

Die η^6, η^1 -Koordination von Berylliumatomen im Graphit-Analogon BeB_2C_2 **

Kathrin Hofmann, Xavier Rocquefelte, Jean-François Halet, Carsten Bähzt und Barbara Albert*

Dr. Joseph Bauer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Koordination von Berylliumionen in homoleptischem Beryllacen, $[\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, ist über Jahrzehnte hinweg Gegenstand kontroverser Diskussionen und theoretischer wie experimenteller Untersuchungen gewesen. Erst kürzlich gelang die abschließende Klärung mit einer umfassenden Studie von Schurko et al.,^[1] die zweifelsfrei zeigte, dass in $[\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ das Metallatom η^5, η^1 -koordiniert vorliegt, wodurch für Be die Oktettregel erfüllt wird. Eine ganz ähnliche Anordnung finden wir jetzt für einen Festkörper, BeB_2C_2 , in dem Sechsringe der B/C-Schichten Berylliumatome η^6, η^1 -koordinieren.

BeB_2C_2 ist das erste Boridcarbid mit wie in Graphit gegeneinander verschobenen 6^3 -B/C-Schichten. Seine Struktur konnte zunächst nicht durch Beugungsmethoden ermittelt werden, sondern wurde durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) bestimmt – wobei eine Kombination von Theorie (DFT) und Experiment zur Feinkantenanalyse (ELNES = energy loss near edge structures) unabdingbar war – und dann durch Röntgenpulverdiffraktometrie verfeinert.

Dieses Berylliumdiboridcarbid ist eine von zwei Verbindungen, die im System Be–B–C beschrieben worden sind, und das bereits vor etwa vierzig Jahren.^[2] Doch obwohl die Substanz einkristallin zugänglich war (und ihr Beugungsdigramm in der Laue-Klasse $6/mmm$ indiziert wurde, $a = 1082 \text{ pm}$, $c = 618 \text{ pm}$), gelang bis heute eine Strukturlösung nicht. Hinweise aus EELS-Messungen,^[3] dass BeB_2C_2 isostrukturell zu LiBC sei, ließen sich auf Basis von hochauflösender Röntgenpulverdiffraktometrie nicht bestätigen. LiBC und auch MgB_2C_2 kristallisieren mit Schichtstrukturen, wobei die Bor- und Kohlenstoffatome kovalente, planare (analog dem hexagonalen Bornitrid) oder leicht gewellte Netze kondensierter Sechsringe bilden.^[4,5] Solche Strukturen sind, da topologisch eng verwandt mit der von MgB_2 ,^[6] interessant im Rahmen der Diskussion von Hochtemperatursupraleitern.^[7]

[*] Dr. K. Hofmann, Prof. Dr. B. Albert
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 18, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-166-029
E-Mail: albert@ac.chemie.tu-darmstadt.de

Dr. X. Rocquefelte,^[†] Prof. Dr. J.-F. Halet
Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226
CNRS-Université de Rennes 1 (Frankreich)
Dr. C. Bähzt
Hasylab/Desy (Deutschland) (jetzt am ESRF, Frankreich)

[†] Derzeitige Adresse: Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502,
CNRS-Université de Nantes (Frankreich)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung und Dr. K. Schmitt für Vorarbeiten.

Kürzlich konnten wir nachweisen,^[8] dass die moderne Methode der DFT-gestützten Berechnung von Strukturen der B_K -Ionisationskanten durch Vergleich mit experimentellen Kanten in EEL-Spektren die Unterscheidung mehrerer möglicher Strukturmodelle für MB_2C_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{La}$) erlaubt. Dies wurde durch unabhängige DFT-Rechnungen bestätigt.^[9] Die Feinkantenstruktur der B_K -Kante in Borden und Boridcarbiden ist bezüglich schwacher struktureller und elektronischer Einflüsse ausgesprochen variabel.^[10]

In der vorliegenden Arbeit wurde ein anderweitig nicht zugängliches, sinnvolles Strukturmodell für BeB_2C_2 durch Berechnung (Programm WIEN2k)^[11] der ELNES für unterschiedliche Atomanordnungen abgeleitet. Die Struktur wurde dann auf Basis des Röntgenpulverdiffraktogramms verfeinert und durch quantentheoretische Berechnungen bestätigt.

BeB_2C_2 wurde bei einer Temperatur von 1950°C in Form eines kristallinen Pulvers erhalten. Mit EELS wurde das Verhältnis Be/B/C zu 1:2:2 bestimmt. Die Beugungsbilder, sowohl aus der hochauflösenden Guinier-Diffraktometrie mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung (Flachpräparat, Transmission) als auch am Synchrotron gemessen (Hasylab, DESY, $\lambda = 113.96101 \text{ pm}$, Ge(111)-Doppelmonochromator, Ge(111)-Analysator, Kapillare, Debye-Scherrer-Geometrie), ermöglichen keine Strukturlösung.^[12] Zwar konnten die Diffraktogramme erstmals im orthorhombischen Kristallsystem auf Basis einer Elementarzelle ähnlich der des Magnesiumdiboridcarbids indiziert werden (Raumgruppe Nr. 64, Cmce , $a = 1083.7$, $b = 939.6$, $c = 613.6 \text{ pm}$, vgl. MgB_2C_2 : $a = 1092.2$, $b = 946.1$, $c = 745.9 \text{ pm}$), die Rietveld-Verfeinerung des analogen Strukturmodells jedoch resultierte in nicht sinnvollen Verzerrungen des B/C-Netzes, und die Differenz-Fourierkarten zeigten keine Atompositionen für die Berylliumionen.

Die gemessenen B_K -Ionisationskanten der Verbindungen LiBC, MgB_2C_2 und BeB_2C_2 sind einander sehr ähnlich (Abbildung 1). Berechnet man mittels DFT-Methoden die B_K -Feinkantenstrukturen für LiBC und MgB_2C_2 auf Basis der in der Literatur beschriebenen Strukturen und vergleicht sie jeweils mit den experimentellen ELNES, so ist die Übereinstimmung sehr überzeugend (Abbildung 2a,b). Hingegen lässt sich die experimentelle Kante von BeB_2C_2 nicht mittels der LiBC- oder MgB_2C_2 -analog berechneten B_K -ELNES korrekt simulieren (Abbildung 2c). Verschiebt man nun aber die B/C-Schichten gegeneinander, sodass das Gerüst Graphit-analog wird, so überrascht die hervorragende Übereinstimmung der auf Basis dieses Strukturmodells berechneten ELNES mit den experimentellen, und zwar sowohl für die B_K - als auch für die C_K -Ionisationskante (Abbildung 3a,b).

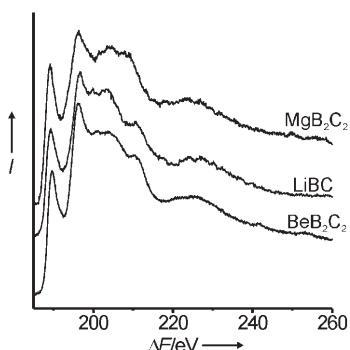


Abbildung 1. B_K -Ionisationskanten für BeB_2C_2 (unten), $LiBC$ (Mitte) und MgB_2C_2 (oben).

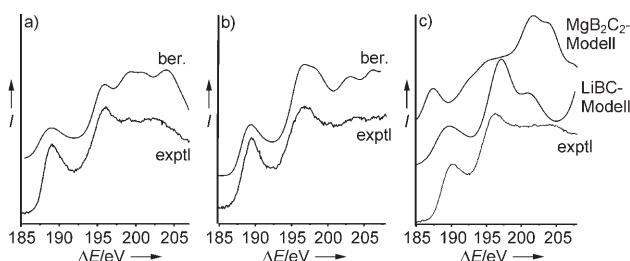


Abbildung 2. Experimentelle (unten) und berechnete (oben) B_K -ELNES für a) $LiBC$, b) MgB_2C_2 und c) BeB_2C_2 , berechnet auf Basis literaturbekannter Strukturmodelle.

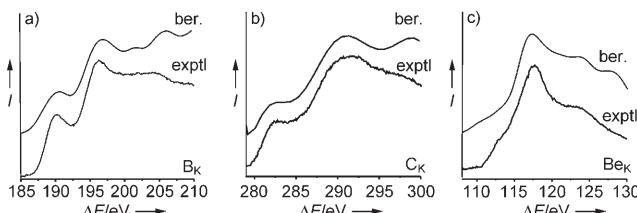


Abbildung 3. Experimentelle (unten) und berechnete (oben) a) B_K -, b) C_K - und c) Be_K -ELNES für BeB_2C_2 (neues Strukturmodell).

Ein Kohlenstoffatom der ersten Schicht befindet sich über bzw. unter dem Zentrum eines Sechsrings der zweiten Schicht, und die Struktur kann in der Raumgruppe $Pmmn$ ($a = 613.7$ pm, $b = 542.5$ pm, $c = 469.3$ pm) mit B und C auf jeweils einer vier- und zwei zweizähligen Lagen beschrieben werden. Dieses Strukturmodell (B/C) lässt sich durch Rietveld-Verfeinerung auf Basis der Synchrotrondaten verfeinern (Programm GSAS),^[12b] und die Analyse der Differenz-Fouierkarten zeigt dann Elektronendichte auf einer 4f-Lage, die sich durch Besetzung mit Berylliumatomen anpassen lässt. Das so vervollständigte Strukturmodell ermöglicht sogar die Berechnung der Be_K -Ionisationskante, die der experimentellen gleicht (Abbildung 3c). Alle Ortskoordinaten und jeweils ein gemeinsamer Auslenkungsparameter für Atome einer Sorte sind frei verfeinbar und führen zu einer guten Anpassung der experimentellen Beugungsdaten (Abbildung 4).^[13] Die B/C-Schichten sind planar, wie in Abbildung 5

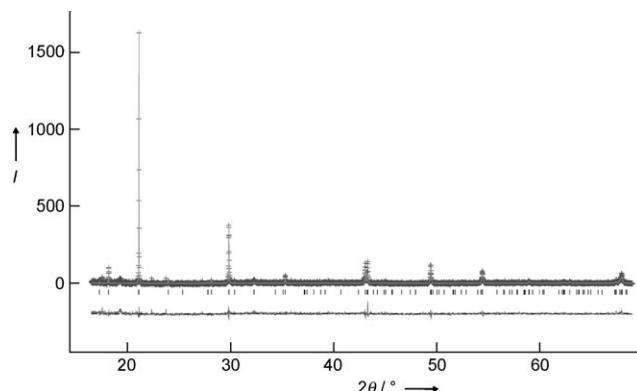


Abbildung 4. Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm für BeB_2C_2 , darunter Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die Positionen der Reflexe. I = Intensität.

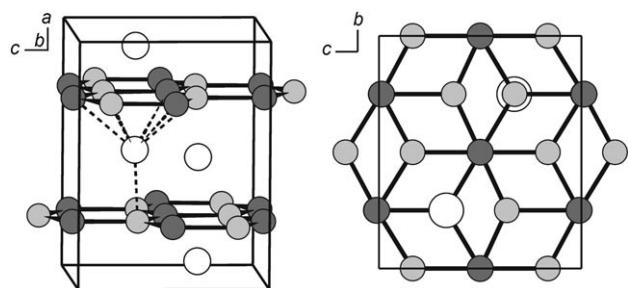


Abbildung 5. Projektion der Elementarzelle entlang der kristallographischen b- (links) und c-Achse (rechts). Be: weiß, B: dunkelgrau, C: hellgrau.

gezeigt. Die B-C-Abstände liegen zwischen 154.4(3) und 159.4(3) pm und sind damit vergleichbar den B-C-Abständen in anderen Verbindungen mit B/C-Schichten, z. B. CaB_2C_2 .^[14] Die Be-Ionen sind auf der einen Seite durch drei B- und drei C-Atome der einen Schicht η^6 -koordiniert, auf der anderen Seite gibt es eine koordinative Be-C-Bindung mit einem Abstand von 181.1(1) pm (Abbildung 5), der signifikant kleiner ist als die drei anderen Be-C-Abstände (196.3(2)–197.5(2) pm) und die drei Be-Be-Abstände (201.8(2)–206.8(2) pm). Diese η^1 -Koordination kann man als σ -Bindung bezeichnen, ähnlich der bindungstheoretischen Beschreibung von $[Be(\eta^1-C_5H_5)(\eta^6-C_5H_5)]$.^[15]

Vergleichende DFT-Rechnungen für die strukturoptimierten Modelle in $Pmmn$ (diese Arbeit) und in $Cmce$ (MgB_2C_2 -ähnlich) ergeben, wie oben erwähnt, eine Bevorzugung für $Pmmn$ (514 meV pro Formeleinheit).^[16] Tatsächlich weist die vollständige Strukturoptimierung ohne Symmetrievorgabe darauf hin, dass die Struktur mit der ursprünglichen $Cmce$ -Symmetrie stark zu einer stabileren Anordnung mit $P2_1/c$ -Symmetrie verzerrt. In der stabileren Anordnung ist die Konnektivität der Be-Atome reduziert und nähert sich derjenigen im $Pmmn$ -Modell an. Hingegen ändert sich die Struktur in $Pmmn$ bei der rechnerischen Strukturoptimierung kaum. Das zeigt unzweifelhaft, dass die η^6, η^1 -

Koordination in BeB_2C_2 deutlich gegenüber der η^6,η^6 -Koordination bevorzugt ist. Mit einer berechneten Bandlücke von ca. 1 eV kann erwartet werden, dass BeB_2C_2 ein elektrischer Halbleiter ist.

Die Zustandsdichten (DOS) von BeB_2C_2 werden in Abbildung 6 für beide Raumgruppen, $Pmmn$ und $Cmce$, verglichen. Die Stabilität der Struktur in $Pmmn$ hängt direkt mit

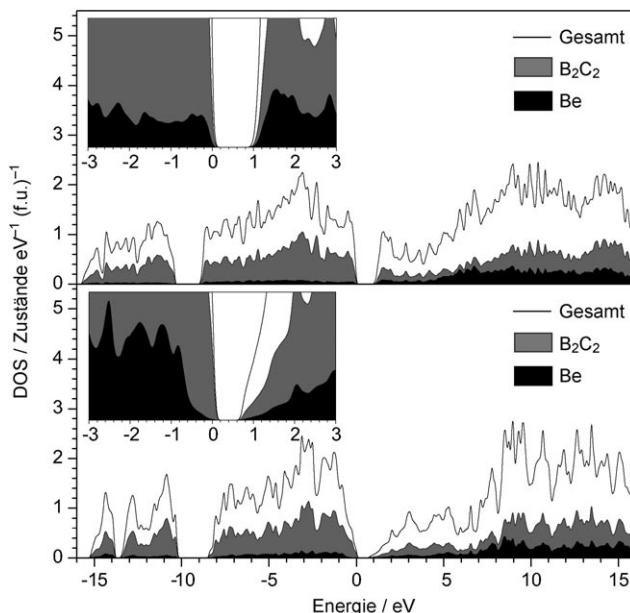


Abbildung 6. Gesamtzustandsdichte (Gesamt-DOS) und projizierte DOS für das $Cmce$ - (oben) und das $Pmmn$ -Modell (unten). Die Vergrößerung zeigt den Bereich nahe der Fermi-Energie. f.u. = Formeleinheit.

dem Charakter und der Zahl der Zustände am Fermi-Niveau (ε_F) zusammen. Die Analyse der projizierten DOS deutet darauf hin, dass der Beitrag von Beryllium an ε_F für die η^6,η^1 -Koordination schwächer ist als für einen symmetrischen η^6,η^6 -Sandwich. Anders gesagt: Nicht allein die Bandlücke erklärt die Stabilität des $Pmmn$ -Modells im Vergleich mit dem $Cmce$ -Modell. Beide Modelle führen zu einer Bandlücke an ε_F , was mit einer Beschreibung durch die „Zintl-Formel“ $[\text{Be}^{2+} \cdot (\text{B}_2\text{C}_2)^{2-}]$ konsistent ist. Zusätzliche Stabilisierung erfährt die Struktur in $Pmmn$ jedoch durch die bindende η^1 -Be-C-Wechselwirkung, die den kovalenten Charakter der Verbindung stärkt, und durch die vergleichsweise geringe sterische Abstoßung der gegeneinander verschobenen B/C-Schichten, analog Beryllocen.^[15] Stärkere kovalente Wechselwirkungen zwischen Be und den B/C-Schichten führen zu einer Erhöhung (Destabilisierung) bzw. Verringerung (Stabilisierung) der Energie einiger antibindender und bindender Zustände, woraus eine Verringerung der DOS an ε_F resultiert.

Somit ist erstmals eine Kristallstruktur durch die ungewöhnliche Kombination der Methoden „theoriegestützte ELNES“ und „hochauflösende Pulverdiffraktometrie“ bestimmt worden. Die Stabilität der so ermittelten Kristallstruktur wird durch Rechnungen bestätigt. Mit BeB_2C_2 wurde

die erste Verbindung im System Be–B–C strukturreichlich charakterisiert; ihre Struktur offenbart eine faszinierende Analogie zwischen der Molekül- und der Festkörperchemie von Berylliums.

Experimentelles

Vorsicht: Beryllium und berylliumhaltige Verbindungen sind hochgiftig und können für den Menschen krebserzeugend wirken. Die Handhabung solcher Substanzen sollte nur unter Berücksichtigung der notwendigen Sicherheitsmaßnahmen erfolgen.

Die Proben wurden aus den Elementen entsprechend der gewünschten Zusammensetzung $\text{Be}/\text{B}/\text{C}=1:2:2$ synthetisiert. Die Ausgangsmischungen wurden in einem Handschuhkasten unter Argon hergestellt, zu Presslingen verarbeitet und in einem BN-Innentiegel (innerhalb eines Graphit-Außentiegels) im Hochfrequenzofen 1 h auf 1950°C erhitzt.

Eingegangen am 30. Oktober 2007
Online veröffentlicht am 14. Februar 2008

Stichwörter: Beryllium · Boride · DFT-Rechnungen · ELNES (Feinkantennanalyse) · Pulverdiffraktometrie

- [1] a) I. Hung, C. L. B. Macdonald, R. W. Schurko, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5923–5935; b) die Kristallstruktur von $[\text{Be}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ bei -120°C wurde erstmals beschrieben von: C.-H. Wong, T.-Y. Lee, K.-J. Chao, S. Lee, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 1662–1665.
- [2] L. Ya. Markovskii, N. V. Vekshina, Yu. D. Kondrashev, I. M. Stronganova, *J. Appl. Chem.* **1966**, *39*, 10–16; *Zh. Prikl. Khim.* **1966**, *39*, 13–20.
- [3] L. A. J. Garvie, P. R. Buseck, P. Rez, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 347–355.
- [4] M. Wörle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1153–1159.
- [5] M. Wörle, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1994**, *216*, 75–83.
- [6] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, *410*, 63–64.
- [7] M. E. Jones, R. E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1434–1436.
- [8] K. Hofmann, B. Albert, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 896–898.
- [9] X. Rocquefelte, S.-E. Boulfelfel, M. Ben Yahia, J. Bauer, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7714–7717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7542–7545.
- [10] K. Hofmann, R. Gruehn, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2691–2696.
- [11] a) P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, L. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Technische Universität Wien, **2001**; b) C. Hébert-Souche, P.-H. Louf, P. Blaha, M. Nelhiebel, J. Luitz, P. Schattschneider, K. Schwarz, B. Jouffrey, *Ultramicroscopy* **2000**, *83*, 9–16.
- [12] a) K. Schmitt, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2000**; b) A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Programm GSAS, Los Alamos (USA), **1985**.
- [13] Strukturverfeinerung von BeB_2C_2 : Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: $Pmmn$ (Nr. 59), $a=613.425(5)$, $b=542.20(3)$, $c=469.28(3)$ pm, $\rho_{\text{per.}}=2.327 \text{ g cm}^{-3}$, $Z=4$, 104 Reflexe, 13 verfeinerte Orts- und Auslenkungsparameter, $R_{\text{wp}}=0.2726$, $R_{\text{p}}=0.2077$, $D_{\text{wd}}=1.427$, $\chi^2=1.491$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de),

unter der Hinterlegungsnummer CSD-418618 angefordert werden.

- [14] B. Albert, K. Schmitt, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6159–6163.
- [15] a) E. D. Jemmis, S. Alexandratos, P. von R. Schleyer, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5695–5700; b) O. Kwon, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10133–10138, zit. Lit.
- [16] Die Optimierung der Atompositionen und Gitterparameter wurde mit dem VASP-Code vorgenommen,^[17] unter Verwendung von PAW-Potentialen.^[18] Der WIEN2k-Code^[11] wurde für

die Berechnung der Energiedifferenzen zwischen optimierten Strukturen und für die Berechnung der DOS eingesetzt. In allen Berechnungen wurden PBE-generalisierte Gradientenapproximationen für die Austausch- und Korrelationsterme der Energie verwendet.^[19]

- [17] G. Kresse, J. Hafner, VASP-Programm, Version 4.6, Institut für Materialphysik, Universität Wien, **2000**.
- [18] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [19] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.