.594978
C	-7.506584	-4.409728	0.075592
H	-7.871673	-4.637622	-0.926306
H	-7.378877	-5.353135	0.612589
H	-8.278210	-3.836000	0.594978
C	7.572229	-4.296029	0.075592
H	7.952135	-4.498258	-0.926306
H	8.325389	-3.713728	0.612589
H	7.461178	-5.251140	0.594978
C	-0.071199	4.432677	-2.578806
H	0.005481	3.346199	-2.509260
H	-0.995664	4.663109	-3.113686
H	0.761616	4.779593	-3.193819
C	-3.803211	-2.277999	-2.578806
H	-2.900634	-1.668353	-2.509260
H	-3.540539	-3.193825	-3.113686
H	-4.520057	-1.730218	-3.193819
C	3.874410	-2.154678	-2.578806
H	2.895153	-1.677846	-2.509260
H	4.536203	-1.469284	-3.113686

---

H	3.758441	-3.049375	-3.193819
C	3.717581	-2.170344	2.514859
H	4.270341	-2.571600	3.363426
H	3.662286	-1.085209	2.643499
H	2.702179	-2.573802	2.563870
C	0.020783	4.304692	2.514859
H	0.091900	4.984023	3.363426
H	-0.891324	3.714237	2.643499
H	0.877889	3.627057	2.563870
C	-3.738364	-2.134347	2.514859
H	-4.362241	-2.412424	3.363426
H	-2.770962	-2.629028	2.643499
H	-3.580068	-1.053255	2.563870
Be	0.007525	-1.526820	-0.056353
O	-1.445277	-2.116206	-0.040356
O	1.089811	2.320740	-0.037838
C	-2.524018	-1.472544	-0.039049
C	-3.813698	-2.226702	-0.026961
C	-4.394186	-2.540742	1.212666
C	-4.403410	-2.601894	-1.227279
C	-5.584177	-3.243513	1.213125
H	-6.046942	-3.492206	2.159648
C	-5.604677	-3.312646	-1.175352
H	-6.072348	-3.612826	-2.104787
C	-6.207642	-3.641188	0.026493
Be	1.318502	0.769927	-0.056353
O	-2.554726	-0.216566	-0.037838
O	2.555327	-0.193544	-0.040356
C	2.537269	-1.449591	-0.039049
C	3.835229	-2.189409	-0.026961



C	4.397440	-2.535106	1.212666
C	4.455011	-2.512518	-1.227279
C	5.601053	-3.214283	1.213125
H	6.047810	-3.490702	2.159648
C	5.671174	-3.197470	-1.175352
H	6.164973	-3.452395	-2.104787
C	6.257182	-3.555382	0.026493

**6.5.4.25** [C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> SCF/SV(P)

22

C	0.000013	-0.018733	-0.000004
C	-0.000038	1.395186	0.000002
C	-1.224580	-0.725716	0.000000
C	1.224652	-0.725622	-0.000002
C	-1.197715	-2.137361	-0.000001
H	-2.132699	-2.682402	-0.000000
C	1.197716	-2.137309	-0.000001
H	2.132680	-2.682375	-0.000000
C	2.433878	0.003320	0.000000
H	3.373523	-0.534076	-0.000002
C	-2.433810	0.003112	0.000003
H	-3.373449	-0.534283	-0.000014
C	1.235370	2.078207	-0.000000
H	1.239185	3.160682	-0.000001
C	-1.235503	2.078165	0.000001
H	-1.239345	3.160593	-0.000002
C	0.000001	-2.835645	0.000001
H	0.000020	-3.916144	0.000005
C	2.439074	1.390005	-0.000012

H	3.374442	1.930491	0.000052
C	-2.439105	1.389729	-0.000083
H	-3.374857	1.929766	0.000233

**6.5.4.26 B<sub>3</sub>N(NOCH)<sub>3</sub> SCF/SV(P)**

16

N	-0.002540	-0.024128	0.000013
B	-0.025462	1.395847	0.000003
B	-1.220813	-0.753922	0.000003
B	1.238791	-0.714049	0.000003
N	-1.171611	-2.187573	-0.000002
O	1.156646	-2.094780	-0.000002
N	2.455707	0.045608	-0.000001
O	-2.375297	0.007430	-0.000002
O	1.210716	2.015257	-0.000003
N	-1.291246	2.070097	-0.000002
C	-0.028664	-2.712890	-0.000000
H	0.104890	-3.790390	0.000002
C	2.338818	1.298089	0.000000
H	3.204353	1.953685	0.000002
C	-2.317665	1.342860	-0.000000
H	-3.317440	1.766145	0.000001

**6.5.4.27 B<sub>3</sub>N(N<sub>2</sub>NH)<sub>3</sub> SCF/SV(P)**

16

N	0.009560	-0.022001	0.000008
B	0.013228	1.395957	0.000001
B	-1.220167	-0.727798	0.000004

B	1.234776	-0.734707	0.000001
N	-1.157794	-2.166849	0.000003
N	1.163714	-2.173600	-0.000004
N	2.449393	0.040174	-0.000001
N	-2.430512	0.052744	0.000003
N	1.294188	2.054086	-0.000002
N	-1.264555	2.060989	-0.000003
N	0.001576	-2.645237	-0.000001
H	-0.001448	-3.662221	-0.000004
N	2.283601	1.283332	-0.000000
H	3.165659	1.789287	0.000001
N	-2.257840	1.295076	-0.000000
H	-3.137247	1.805546	-0.000002

**6.5.4.28 [Be<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> SCF/TZVP**

9

F	1.307779	0.706477	-2.211158
F	-0.000000	0.000000	-0.000000
Be	-0.000001	0.000001	-1.691809
F	-0.042064	-1.485808	-2.211161
F	-1.265716	0.779332	-2.211159
F	-1.306440	-0.708948	2.211162
Be	0.000000	-0.000001	1.691809
F	0.039254	1.485885	2.211160
F	1.267187	-0.776938	2.211157

**6.5.4.29 [Be<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> B3-LYP/TZVP**

9

F	0.385000	0.732000	2.313001
F	0.000000	0.000000	0.000000
Be	0.884000	0.884000	0.884000
F	2.313001	0.385000	0.732000
F	0.732000	2.313001	0.385000
F	-0.385000	-0.732000	-2.313001
Be	-0.884000	-0.884000	-0.884000
F	-2.313001	-0.385000	-0.732000
F	-0.732000	-2.313001	-0.385000

**6.5.4.30 [Be<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> RI-MP2(fc)/TZVP**

9

F	1.461709	-0.389113	2.253642
F	0.000000	0.000000	0.000000
Be	-0.000000	-0.000000	1.726676
F	-0.393873	1.460433	2.253644
F	-1.067836	-1.071321	2.253642
F	-1.460965	0.391898	-2.253642
Be	0.000000	0.000000	-1.726676
F	0.391089	-1.461181	-2.253644
F	1.069876	1.069284	-2.253642

# Dank

Mein Dank gilt,

Herrn Riede, Herrn Prof. Dr. N. W. Mitzel, Herrn Dr. E. Herdtweck, Frau Dr. A. Schier, Herrn Dr. W. Scherer, Herrn P. Sirsch und Herrn S. Nogai für die sorgfältige Präparation der Kristalle und die Aufnahme der röntgenographischen Datensätze,

Herrn P. Sirsch für die Lösung und Verfeinerung einer Kristallstruktur,

Frau Dr. A. Bayler und Herrn Dr. F. Riedmiller für die Aufnahme zahlloser NMR-Spektren,

Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn M. Barth, Frau S. Emmer, Frau U. Zimmerer, Frau S. Kolb und Herrn T. Tafelmaier für die rasche und zuverlässige Durchführung der Elementaranalysen,

Herrn A. Zerrath, Herrn T. Kotre, Herrn B. Djordjevic, Herrn C. Winter, Frau S. Stanizek und Herrn W. Kleist für ihre Mitarbeit im Rahmen des Anorganisch-chemischen Fortgeschrittenen-

praktikums,

Frau H. Froh und Frau M. Donaubauer für ihre Liebenswürdigkeit und die stete Unterstützung in administrativen Angelegenheiten,

Herrn Prof. Dr. N. Mitzel, Herrn S. Nogai, Herrn Dr. G. Wegner und Herrn Dr. C. Lustig für die zahlreichen interessanten und gewinnbringenden fachlichen Diskussionen,

Herrn Prof. Dr. P. Pyykkö, Herrn Dr. D. Sundholm, Herrn Dr. N. Runeberg, Herrn Dr. M. Straka, Herrn Dr. J. Vaara, Herrn J. Jusélius und Herrn M. P. Johansson für ihre Gastfreundschaft an der Universität Helsinki und die fruchtbare Zusammenarbeit,

sowie meinen Laborkollegen Dr. A. Bayler, Dr. M. Söldner, Dr. M. Schmidt, Dr. Y. Bing-Ciao, Dr. F. Riedmiller, Dr. M. Preisenberger, Dr. J. Wilton-Ely, Herrn O. Minge und Herrn D. Schneider für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt Angela Bayler, Udo Losehand, Gerald Wegner, Frank Riedmiller, Armin Hamel, Christian Lustig, Oliver Minge, Max Preisenberger, Peter Sirsch, Stephan Reiter und Bratislav Djordjevic für ihre Freundschaft sowie allen übrigen nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre kollegiale Zusammenarbeit und stete Hilfsbereitschaft.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. P. Wilkins, E. L. Wittbecker, *USP* **1953**.
- [2] R. W. Kluiber, J. W. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5777.
- [3] R. W. Kluiber, J. W. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 233.
- [4] A. Seidel, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Suppl. A1*, Berlin: Springer, **1986**.
- [5] D. N. Skilleter, *Chem. Ber.* **1990**, 26, 26.
- [6] G. Petzow, H. Zorn, *Chem. Ztg.* **1974**, 98, 236.
- [7] H. Schmidbaur, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Part 1, A1*, Berlin: Springer, **1986**.
- [8] V. Rich, *New Scientist* **1990**, 1743, 15.
- [9] V. Rich, *New Scientist* **1990**, 1737, 19.
- [10] D. A. Everest, *The Chemistry of Beryllium*, Amsterdam: Elsevier, **1964**.
- [11] P. G. Greenfield, *Engineering Applications of Beryllium*, London: Mills and Boom Ltd., **1971**.

- [12] O. Kumberger, H. Schmidbaur, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, 310.
- [13] R. W. Parkes, *Occupational Lung Disorders*, London: Butterworth, **1982**.
- [14] *Cambridge Structure Database* **April 2001**, version 5.21.
- [15] M. A. Schmidt, *Die Chemie des Berylliums in wässriger Lösung*, München: Hieronymus, **1998**.
- [16] S. Aleonard, M.-F. Gorius, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. 2* **1989**, 309, 683.
- [17] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Weinheim: VCH, **1985**.
- [18] J. Charalambous, R. G. Copperthwaite, J. W. Jeffs, D. E. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, 14, 53.
- [19] G. J. Brendel, E. M. Marlett, L. M. Niebylski, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3589.
- [20] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Weinheim: VCH, **1990**.
- [21] D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 820.
- [22] R. A. Anderson, G. E. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1244.
- [23] R. A. Anderson, G. E. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2153.
- [24] P. A. Barrett, C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1719.
- [25] H. Schmidbaur, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 223.
- [26] A. Mederos, S. Domínguez, E. China, F. Brito, F. Cecconi, *J. Coord. Chem.* **2001**, 53, 191.
- [27] I. G. Dance, H. C. Freeman, *Acta Cryst.* **1969**, B 25, 304.



- [28] V. Dijakovic, A. Edenharter, W. Nowacki, B. Ribar, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem* **1976**, *114*, 314.
- [29] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45 b*, 931.
- [30] H. Kakihana, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 985.
- [31] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. M. A. Orlandini, A. Mederos, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 146.
- [32] S. Ishiguro, M. Maeda, S. Ono, H. Kakihana, *Denki Kagaku* **1978**, *46*, 553.
- [33] E. Chinea, S. Domínguez, A. Mederos, F. Brito, A. Sanchez, A. Ienco, A. Vacca, *Main Gruop Met. Chem.* **1997**, *20*, 9.
- [34] J. Bruno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2431.
- [35] J. W. Akitt, R. H. Duncan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989**, *76*, 2212.
- [36] M. M. H. Kakihana, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1970**, *43*, 109.
- [37] R. E. Mesmer, C. F. Baes, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1951.
- [38] F. Bertin, G. Thomas, J. C. Merlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2393.
- [39] B. Carell, A. Olin, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 2357.
- [40] B. Carell, A. Olin, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1875.
- [41] G. Mattlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4835.
- [42] M. Pryz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *231*, 238.
- [43] M. Pryz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *197*, 103.

- [44] M. Pryz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, 180, 355.
- [45] N. V. Sidgwick, N. B. Lewis, *J. Chem. Soc.* **1950**, 261, 94.
- [46] R. Fricke, H. Humme, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 178, 400.
- [47] L. Havestad, R. Fricke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 188, 375.
- [48] A. Seitz, U. Rosler, K. Schubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 261, 94.
- [49] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford: Oxford University Press, **1975**.
- [50] I. I. Vol'nov, *Peroxides, Superoxides and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals*, Volume 3, New York: Plenum Press, **1966**.
- [51] I. A. Kazarnovskii, *Zh. Fiz.-Khim.* **1940**, 14, 326.
- [52] K. V. Astakhov, A. G. Getsov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1951**, 81, 43.
- [53] T. V. Rode, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1953**, 90, 1075.
- [54] H. Föppl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 291, 12.
- [55] I. A. Kazarnovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1949**, 64, 69.
- [56] S. M. Gussein-Zade, *Azerb. Khim. Zh.* **1959**, 2, 126.
- [57] S. Z. Makarov, V. N. Chamova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1951**, 212.
- [58] W. D. Johnston, R. R. Heikes, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 582.
- [59] W. D. Johnston, R. R. Heikes, *J. Chem. Phys.* **1958**, 7, 1.

- [60] W. D. Johnston, R. R. Heikes, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3255.
- [61] R. R. Heikes, W. D. Johnston, *U. S. Patent 2921973* .
- [62] W. D. Johnston, R. C. Miller, R. Maselsky, *J. Phys. Chem.* **1959**, 77, 6032.
- [63] S. Z. Makarov, I. I. Vol'nov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1955**, 17, 256.
- [64] N. G. Vannerberg, *Arkiv Kemi* **1959**, 14, 100.
- [65] L. Brewer, *Chem. Rev.* **1953**, 52, 6.
- [66] I. I. Vol'nov, E. I. Latysheva, *Zh. Prikl. Khim.* **1958**, 31, 1597.
- [67] W. P. Griffith, A. C. Skapski, A. P. West, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 1249.
- [68] H. Menzel, *Z. Anorg. Chem.* **1927**, 167, 193.
- [69] J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6154.
- [70] P. J. Antikainen, *Acta Chem. Scand.* **1956**, 10, 756.
- [71] T. M. Connor, R. E. Richards, *J. Chem. Soc.* **1958**, 289.
- [72] P. J. Bray, J. O. Edwards, J. G. O'Keefe, V. Ross, I. Tatsuzaki, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 435.
- [73] A. Hansson, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 934.
- [74] A. Yankovskii, *Khim. i Khim. Tekhnol.* **1956**, 10, 134.
- [75] P. J. Bray, J. O. Edwards, J. G. O'Keefe, *Khim. i Khim. Tekhnol.* **1956**, 10, 146.
- [76] F. Wulsch, *Tappi* **1959**, 49, 313.

- [77] S. Z. Makarov, L. V. Ladeinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1957**, 139.
- [78] M. Pušelj, B. Zvonimir, J. Morvaj, *Croatica Chim. Acta* **1985**, 58, 283.
- [79] D. E. Wilcox, J. A. Bromley, *Ind. Eng. Chem.* **1963**, 55, 26.
- [80] J. T. Kirk, D. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 10, New York: The Interscience Encyclopedia, **1953**.
- [81] R. S. Shelton, *U. S. Patent 2436673* .
- [82] L. Harbisson, *U. S. Patent 2582829* .
- [83] E. L. Warrick, *U. S. Patent 2718512; West German Patent 937256* .
- [84] H. Hock, H. Knopf, E. Ernst, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 541.
- [85] M. H. Abraham, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4130.
- [86] M. H. Abraham, *Chem. Ind.* **1959**, 25, 750.
- [87] C. S. Marvel, M. M. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 619.
- [88] A. Tulinski, C. R. Worthington, E. Pignataro, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 623.
- [89] G. W. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1817.
- [90] H. Funk, F. Römer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 239, 288.
- [91] A. I. Grigorev, V. A. Sipachev, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 16, 269.
- [92] L. O. Atovmyan, O. N. Krasochka, V. A. Sipachev, A. I. Grigorev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, 225, 99.

- [93] P. Granger, *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Volume 2, New York: Academic Press, **1983**.
- [94] D. F. Gaines, *J. Magn. Reson.* **1981**, *44*, 2153.
- [95] D. Sundholm, J. Olsen, *Chem. Phys. Letters* **1991**, *177*, 91.
- [96] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4688.
- [97] J. L. Atwood, S. G. Bott, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, *J Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 692.
- [98] J. J. Delpuech, A. Péguay, P. Rubini, J. Steinmetz, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 133.
- [99] H. H. Karsch, M. Reisky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 905.
- [100] F. W. Wehrli, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 193.
- [101] F. W. Wehrli, *J. Magn. Reson.* **1976**, *23*, 181.
- [102] V. Goldschmidt, *Skr. Nor. Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl.* **1926**, *8*, 7.
- [103] N. A. Bell, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1972**, 255.
- [104] R. A. Gilbert, A. B. Garrett, *J. Amer. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3302.
- [105] W. R. Grimes, *Nucl. News (Hinsdale, Ill.)* **1964**, *7*, 3.
- [106] A. V. Novoselova, Y. P. Simanov, *Uch. Zap. Mosk. Gos. Univ.* **1955**, *174*, 7.
- [107] A. V. Novoselova, Y. P. Simanov, E. I. Yarembash, *Zh. Fiz. Khim.* **1952**, *26*, 1244.
- [108] R. Fricke, L. Z. Havestadt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *152*, 357.

- [109] J. Köhler, J.-H. Chang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 179.
- [110] D. M. Roy, R. Roy, E. F. Osborn, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1950**, 33, 85.
- [111] W. Z. Jahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 276, 113.
- [112] P. J. Vicat, D. T. Qui, S. Aléonard, *Acta Cryst.* **1976**, B 32, 1356.
- [113] P. Y. L. Fur, *Acta Cryst.* **1972**, B 28, 1159.
- [114] P. Y. L. Fur, S. Aléonard, *Acta Cryst.* **1972**, B 28, 2115.
- [115] R. E. Mesmer, C. F. Baes, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 618.
- [116] M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53 b, 1295.
- [117] R. Haas, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 2253.
- [118] A. J. Komarovski, *J. Russ. Ges. [Chem.]* **1913**, 45, 608.
- [119] T. R. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1687.
- [120] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl.*, Berlin: W. de Gruyter, **1995**.
- [121] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, **1988**.
- [122] T. Parkman, *Am. J. Sci.* **1862**, 34, 326.
- [123] M. Hartmann, *persönliche Mitteilung* **1999**.

- [124] M. W. J. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, J. R. J. Frurio, R. A. McDonald, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14 Suppl. 1*, 386.
- [125] J. M. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1298.
- [126] G. A. Khachkuruzov, I. N. Przhivalskii, *Opt. Spektrosk.* **1974**, *36*, 172.
- [127] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165.
- [128] R. D. Suenram, F. J. Lovas, H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *116*, 406.
- [129] P. N. Ghosh, C. E. Blom, A. Bauder, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *89*, 159.
- [130] G. A. Khachkuruzov, I. N. Przhivalskii, *Opt. Spektrosk.* **1974**, *36*, 299.
- [131] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, New York: McGraw-Hill Publishing Company, **1989**.
- [132] T. Moeller, A. J. Cohen, E. Marvell, *Inorg. Synth.* **1950**, *3*, 9.
- [133] C. K. Johnson, *Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory* **1976**, *Oak Ridge TN*.
- [134] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.
- [135] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Letters* **1996**, *260*, 455.
- [136] Y. S. Nekrasov, S. Y. Sil'vestrova, A. I. Grigor'ev, L. N. Reshetova, V. A. Sipachev, *Org. Mass Spectr.* **1978**, *13*, 491.
- [137] E. A. Rykova, N. M. Klimenko, A. I. Grigor'ev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1995**, *40*, 1625.
- [138] I. Murata, *Topics in Nonbenzeneoid Aromatic Chemistry*, New York: J. Wiley & Sons, **1973**.

- [139] J. Jusélius, D. Sundholm, C. K. Johnson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3429.
- [140] J. Jusélius, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2145.
- [141] J. Jusélius, D. Sundholm, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5233.
- [142] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Stuttgart: S. Hirzel Verlag, **1988**.
- [143] Z. Ottwinski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307.
- [144] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97* **1998**, *University of Göttingen*.
- [145] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.
- [146] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97* **1998**, *University of Göttingen*.
- [147] A. J. C. Wilson, editor, *International Tables for Crystallography*, Volume C, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**.
- [148] A. L. Spek, *PLATON* **1999**, *Utrecht University*.
- [149] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,



- C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *GAUSSIAN 98, Rev. A.6*, Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., **1998**.
- [150] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [151] C. Lee, W. Yang, *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- [152] N. Rösch, S. B. Trickey, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 8940.
- [153] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [154] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1998**, *294*, 143.
- [155] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [156] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chimica Acta* **1973**, *28*, 213.
- [157] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [158] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- [159] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [160] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.