

$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Sb}-\text{Sb}(\text{SnMe}_3)_2$, ${}^1_\infty$ -verknüpfte Sb–Sb-Hanteln in einem thermochromen Distiban mit Schweratomgerüst

Stefan Roller, Martin Dräger,

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität,
Johann Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (B.R.D.)*

Hans Joachim Breunig*, Mustafa Ates, und Sabahittin Gülec

Fachbereich 2 (Chemie) der Universität Bremen, Leobener Strasse, D-2800 Bremen 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Januar 1987)

Abstract

Single crystals of the thermochromic distibane $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$ (**1**) are obtained by irradiation of $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ with sunlight. The crystal structure of **1** is reported as linear chains of distibane molecules in *trans* conformation with $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ contacts of 389 pm. Diffuse reflexion spectra of **1** in the solid state and in solution demonstrate thermochromic effect. The Raman spectrum of solid **1** exhibits strong absorption at 162 cm^{-1} for $\nu(\text{Sb}_2)$.

Zusammenfassung

Einkristalle des thermochromen Distibans $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$ (**1**) werden durch Belichten von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ mit Sonnenlicht erhalten. Die Kristallstruktur von **1** wird mitgeteilt. **1** bildet lineare Ketten von Distibanmolekülen in *trans*-Konformation mit $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ -Kontakten von 389 pm. Diffuse Reflectionsspektren von **1** im Festkörper und in Lösung demonstrieren den thermochromen Effekt. Im Raman-spektrum von **1** erscheint eine starke Linie bei 162 cm^{-1} für $\nu(\text{Sb}_2)$.

Einleitung

Thermochrome Distibane des Typs $\text{R}_2\text{Sb}-\text{SbR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ [1], Me_3Si [2], Me_3Ge [3], Me_3Sn [4], $\text{R}_2 = \text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_2$ [5]) zeichnen sich durch reversiblen Farbwechsel von rot nach gelb beim Schmelzen oder Lösen aus. Am Beispiel von $(\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{Sb})_2$ [5], $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ [2b] und $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}_2$ [1c,d] konnte mit Hilfe von Röntgenstrukturuntersuchungen gezeigt werden, dass die Distibanmoleküle im festen Zustand über kurze $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ -Kontakte zu linearen Ketten verknüpft sind. Die Farbveränderungen der Distibane gehen also mit dem Auf- oder Abbau einer Kettenstruktur einher.

Auch Tetrakis(trimethylstannyl)distiban ($(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$ (**1**) [4] ist im Festkörper rotviolett und löst sich gelb in Kohlenwasserstoffen. Zur Prüfung, ob dieses Verhalten analog zu den oben beschriebenen Distibanen zu verstehen ist, oder eher durch das enthaltene Schweratomgerüst verursacht wird, bestimmten wir die Kristallstruktur. Da sich festes **1** bei 93°C ohne vorangehendes Schmelzen unter Schwarzfärbung zersetzt, dienen UV-VIS-Spektren des Festkörpers und von Lösungen in Cyclohexan (Reflektion und Transmission) zur quantitativen Demonstration des thermochromen Effekts. Die Charakterisierung von **1** wird durch das Ramanspektrum und eine elektrische Leitfähigkeitsmessung abgerundet.

Synthese

Die bekannten Synthesen von **1** gehen von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ aus, das mit *t*-BuI [4a] oder präparativ besonders einfach [4b] mit Luftsauerstoff oxidiert wird. Bei letzterem Verfahren entsteht **1** als Pulver, das aus Toluol in Form kleiner Nadeln kristallisiert. Grosse Einkristalle von **1**, die für die Strukturuntersuchung geeignet waren, erhielten wir direkt aus einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ in *n*-Pentan, die, in einer Glasampulle eingeschlossen, einige Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt war.

Röntgendaten

$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SbSb}(\text{SnMe}_3)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Kristalldaten (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, λ 70.926 pm): a 675.6(1), b 1778.0(1), c 1079.0(1) pm, β 93.74(1)°, V 1293×10^6 pm³, Molmasse 898.68 ($\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Sn}_4\text{Sb}_2$), $Z = 2$, d_{form} 2.31, $d_{\text{exp}} > 2.0$ g cm⁻³, μ 55.98 cm⁻¹.

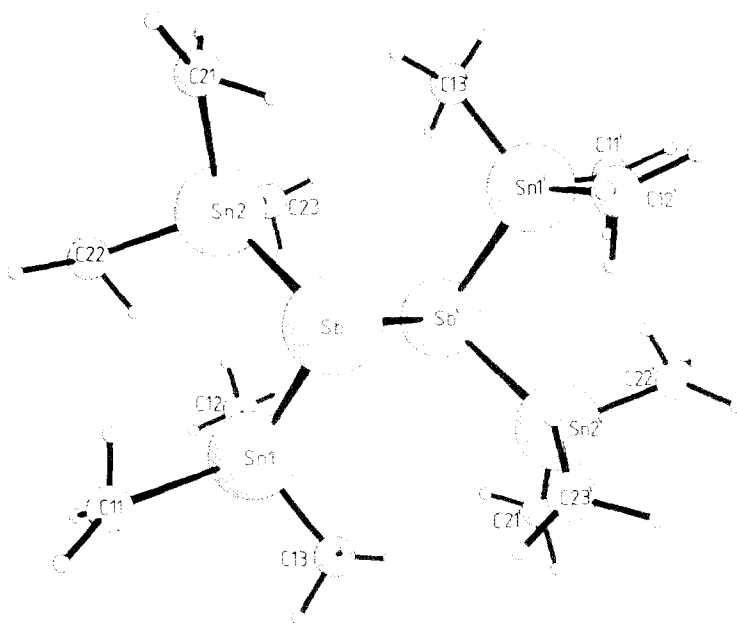


Fig. 1. Gefundenes $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SbSb}(\text{SnMe}_3)_2$ -Molekül (zentrosymmetrisch ergänzte Atome mit ' markiert).

Tabelle 1
Lage- und Temperaturparameter von Tetrakis-(trimethylstanny)distiban $(Me_3Sn)_2SbSb(SnMe_3)_2$ mit Standardabweichungen

| Atom | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
| Sb | 0.71332(7) | 0.50066(2) | 0.50866(4) | 0.0432(2) | 0.0393(2) | 0.0426(2) | -0.0007(1) | -0.0003(1) | 0.0013(1) |
| Sn(1) | 0.76332(8) | 0.34895(3) | 0.44636(5) | 0.0530(3) | 0.0428(2) | 0.0525(3) | -0.0034(1) | 0.0038(2) | 0.0041(2) |
| Sn(2) | 0.72238(8) | 0.46695(3) | 0.76141(4) | 0.0512(3) | 0.0534(3) | 0.0423(2) | -0.0003(1) | -0.0034(2) | 0.0065(2) |
| C(11) | 0.4887(15) | 0.2862(5) | 0.4361(10) | 0.070(5) | 0.065(5) | 0.092(6) | -0.020(4) | 0.014(4) | -0.007(4) |
| C(12) | 0.9645(16) | 0.2915(5) | 0.5795(9) | 0.085(6) | 0.059(4) | 0.084(6) | 0.000(4) | -0.005(5) | 0.016(4) |
| C(13) | 0.8915(17) | 0.3404(5) | 0.2730(9) | 0.085(6) | 0.065(5) | 0.081(5) | -0.006(4) | 0.021(5) | 0.023(4) |
| C(21) | 0.6018(14) | 0.5610(5) | 0.8540(8) | 0.065(5) | 0.077(5) | 0.069(5) | -0.010(4) | 0.007(4) | 0.013(4) |
| C(22) | 0.5506(17) | 0.3669(5) | 0.7950(9) | 0.084(6) | 0.063(4) | 0.077(5) | 0.007(4) | 0.025(5) | 0.001(4) |
| C(23) | 1.0240(14) | 0.4469(6) | 0.8373(8) | 0.064(5) | 0.112(8) | 0.060(4) | -0.001(5) | -0.010(4) | 0.019(5) |

Tabelle 2

Abstände (pm), Winkel und Torsionswinkel ($^{\circ}$) im $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SbSb}(\text{SnMe}_3)_2$ mit Standardabweichungen

| | | | | | |
|---------------------------|----------|-----------------------------|----------|----------------------|-----------|
| Sb-Sb' | 287.6(1) | Sb'-Sb-Sn(1) | 96.5(1) | Sn(1')-Sb'-Sb-Sn(2) | 88.0(1) |
| Sb-Sn(1) | 280.5(1) | Sb'-Sb-Sn(2) | 91.1(1) | Sb'-Sb-Sn(1)-C(11) | -8.2(3) |
| Sb-Sn(2) | 278.9(1) | Sn(1)-Sb-Sn(2) | 91.9(1) | Sb'-Sb-Sn(1)-C(12) | -129.0(3) |
| | | Sb-Sn(1)-C(11) | 113.1(3) | Sb'-Sb-Sn(1)-C(13) | 113.3(3) |
| $\overline{\text{Sb-Sn}}$ | 279.7 | Sb-Sn(1)-C(12) | 111.9(3) | Sb'-Sb-Sn(2)-C(21) | -66.5(3) |
| | | Sb-Sn(1)-C(13) | 110.0(3) | Sb'-Sb-Sn(2)-C(22) | 53.9(3) |
| Sn(1)-C(11) | 216(1) | Sb-Sn(2)-C(21) | 107.7(3) | Sb'-Sb-Sn(2)-C(23) | 173.9(3) |
| Sn(1)-C(12) | 217(1) | Sb-Sn(2)-C(22) | 111.2(3) | Sn(2)-Sb-Sn(1)-C(11) | 83.1(3) |
| Sn(1)-C(13) | 212(1) | Sb-Sn(2)-C(23) | 111.3(3) | Sn(2)-Sb-Sn(1)-C(12) | -37.6(3) |
| Sn(2)-C(21) | 214(1) | | | Sn(2)-Sb-Sn(1)-C(13) | 155.3(3) |
| Sn(2)-C(22) | 217(1) | $\overline{\text{Sb-Sn-C}}$ | 110.9 | Sn(1)-Sb-Sn(2)-C(21) | -163.0(3) |
| Sn(2)-C(23) | 218(1) | | | Sn(1)-Sb-Sn(2)-C(22) | -42.5(3) |
| | | C(11)-Sn(1)-C(12) | 106.8(4) | Sn(1)-Sb-Sn(2)-C(23) | 77.4(3) |
| $\overline{\text{Sn-C}}$ | 216 | C(11)-Sn(1)-C(13) | 108.5(4) | | |
| | | C(12)-Sn(1)-C(13) | 106.1(4) | | |
| | | C(21)-Sn(2)-C(22) | 109.8(4) | | |
| | | C(21)-Sn(2)-C(23) | 109.1(4) | | |
| | | C(22)-Sn(2)-C(23) | 107.6(4) | | |
| | | $\overline{\text{C-Sn-C}}$ | 108.0 | | |

Die Struktur konnte bei einem Reflex/Parameterverhältnis von 40.5 bis $R = 0.0465$ verfeinert werden. Die Tabellen 1 und 2 enthalten Lage- und Temperaturparameter sowie Bindungslängen, -winkel und -torsionswinkel. Die unabhängige Einheit der Elementarzelle enthält ein halbes Molekül, die zweite Hälfte wird durch ein Symmetriezentrum in der Mitte der Sb-Sb-Bindungsachse erzeugt (Atomkennungen durch ' markiert). In Fig. 1 wird das komplette Molekül mit rechnerisch eingefügten Wasserstoffatomen dargestellt; letztere konnten in Differenzfouriersynthesen nicht lokalisiert werden und fanden keine Berücksichtigung bei der Strukturverfeinerung. Die Struktur ist isomorph zu der des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SbSb}(\text{SiMe}_3)_2$ [2a]; die in Lit. 2a gewählte Aufstellung für $P2_1/c$ entspricht nicht der reduzierten Zelle ($P2_1/n$: a 680.6, b 1672.8, c 1045.8 pm, β 95.66 $^{\circ}$).

Bindungslängen und -winkel liegen im üblichen Rahmen (Sb-Sb-Vergleichswerte für andere Distibane siehe Tabelle 3). Während die vier Bindungspartner des Sn gut

Tabelle 3

Intra- und intermolekulare Sb-Sb-Wechselwirkungen, UV-VIS- und Ramandaten von Distibanen im Festkörper bei Raumtemperatur

| Verbindung | $d(\text{Sb-Sb})$ (pm) | $d(\text{Sb}\cdots\text{Sb})$ (pm) | $\angle(\text{Sb-Sb}\cdots\text{Sb})$ ($^{\circ}$) | Diffuse Reflexion Absorptionsmaxima (nm) | Ramandaten $\nu(\text{Sb-Sb})$ (cm^{-1}) |
|--|---------------------------|---------------------------------------|---|--|---|
| $(\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_2)_2\text{Sb}_2$ | 284 | 363 | 173.6 [5] | 605 [5] | |
| Me_4Sb_2^a | 284 | 368 | 179.2 [1c,1d] | 530 [1d,6] | 180 [7,9] |
| $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$ | 288 | 389 | 173.5 | 510 | 162 |
| $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ | 287 | 399 | 165.8 [2b] | | 137 [7] |
| Ph_4Sb_2 | 284 | 429 | 108.1 [2b,8] | | 141 [7,9] |

^a Abstandswerte für -139 $^{\circ}\text{C}$, UV-VIS bei -78 $^{\circ}\text{C}$, Raman bei -50 $^{\circ}\text{C}$.

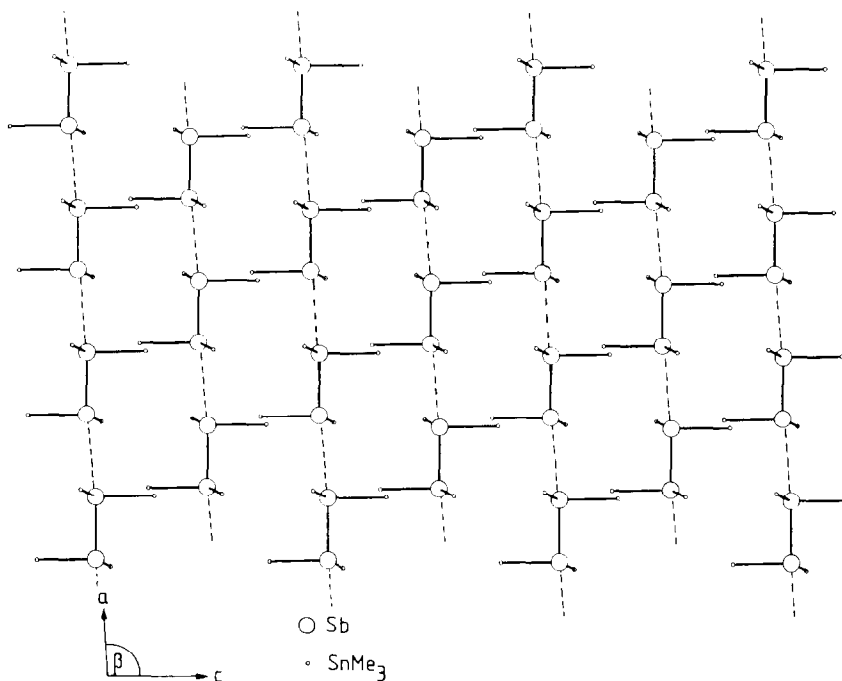


Fig. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SbSb}(\text{SnMe}_3)_2$ mit intermolekularer $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ -Verknüpfung (SnMe₃-Gruppen nur durch Kreise angedeutet).

tetraedrisch angeordnet sind, betragen die Bindungswinkel am Sb etwa 90° . Dadurch wird Platz für eine intermolekulare Annäherung der Sb-Atome auf 389 pm geschaffen. Es resultieren fast lineare $\cdots \text{Sb}_2 \cdots \text{Sb}_2 \cdots$ -Ketten in x -Richtung (Fig. 2).

Spektroskopische Daten und Leitfähigkeitsmessung

Die thermochrome Effekt von **1** wird durch die diffusen Reflektionsspektren des roten Festkörpers und der gelben gesättigten Lösung in Cyclohexan illustriert (Fig. 3). Das Spektrum des Festkörpers zeigt eine bei 600 nm beginnende Absorption, die bei 510 nm ein erstes Maximum erreicht. Deutlich hypsochrom verschoben beginnt im Spektrum der Lösung die Absorption erst bei 450 nm und erreicht ihr erstes Maximum bei 370 nm.

Im zum Vergleich registrierten Transmissionsspektrum einer verdünnten Lösung von **1** in Cyclohexan erscheint eine starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei 212 nm ($\epsilon = 15\,200$). Ausläufer dieser Bande reichen im langwelligen Bereich ebenso wie beim Reflexionsspektrum bis 450 nm.

Das Ramanspektrum von **1** (Fig. 4) ist charakteristisch für das $\text{Sn}_2\text{Sb}-\text{SbSn}_2$ -Schweratomgerüst. Die intensive Raman-Emission bei 162 cm^{-1} enthält einen wesentlichen Teil der potentiellen Energie der Sb-Sb-Valenzschwingung (totalsymmetrische Schwingung), während die mittelstarke Emission bei 110 cm^{-1} mehr den Sb-Sn-Schwingungen zuzuordnen ist. In dieser Aufteilung ähnelt das Spektrum dem der Schweratomkette im $\text{I}-(\text{Sn-t-Bu}_2)_4\text{I}$ [10]. Eine Schwingung für die inter-

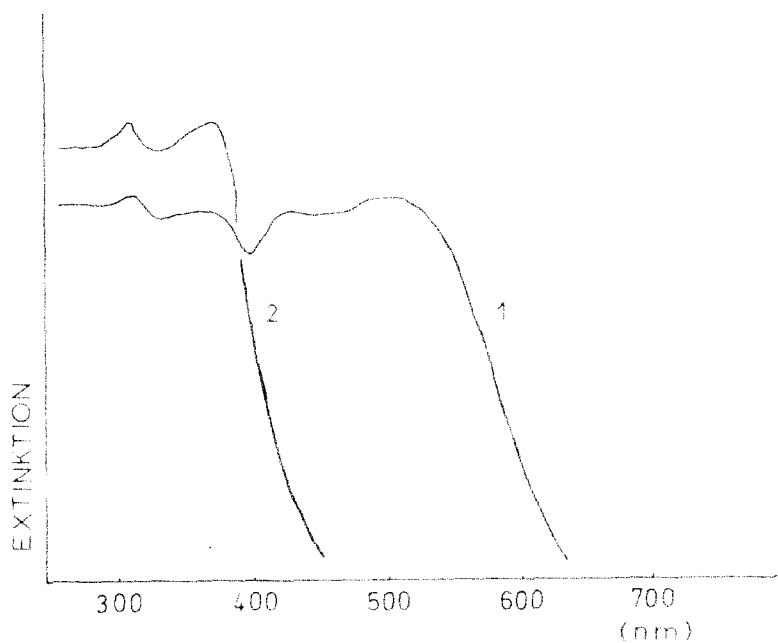


Fig. 3. Diffuse Reflektionsspektren von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SbSb}(\text{SnMe}_3)_2$ bei Raumtemperatur: 1: Festkörper; 2: Lösung in Cyclohexan.

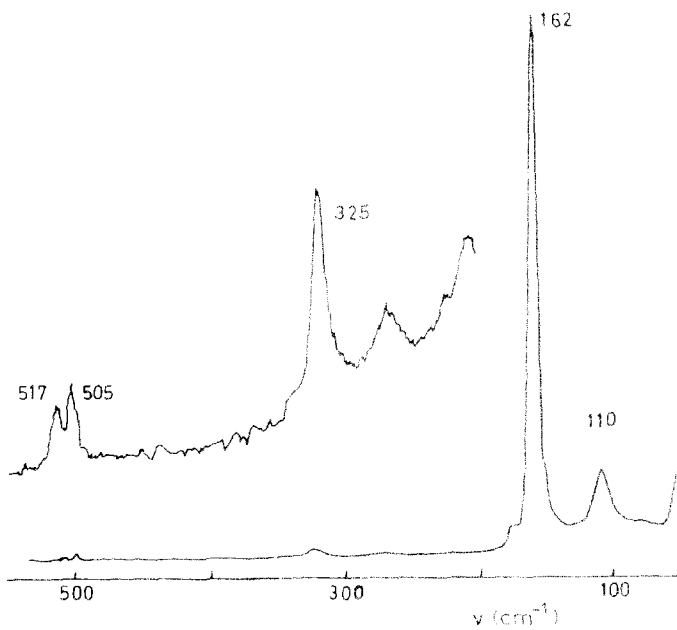


Fig. 4. Ramanspektrum von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SbSb}(\text{SnMe}_3)_2$.

molekulare $\text{Sb}_2 \cdots \text{Sb}_2$ -Verknüpfung (longitudinal-akustischer Übergang der Kristallstruktur) ist erst unterhalb von 100 cm^{-1} zu erwarten [7].

Tabelle 3 ordnet unsere Abstandswerte und spektroskopischen Daten in eine Reihe von Literaturverbindungen ein.

Die gefundenen intermolekularen $\text{Sb}_2 \cdots \text{Sb}_2$ -Wechselwirkungen führen nicht zu einer messbaren elektrischen Leitfähigkeit von **1**. Diese liegt mit $< 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (gepresstes, undotiertes Pulver) im Bereich eines Isolators.

Experimentelles

Darstellung

10 ml einer 0.1 M Lösung von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ in n-Pentan wurden einige Monate lang dem Tageslicht ausgesetzt. Dabei entstanden neben undefinierten schwarzen Festkörpern einige Kristalle von **1**.

Röntgenuntersuchung

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten (Kappa-Diffraktometer CAD4, Enraf-Nonius) diente ein in eine Glaskapillare eingeschmolzener Kristall der Ausmasse $1.0 \times 0.13 \times 0.1 \text{ mm}$ (sechs Flächen mit Indices $\{011\}$, $(\bar{1}00)$ und (111)); $\omega/2\theta$ -Modus, monochromatisierte Mo-Strahlung. Während der Messung trat ein linearer Intensitätsabfall um 12% auf, der entsprechend korrigiert wurde. Nach den üblichen Korrekturen ergaben sich 3878 unabhängige $|F^2|$ -Werte (alle Reflexe bis $\sin \theta/\lambda$ 0.70427); 3402 Reflexe besaßen eine Intensität von $I \geq 2\sigma(I)$. Die Auslöschungsbedingungen bezüglich der n -Ebene ($h0l$ -Reflexe) waren für einige Reflexe deutlich verletzt, jedoch war nur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe eine sinnvolle Verfeinerung möglich.

Kristallstrukturbestimmung

Die Schweratomlagen wurden mit statistischen Methoden aufgefunden, eine Fouriersynthese lieferte die Kohlenstoffatome. Die Struktur (alle Atome anisotrop) konvergierte bei $R = 0.0465$ (gewichtetes $R = 0.0515$, Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$ mit $g = 1.1 \times 10^{-3}$) bei einer maximalen Parameteränderung von 0.16σ im letzten Verfeinerungszyklus. Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden können angefordert werden. Die Berechnungen erfolgten mit MULTAN-78 [11] und SHELX-76 [12] auf einer Rechenanlage HB-DPS-8/70.

Spektren und Leitfähigkeitsmessung

Die Reflektionsspektren wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Integrationskugelnzusatzes für UV-VIS-Spektrophotometer der Serie 55X der Fa. Perkin-Elmer von einem Pulver von **1** sowie von einer gesättigten Lösung von **1** in Cyclohexan gegen BaSO_4 als Weissstandard aufgenommen.

Das Ramanspektrum wurde in Substanz an dem Spektrometer Cary 82 vermessen. Die Anregung erfolgte mit einem Kryptonlaser bei 647.1 nm.

Die Leitfähigkeitsmessung wurde an einem Pulverpressling in einer beschriebenen Messanordnung [13] bei 298 K bei einem Stempeldruck von $9.99 \times 10^7 \text{ Pa}$ und einer Hilfsspannung von 85 V Gleichspannung durchgeführt.

Dank

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Schumann, Technische Universität Berlin, danken wir für die Aufnahme des Ramanspektrums.

Literatur

- 1 (a) F.A. Paneth, *Trans. Faraday Soc.*, 30 (1934) 179; (b) H.J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T.P. Knobloch, *Chem.-Ztg.*, 101 (1977) 399; (c) O. Mundt, H. Riffel, G. Becker und A. Simon, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 317; (d) A.J. Ashe, III, E.G. Ludwig, J. Oleksyszyn und J.C. Huffman, *Organometallics*, 3 (1984) 337.
- 2 (a) H.J. Breunig und V. Breunig-Lyriti, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 926; (b) G. Becker, H. Freudenblum und C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 492 (1982) 37.
- 3 H.J. Breunig, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 244.
- 4 (a) H.J. Breunig, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 990; (b) H.J. Breunig, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 111.
- 5 A.J. Ashe, III, W. Butler und T.R. Diephouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 207.
- 6 A.J. Ashe, III, E.G. Ludwig und J. Oleksyszyn, *Organometallics*, 2 (1983) 1859.
- 7 H. Bürger, R. Fujen, G. Becker, O. Mundt, M. Westerhausen und C. Witthauer, *J. Mol. Struct.*, 98 (1983) 265.
- 8 K. v. Deuten, und D. Rehder, *Cryst. Struct. Comm.*, 9 (1980) 167.
- 9 H.J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und W. Fichtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 487 (1982) 111.
- 10 S. Adams und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 295.
- 11 P. Main, York, 1978.
- 12 G. Sheldrick, Cambridge, 1976.
- 13 D. Wöhrle, G. Kossmehl und G. Manecke, *Makromol. Chem.*, 154 (1972) 111.

Anmerkung bei der Korrektur. Die Struktur von **1** wurde parallel zu dieser Arbeit auch in der Arbeitsgruppe G. Becker, Stuttgart gelöst (G. Becker, Kolloquium in Wallerberg, 22.5.1986).