Zur Kenntnis von $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Ein durch starke Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiertes anorganisches Derivat der Acetylendicarbonsäure

On $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – An Inorganic Derivative of Acetylenedicarboxylic
Acid Stabilized by Strong Hydrogen Bonding

Christian Robl* und Stephanie Hentschel

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 1499–1502 (1990); eingegangen am 3. Mai 1990

Beryllium Acetylenedicarboxylate, X-Ray Structure, Thermal Analysis, Hydrogen Bonding

Colorless orthorhombic single crystals of $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were grown in aqueous silica gel. Space group Cmcm , $a = 1004.7(1)$, $b = 675.0(1)$, $c = 1262.4(2)$ pm, $R_g = 0.0264$. The crystal structure consists of $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ tetrahedra and planar $[\text{C}_2(\text{COO})_2]^{2-}$ anions linked together by strong asymmetric hydrogen bonds. A layer-like arrangement extending parallel (010) made up by $[\text{C}_2(\text{COO})_2]^{2-}$ anions and hydrogen bound water molecules of the $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ tetrahedra is the primary structural feature of $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. These layers are stacked and interlinked by coordinative bonds between Be^{2+} and H_2O to yield a rigid three-dimensional framework. Thermal decomposition commences with endothermic loss of water of crystallisation at 160°C followed by several steps of exothermic degradation yielding finally a soot-like amorphous residue.

Einleitung

Unter polyfunktionellen Liganden, die zum Aufbau polymerer Koordinationsverbindungen herangezogen werden, verdienen besonders solche Aufmerksamkeit, die durch ihre Geometrie starke orientierende Einflüsse ausüben und dadurch strukturbestimmend wirken können. Anionen von Benzolcarbonsäuren, die die Ausbildung von Schichtstrukturen begünstigen, wurden bereits ausführlich in dieser Hinsicht untersucht [1–4]. Das Dianion der Acetylendicarbonsäure bietet sich nicht nur als stäbchenförmiges Bauelement an, sondern ermöglicht durch seine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung den Einbau innerkristalliner chemischer Aktivität. Bei geeigneten Kristallstrukturen könnten reaktive Gastmoleküle in den Kristall durch topotaktische Intercalationsreaktionen eingelagert und mit den Komponenten der Wirtsstruktur zur Reaktion gebracht werden. Handelt es sich dabei um ungesättigte Verbindungen, ist durch den templatartigen Einfluß der Wirtsstruktur mit der Bildung neuartiger, hochgeordneter Polymere mit interessanten Eigenschaften zu rech-

nen. Allerdings sind die meisten der bisher charakterisierten, anorganischen Derivate der Acetylendicarbonsäure als sehr unbeständige Verbindungen beschrieben worden [5–8]. Daher muß zunächst geklärt werden, unter welchen Umständen ausreichend stabile Acetylendicarboxylate auftreten und welche strukturbestimmenden Einflüsse durch das $[\text{C}_2(\text{COO})_2]^{2-}$ -Anion ausgeübt werden.

Im folgenden berichten wir über die Darstellung und die Eigenschaften des $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Experimentelles

Einkristalle von $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in wäßrigem Kieselgel nach folgendem Verfahren gezüchtet. 50 ml einer 0,5 M wäßrigen Acetylendicarbonsäurelösung wurden mit 10 ml 2 N HNO_3 und 60 ml Wasser versetzt. Dieses Gemisch wurde mit 2 M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ -Lösung langsam auf pH 6 eingestellt und gleichmäßig auf Reagenzgläser verteilt. Nach dem Gelieren wurde mit jeweils 2 ml 1 M $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung überschichtet. Im Verlauf von 10 Tagen bildeten sich bis zu 10 mm lange, farblose Säulen mit einem maximalen Querschnitt von etwa 2×2 mm.

Analyse

Ber.	C 24,87	H 4,18,
Gef.	C 24,73	H 4,24.

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. Christian Robl.

Die differenzthermoanalytische Untersuchung zeigte einen sehr stark endothermen Vorgang im Bereich zwischen 160 und 210 °C, der mit der Abgabe von stark gebundenem Kristallwasser erklärt werden kann. Daran anschließend erfolgte eine exotherme Zersetzungsreaktion, die sich in mehreren Stufen von unterschiedlich starker Wärmetönung bis mindestens 500 °C erstreckte. Der schwarze Rückstand war röntgenamorph und bestand offenbar zum größten Teil aus rußartigen Zersetzungsprodukten.

Beugungssymmetrie und Reflexionsbedingungen sprachen für die orthorhombischen Raumgruppen Cmc₂ bzw. Cmc₂₁. Die Strukturbestimmung bestätigte die zentrosymmetrische Raumgruppe. Mit einem Siemens R 3m/V-Vierkreisdiffraktometer wurden in zwei Oktanten des reziproken Raumes in ω -2 θ -Abtastung Beugungsintensitäten bis zu $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$ gemessen (MoK α , Graphitmonochromator). Die Meßgeschwindigkeit war im Bereich 1,54–14,65°/min variabel. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden (SHELXTL-Plus). Die Positionen der H-Atome wurden durch Differenzfouriersynthesen ermittelt und mit isotropen Temperaturfaktoren in die letzten Verfeinerungszyklen aufgenommen. Extinktionseffekte wurden empirisch korrigiert. Kristallographische Daten sind in Tab. I zusammengefaßt, die Atomparameter können der Tab. II entnommen werden*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter An-

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($U_{\text{äq}}$ definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors).

Atom	x	y	z	$U/U_{\text{äq}}$
Be	5000	1747(6)	7500	24(1)
Ow(1)	3634(2)	2976(3)	7500	38(1)
Ow(2)	5000	485(3)	6419(1)	36(1)
O(1)	2623(1)	663(2)	4192(1)	27(1)
C(1)	2059(2)	0	5000	21(1)
C(2)	591(2)	0	5000	27(1)
H(1)	3278(20)	3476(29)	6919(12)	61(6)
H(2)	5695(21)	19(30)	6181(14)	73(7)

Ergebnisse und Diskussion

Be^{2+} besetzt die spezielle Lage 4c (Punktgruppensymmetrie m2m) der Raumgruppe Cmc₂. Das Koordinationspolyeder ist ein wenig verzerrtes, aus vier Wassermolekülen ($2 \times \text{O}(\text{w}1)$ und $2 \times \text{O}(\text{w}2)$) gebildetes Tetraeder (Abb. 1). Die beiden unabhängigen Be–H₂O-Abstände unterscheiden sich kaum voneinander und liegen an der unteren Grenze des in der Literatur für vierfach durch Sauerstoffatome koordinierte Berylliumatome angegebenen Bereiches von 160–169 pm [9] (Tab. III). Dementsprechend errechnet sich nach der Metho-

gabe der Hinterlegungsnummer CSD 54731, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristallographische Daten für $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmc ₂ (Nr. 63)
Gitterkonstanten	$a = 1004,7(1) \text{ pm}$ $b = 675,0(1) \text{ pm}$ $c = 1262,4(2) \text{ pm}$ $V = 856,1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Elementarzellvolumen	193,2 g/mol
Molekulargewicht	$\rho_{\text{r0}} = 1,50 \text{ g/cm}^3$
Dichte	$Z = 4$
Formeleinheiten in der Elementarzelle	$\mu = 1,4 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha)$
Absorptionskoeffizient	400
F(000)	571 (aus 1243)
symmetrieunabhängige Reflexe	529
davon $ F > 3\sigma_{ F }$	0,0081
R_{int}	45
Anzahl der verfeinerten Parameter	LP- und empirische Extinktionskorrektur
Korrekturen	$R = 0,0401$ $R_w = 0,0307$ $R_g = 0,0264$
R-Werte	$w = 1/\sigma^2$
Gewichtung	$+0,28/-0,21 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$
Extrema der letzten Differenzfouriersynthese

Abb. 1. Das $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ -Tetraeder aus [010] betrachtet. (Thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet; willkürlicher Zeichenradius für H.)

de von Brown [10] eine Gesamtbindungsordnung, die merklich über dem zu erwartenden Wert von 2,0 liegt. Dies kann als Auswirkung erheblich negativ polarisierter Sauerstoffatome infolge starker Wasserstoffbrückenbindungen zu den Carboxylatgruppen des $[\text{C}_2(\text{COO})_2]^{2-}$ -Ions erklärt werden, was ebenfalls in den kurzen $\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ -Abständen von 262,6 und 264,6 pm zum Ausdruck kommt (Tab. IV).

In dem kürzlich beschriebenen Berylliumquadrat-Trihydrat liegen ähnliche Verhältnisse und gleichfalls sehr kurze $\text{Be}-\text{H}_2\text{O}$ -Distanzen vor (159,7–162,5 pm) [11]. Auch in dieser Verbindung

Tab. IV. Wasser und H-Brücken (Abstände in pm, Winkel in Grad).

$\text{H}(1)-\text{O}(\text{w}1)$	88(2)	$\text{H}(1)-\text{O}(\text{w}1)-\text{H}(1)'$	112(2)
$\text{H}(1)-\text{O}(1)$	177(2)	$\text{O}(\text{w}1)-\text{H}(1)-\text{O}(1)$	173(2)
$\text{O}(\text{w}1)-\text{O}(1)$	264,6(2)		
$\text{H}(2)-\text{O}(\text{w}2)$	82(2)	$\text{H}(2)-\text{O}(\text{w}2)-\text{H}(2)'$	116(2)
$\text{H}(2)-\text{O}(1)$	181(2)	$\text{O}(\text{w}2)-\text{H}(2)-\text{O}(1)$	169(2)
$\text{O}(\text{w}2)-\text{O}(1)$	262,6(1)		

treten starke H-Brücken zu den Sauerstoffatomen des Dianions auf ($\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ 260,0–268,5 pm). Parallelen zeigen sich auch in der Struktur des Minerals Mellit („Honigstein“, $\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), das als anorganisches Derivat der Mellitsäure (Benzolhexacarbonsäure) in Kohleflözen auftritt [12]. Das wesentliche Strukturmerkmal sind $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Oktaeder, die über starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit den Mellitsäureanionen verbunden sind [13, 14]. Eine kürzlich ausgeführte Tieftemperaturneutronenbeugungsuntersuchung an einkristallinem $\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ergab $\text{O}-\text{O}$ -Abstände in den H-Brücken von 257,6–272,4 pm [14].

Das $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ -Tetraeder kann in sehr guter Näherung als starre Gruppe betrachtet werden. Es liegt ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den in einer entsprechenden TLS-Analyse [15] berechneten U_{ij} -Werten von Be, $\text{O}(\text{w}1)$ und $\text{O}(\text{w}2)$ vor ($R_g = 0,0158$). Der L-Tensor spricht für eine Librationsbewegung um eine durch Be und parallel [101] verlaufende Achse. Die Werte der $\text{Be}-\text{O}(\text{w})$ -Bindungslängen sind demzufolge um ca. 1 pm zu erhöhen. Im Translationstensor ist das t_{22} -Element etwa doppelt so groß wie t_{11} bzw. t_{33} . Hierin kommt eine erhöhte Beweglichkeit senkrecht (010) mit einer Amplitude von 19 pm zum Ausdruck.

Über die Wassermoleküle der $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ -Tetraeder werden die $[\text{C}_2(\text{COO})_2]^{2-}$ -Anionen zu dem in Abb. 2 gezeigten, parallel (010) liegenden Schichtverband vernetzt, welcher als primäres Strukturmerkmal von $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ angesehen werden kann. Die O-Atome des Dianions wirken dabei in je zwei asymmetrischen Wasserstoffbrückenbindungen von annähernd gleicher Stärke (Tab. IV) als Protonenakzeptoren. Im Kristall sind diese Schichten gegeneinander versetzt gesta-

Tab. III. Die Koordination des Be^{2+} (Abstände in pm, Winkel in Grad, w = $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Atom).

Abstände		Bindungsordnung
$\text{Be}-\text{O}(\text{w}1)$	160,4(3) 2×	0,541
$\text{Be}-\text{O}(\text{w}2)$	160,9(3) 2×	0,533
	$\Sigma = 2,148$	
Winkel		A–Be–B
A/B		
$\text{O}(\text{w}1)/\text{O}(\text{w}1)'$	117,69(27)	
$\text{O}(\text{w}1)/\text{O}(\text{w}2)$	105,90(5) 4×	
$\text{O}(\text{w}2)/\text{O}(\text{w}2)'$	116,05(26)

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $\text{Be}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Durch intermolekulare H-Brücken zu den Wassermolekülen der $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ -Tetraeder werden die $[\text{C}_2(\text{COO})_2]^{2-}$ -Ionen zu Schichten verbunden. Koordinative Bindungen zwischen Be^{2+} und den Wassermolekülen vernetzen benachbarte Schichten zu einem dreidimensional unendlichen Verband.

Tab. V. Das Acetylendicarbonsäure-Dianion (Abstände in pm, Winkel in Grad).

$\text{C}(1) - \text{O}(1)$	125,0(2)
$\text{C}(1) - \text{C}(2)$	147,5(2)
$\text{C}(2) - \text{C}(2)'$	118,8(3)
$\text{O}(1) - \text{C}(1) - \text{O}(1)'$	126,08(18)
$\text{O}(1) - \text{C}(1) - \text{C}(2)$	116,96(10)
$\text{C}(1) - \text{C}(2) - \text{C}(2)'$	180,0

pelt. Über die koordinativen Bindungen zwischen Be^{2+} und H_2O werden die Schichten zu einem stabilen, dreidimensionalen Gerüst verknüpft.

Das $[\text{C}_2(\text{COO})_2]^{2-}$ -Ion ist planar mit der Punktsymmetrie mmm und übt einen deutlich er-

kennbaren, orientierenden Einfluß aus (Bindungsabstände und -winkel s. Tab. V). Seine Atome befinden sich in einer Ebene, die um $23,7^\circ$ gegen (010) geneigt ist. Die C–C-Verbindungsline liegt parallel [100]. Auch im Acetylendicarbonsäure-Dihydrat sind die $\text{C}_2(\text{COOH})_2$ -Moleküle planar [16]. In $((\text{CH}_3)_3\text{Sn})_2[\text{C}_2(\text{COO})_2]$ [17] liegt zwischen den Carboxylatgruppen ein kleiner Diederwinkel von *ca.* 10° vor. Größere Diederwinkel wurden in verschiedenen anderen Acetylendicarboxylaten beobachtet. In $\text{Li}[\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ beträgt dieser Winkel z. B. 62° [18], in

$\text{Mn}[\text{C}_2(\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mißt er 79° [19] und in $\beta\text{-Rb}[\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}]$ wurden 61° festgestellt [20]. Die C–C- und C $\equiv$ C-Bindungslängen (147,5 und 118,8 pm) stimmen mit den an sauren Alkalisalzen der Acetylendicarbonsäure ermittelten Werten überein [20, 21].

Das $[\text{C}_2(\text{COO})_2]^{2-}$ -Ion zeigt signifikantes Librationsverhalten bezüglich der C–C-Verbindungsline mit einer Amplitude von etwa $8,5^\circ$, wonach die C(1)–O(1)-Bindungslänge um +1,1 pm zu korrigieren ist. Im Translationstensor ist wie beim $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ -Tetraeder das t_{22} -Element etwa doppelt so groß wie t_{11} bzw. t_{33} und manifestiert trotz der dreidimensional unendlichen Verknüpfung zwischen den $[\text{C}_2(\text{COO})_2]^{2-}$ -Anionen und den $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ -Kationen eine bevorzugte Beweglichkeit in [010]-Richtung mit einer Translationsamplitude von 20 pm.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] C. Robl, Z. Naturforsch. **43b**, 993 (1988).
- [2] C. Robl, Z. Anorg. Allg. Chem. **566**, 144 (1988).
- [3] C. Robl, Z. Anorg. Allg. Chem. **554**, 79 (1987).
- [4] C. Robl, Z. Anorg. Allg. Chem. **561**, 57 (1988).
- [5] E. Bandrowski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 838 (1877).
- [6] E. Bandrowski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 2340 (1880).
- [7] W. Lossen, Liebigs Ann. Chem. **272**, 127 (1893).
- [8] W. Lossen, Liebigs Ann. Chem. **272**, 139 (1893).
- [9] International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1985).
- [10] I. D. Brown und K. K. Wu, Acta Crystallogr. **B32**, 1957 (1976).
- [11] C. Robl und D. Kinkeldey, Z. Naturforsch. **45b**, 931 (1990).
- [12] Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1978).
- [13] C. Giacobazzo, S. Menchetti und F. Scordari, Acta Crystallogr. **B29**, 26 (1973).
- [14] C. Robl und W. F. Kuhs, J. Solid State Chem., in Vorbereitung.
- [15] V. Schomaker und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. **B24**, 63 (1968).
- [16] J. D. Dunitz und J. M. Robertson, J. Chem. Soc. **1947**, 148.
- [17] A. Glowacki, F. Huber und H. Preut, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **107**, 278 (1988).
- [18] R. Mattes und G. Plescher, Acta Crystallogr. **B37**, 697 (1981).
- [19] C. Robl und S. Hentschel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [20] J. Blain, J. C. Speakman, L. A. Stamp, L. Golic und I. Leban, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1973**, 706.
- [21] I. Leban, L. Golic und J. C. Speakman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1973**, 703.