

Strukturisomerie von Dimethylantimontrichlorid

Kurt Dehnicke* und Hans Georg Nadler

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge, D-3550 Marburg/L.

Eingegangen am 28. Januar 1976

Die Schwingungsspektren (IR, Raman) von gelöstem und kristallisiertem Dimethylantimontrichlorid werden mitgeteilt und zugeordnet. Danach bildet die Verbindung in Lösung monomere Moleküle der trigonal-bipyramidalen Symmetrie C_{2v} , während im kristallinen Zustand über Chlorobrücken verknüpfte Dimere mit zueinander *trans*-ständigen Methylgruppen der Symmetrie D_{2h} vorliegen.

Structural Isomerism of Dimethylantimonytrichloride

The vibrational spectra (i. r., Raman) of both dissolved and crystalline dimethylantimonytrichloride are recorded and assigned. The compound is monomeric in solution with symmetry C_{2v} , it crystallizes as a dimeric, bridged by chlorine atoms and with methyl groups in *trans*-positions (symmetry D_{2h}).

Für die Struktur von Dimethylantimontrichlorid, einer thermisch empfindlichen, aus Dimethylantimonchlorid durch vorsichtige Chlorierung leicht zugänglichen Verbindung¹⁾, wird allgemein eine trigonal-bipyramidale Geometrie mit äquatorialen Methylgruppen angenommen²⁾, ohne daß hierfür schlüssige Beweise vorliegen. Die Messung des ¹²¹Sb-Mössbauer-Spektrums der Verbindung bei 4.2 K erbrachte positives Vorzeichen der relativ großen Quadrupolaufspaltung von 24.0 mm/s, die auf *trans*-ständige Methylgruppen schließen ließ³⁾. Dieser Befund ließ für den kristallinen Zustand eine Struktur vermuten, die von der des gelösten Dimethylantimontrichlorids abweicht. Zur Klärung dieser Verhältnisse haben wir die IR- und Raman-Spektren in Lösung und im polykristallinen Zustand gemessen.

1. Schwingungsspektrum des gelösten Dimethylantimontrichlorids

Tab. 1 enthält die Bandenmaxima von IR- und Raman-Spektrum des gelösten Dimethylantimontrichlorids mit den Polarisationsmessungen und den Zuordnungen. Um das gesamte Spektrum zu erhalten, mußten die Messungen in drei verschiedenen Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Chloroform, Benzol) registriert werden. Eine Beeinflussung der Lage und der Intensitäten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ist nicht zu beobachten.

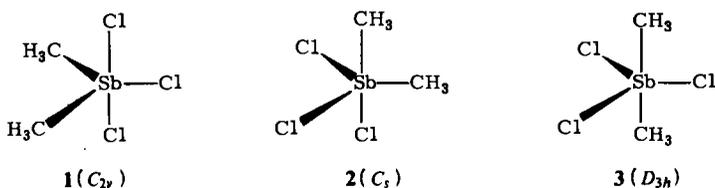
Von den für trigonal-bipyramidale Struktur in Betracht kommenden Möglichkeiten 1–3 läßt sich 3 wegen der zu geringen Anzahl der im Bereich der Gerüstschwingungen möglichen Banden sowie des für die Punktgruppe D_{3h} nach den Auswahlregeln notwen-

¹⁾ O. J. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 6, 259 (1966).

²⁾ Vgl. z. B. N. Nishii, Y. Matsumura und R. Okawara, J. Organomet. Chem. 30, 59 (1971).

³⁾ J. Pebler, K. Schmitt, H. G. Nadler und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. (im Druck).

digen, aber nicht beobachteten Alternativverbots einzelner Schwingungsrassen ausschließen. Wir beobachten neben zwei Sb–C-Valenzschwingungen drei Sb–Cl-Valenzschwingungen, die in beiden spektroskopischen Effekten koinzidieren. Damit kommen nur die Molekülstrukturen 1 und 2 in Betracht, die wegen des Fehlens von Schwingungsentartungen und wegen ihrer niedrigen Symmetrie eine größere Bandenzahl erfordern. Eine Entscheidung zugunsten von Struktur 1 läßt sich mit Hilfe der Polarisationsmessungen des Raman-Spektrums treffen. Bei Modell 1 gehören die beiden Sb–C-Valenzschwingungen des symmetrischen und des antisymmetrischen Typs verschiedenen Rassen (A_1 , B_1) an; sie müssen sich somit in ihren Depolarisationsgraden stark unterscheiden,



wobei Schwingungen der Rasse A_1 polarisiert, die der Rasse B_1 depolarisiert sind. Diese Erwartung trifft für die Banden bei 525 und 570 cm^{-1} zu (s. Tab. 1), womit zugleich ihre Zuordnung gesichert ist. Demgegenüber würde Modell 2 zwei Sb–C-Valenzschwingungen desselben Depolarisationsgrades erfordern, da beide Schwingungen symmetrisch zur Spiegelebene verlaufen und daher zur Rasse A' gehören, die teilweise polarisierte Raman-Linien erfordert. Ein entsprechendes Bild bietet die Region der Sb–Cl-Valenzschwingungen, bei denen für 1 zwei polarisierte Raman-Banden (A_1) und eine depolarisierte Linie (B_2), und für 2 zwei teilweise polarisierte (A') und eine depolarisierte Bande (A'') zu erwarten sind. Auch hier sprechen die Beobachtungen eindeutig für das Strukturmodell 1. Vermutlich als Folge des deutlichen σ -Donor-Effekts der Methylgruppen sind die

Tab. 1. Schwingungsspektrum des gelösten Dimethylantimontrichlorids (Symmetrie C_{2v})^{a)}

IR cm^{-1}	Int. ^{b)}	Raman cm^{-1}	Int.	Depolaris.- Grad	Zuordnung (Rasse)
		165	m	0.85	δSbCl_2
		220	ss, br	≈ 1	δSbC_2
280	Sch	280	m	0.12	$\nu\text{SbCl} (A_1)$
308	sst	302	s	0.10	$\nu_{as}\text{SbCl}_2 (B_2)$
378	st	380	sst	0.07	$\nu_s\text{SbCl}_2 (A_1)$
528	s	525	sst	0.09	$\nu_s\text{SbC}_2 (A_1)$
572	s	570	ss	0.88	$\nu_{as}\text{SbC}_2 (B_1)$
850	m				ρCH_3
865	m				ρCH_3
1218	s	1226	s	0.14	δCH_3
2930	s	2950	m	≈ 0	νCH_3

^{a)} Lösungsmittel siehe Text.

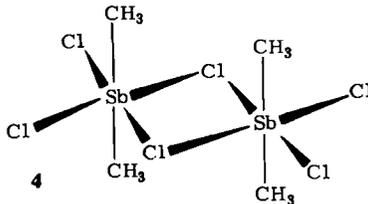
^{b)} sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter.

Sb–Cl-Valenzschwingungen gegenüber denen des Antimonpentachlorids⁴⁾ im Mittel um etwa 30 cm^{-1} langwellig, d. h. im Sinne einer Lockerung der Sb–Cl-Bindungen verschoben.

Die inneren Schwingungen der Methylgruppen sind für das vorliegende Problem ohne besondere Bedeutung; Erwähnung finden soll nur, daß die $\rho\text{-CH}_3$ -Schwingung im IR-Spektrum als Dublett ($850/865\text{ cm}^{-1}$) zu beobachten ist und als Gleich- und Gegentakttyp gedeutet werden kann. Im Raman-Effekt sind diese Schwingungen aus Intensitätsgründen wie häufig nicht zu beobachten.

2. Schwingungsspektrum des kristallisierten Dimethylantimontrichlorids

Tab. 2 enthält die gemessenen Bandenmaxima mit den Zuordnungsvorschlägen. Um möglichst vollständige Informationen über die für die Symmetriermittlung besonders aufschlußreichen Gerüstschwingungen zu erhalten, haben wir die Messung des IR-Spektrums im langwelligen Teil bis 62.5 cm^{-1} ausgedehnt. Die Spektren der kristallisierten Substanz sind gekennzeichnet durch ein deutlich ausgeprägtes Alternativverhalten zwischen IR- und Raman-Effekt, wobei nur ganz wenige, auf zufällige Entartung zurückzuführende Koinzidenzen auftreten. Zugleich beobachtet man gegenüber den Spektren im gelösten Zustand eine Zunahme der Zahl der Banden. Diese Merkmale weisen auf eine durch Dimerisierung mittels Chlorbrücken entstandene hohe Molekülsymmetrie hin (D_{2h}):



Die Dimerisierung des Dimethylantimontrichlorids, für dessen Monomeres *Beattie et al.*⁵⁾ starke Wechselwirkungen über Chlorbrücken für wahrscheinlich halten, erfordert Sb–Cl-Brückenschwingungen, die deutlich längerwellig als die Valenzschwingungen der terminalen Sb–Cl-Bindungen liegen müssen. Wir ordnen die im Raman-Spektrum im Vergleich zum monomeren Molekül neu auftretenden Streulinien bei 270 und 227 cm^{-1} diesen Ringvalenzschwingungen zu (s. Tab. 2). Mit einer ganz entsprechenden Sequenz der Intensitäten werden im Raman-Spektrum der Tieftemperatur-Modifikation des Antimonpentachlorids, das unterhalb -78°C zum $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$ dimerisiert, diese Schwingungen bei 313 und 274 cm^{-1} beobachtet^{6, 7)}. Die bei 4 um etwa 50 cm^{-1} längerwellige Lage dieser Ringschwingungen ist angesichts der auch in den monomeren Spezies SbCl_5 ⁴⁾ bzw. 1 (Tab. 1) unterschiedlichen, mittleren Lage der Sb–Cl-Valenzschwingungen verständlich. Eine weitere Ringschwingung, die im gelösten Präparat nicht vorhanden ist, läßt sich im IR-Spektrum bei 215 cm^{-1} erkennen. Sie koinzidiert zufällig mit einer im Raman-Effekt erlaubten SbC_2 -Deformationsschwingung.

⁴⁾ G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta* **19**, 1291 (1963).

⁵⁾ I. R. Beattie, F. C. Stokes und L. E. Alexander, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 465.

⁶⁾ W. Bues, F. Demiray und W. Brockner, *Spectrochim. Acta, Part A* **30**, 1709 (1974).

⁷⁾ R. Heimburger und M. J. F. Lervy, *Spectrochim. Acta, Part A* **31**, 653 (1975).

Tab. 2. Schwingungsspektrum des polykristallinen dimeren Dimethylantimontrichlorids (Symmetrie D_{2h})

IR		Raman		Zuordnung
cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	(Rasse)
		82	s	} $\delta\text{SbCl}_2, \delta\text{SbC}_2$
		105	Sch	
		128	m	
133	m			
154	m			
166	m			
		176	m	} $\nu\text{SbCl}_2\text{Sb} (B_{1u}), \delta\text{SbC}_2 (A_g)$
		190	m	
215	m, br	215	m	
		227	st	
		270	ss	
		335	m	$\nu_{as}\text{SbCl}_2 (B_{1g})$
341	sst			$\nu_{as}\text{SbCl}_2 (B_{2u}, B_{3u})$
		351	sst	$\nu_s\text{SbCl}_2 (A_g)$
505	s	505	sst	$\nu_s\text{SbC}_2 (B_{3u}, A_g)$
		565	ss	$\nu_{as}\text{SbC}_2 (B_{2g})$
572	s			$\nu_{as}\text{SbC}_2 (B_{1u})$
845	Sch			ρCH_3
860	sst			ρCH_3
1200	m			δCH_3
		1222	s	δCH_3
		1228	s	δCH_3
		2942	s	νCH_3
		3042	ss	
		3064	ss	

Die für 4 vorgeschlagene Ligandenverteilung ergibt sich einerseits aus den Befunden des ^{121}Sb -Mössbauer-Spektrums³⁾, die eine denkbare, ebenfalls D_{2h} -Symmetrie ergebende Äquatorialanordnung der Methylgruppen wegen ihrer damit verbundenen *cis*-Stellung ausschließen. Sie ergibt sich auch aus einer Abschätzung der mechanischen Kopplungsverhältnisse der Sb–C-Valenzschwingungen, die bei *trans*-Stellung zu zwei Paaren praktisch energiegleicher Schwingungen führen sollten, von denen jeweils eine im IR, die andere jeweils im Raman-Effekt aktiv ist. Dies führt im Gegensatz zu den Schwingungen innerhalb der Äquatorebene zu praktisch koinzidierenden Sb–C-Valenzschwingungen (s. Tab. 2), da bei den symmetrischen Schwingungen des Gleichtakt- (A_g) und des Gegentakttyps (B_{3u}) die Sb-Atome in Ruhe bleiben, während sie bei den entsprechenden Schwingungen mit antisymmetrischem Charakter (B_{2g}, B_{1u}) jeweils Auslenkungen etwa gleicher Größe erfahren. Damit beobachten wir Schwingungsverhältnisse, wie sie auch in den über N-Atome zu Sb_2N_2 -Vierringen verknüpften, derselben Symmetrie angehörenden Dimethyldichlorantimonazid und -cyanat, $[(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3]_2$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{NCO})]_2$ zu finden sind⁸⁾. Wegen der sehr geringen Polarität der Sb–C-Bindung sind diese Valenz-

⁸⁾ H. G. Nadler und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **90**, 291 (1975).

schwingungen im IR-Spektrum ungewöhnlich schwach, so daß sie bei Verwendung normaler Schichtdicken gelegentlich nicht zu beobachten sind.

Weitere Beispiele für Antimonverbindungen mit der Struktur eines kantenverknüpften Doppeloktaeders sind $[\text{Cl}_4\text{SbN}_3]_2$ ^{9,10,11)} und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3]_2$ ¹²⁾, bei denen die Verhältnisse durch Kristallstrukturbestimmungen belegt sind^{11,12)}. Interessant ist, daß das zu $(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}_3$ isoelektronische Dimethyltrichlorstannat-Ion, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_3^\ominus$, allerdings wegen der gleichnamigen elektrostatischen Ladung nur locker miteinander verknüpfte Dimere erkennen läßt, wie die Kristallstrukturbestimmung des Chinoliniumsalzes erweist¹³⁾.

Zu erwähnen bleibt, daß sich das für die Punktgruppe D_{2h} für 4 zu fordernde Alternativverbot sogar bei den CH_3 -Deformationsschwingungen des symmetrischen Typs erkennen läßt, die im IR-Spektrum mit Gegentaktcharakter bei 1200 cm^{-1} , im Raman-Effekt dagegen mit Gleichtaktcharakter als Dublett bei $1222/1228\text{ cm}^{-1}$ auftreten.

Strukturisomerie zwischen kristallinem und gelöstem Zustand scheint bei Antimonhalogeniden gelegentlich aufzutreten. Außer dem erwähnten Beispiel des SbCl_5 und des hier behandelten $(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}_3$ hatten wir dies früher auch bei SbFCl_4 festgestellt, das in Lösung als Monomeres existiert¹⁴⁾, während es im kristallinen Zustand tetramere Einheiten bildet, die eine Folge der stark elektrostatischen, nahezu gestreckten $\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}$ -Brücken sind¹⁵⁾.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit in dankenswerter Weise.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung von Dimethylantimontrichlorid verwendeten wir das beschriebene¹⁾, durch Verwendung von Sulfurylchlorid anstelle von Chlor als Oxidationsmittel des Dimethylantimonchlorids modifizierte Verfahren⁸⁾. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid stand das Präparat in spektroskopischer Reinheit zur Verfügung.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_3\text{Sb}$ (258.2) Ber. C 9.30 H 2.32 Sb 47.16 Gef. C 9.27 H 2.24 Sb 46.80

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Proben unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit präpariert. Die Raman-Spektren wurden mit Hilfe eines Cary 83 ausgeführt, Anregungsenergie des Lasers 5145 \AA , Leistung 20 mW, Auflösung 2 cm^{-1} . Für die IR-Spektren stand im Bereich von $4000-200\text{ cm}^{-1}$ ein Perkin-Elmer-Gerät 577 zur Verfügung, es fanden CsJ-Scheiben Verwendung, Nujol-Verreibungen. Im Bereich von $400-62.5\text{ cm}^{-1}$ benutzten wir das Perkin-Elmer-Gerät 180, Auflösung $2-4\text{ cm}^{-1}$, Nujolverreibung, Lupolenfenster mit Kompensationstechnik.

⁹⁾ N. Wiberg und K. H. Schmid, Angew. Chem. 76, 380 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 444 (1964).

¹⁰⁾ U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 350, 113 (1967).

¹¹⁾ U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 388, 207 (1972).

¹²⁾ J. Bordener, G. O. Doak und J. R. Peters jr., J. Amer. Chem. Soc. 96, 6763 (1974).

¹³⁾ A. J. Buttenshaw, M. Duchêne und M. Webster, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2230.

¹⁴⁾ K. Dehnicke und J. Weidlein, Chem. Ber. 98, 1087 (1965).

¹⁵⁾ H. Preiss, Z. Chem. 6, 350 (1966).