

STRUCTURE CRISTALLINE DU PENTAPHENYLANTIMOINE DANS LE SOLVATE CYCLOHEXANIQUE $(C_6H_5)_5Sb \cdot \frac{1}{2}C_6H_{12}$

CARL BRABANT, BERNARD BLANCK et ANDRE L. BEAUCHAMP

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec (Canada)

(Reçu le 7 juin 1974)

Summary

Pentaphenylantimony in the solvate crystals has the trigonal bipyramid geometry. The C—Sb—C angles differ by less than 2.2° from their ideal values. The axial bonds (av. 2.24 Å) are significantly longer than the equatorial bonds (av. 2.14 Å). The cyclohexane molecule is situated halfway along the *a* axis and it makes no special contacts with neighbouring molecules. The geometry in the solvate suggests that lattice energy is a determining factor in the square pyramidal structure observed for the non-solvated crystals.

Résumé

Dans le solvate cyclohexanique, la molécule de pentaphénylantimoine adopte une structure bipyramidale triangulaire. L'écart entre les angles C—Sb—C observés et les valeurs prévues reste inférieur à 2.2° . Les liens Sb—C axiaux (moy. 2.24 Å) sont significativement plus longs que les liens équatoriaux (moy. 2.14 Å). Le cyclohexane est situé à mi-chemin sur l'axe *a* et n'interagit pas d'une façon particulière avec les molécules avoisinantes. La structure observée dans le solvate laisse supposer que l'énergie réticulaire joue un rôle déterminant dans la structure pyramidale carrée du composé non-solvaté.

Introduction

A l'état solide, le pentaphénylantimoine existe sous forme de molécules pyramidales carrées déformées [1]. Lors d'une étude cristallographique, nous avons récemment constaté que le penta-*p*-tolylantimoine adopte la structure bipyramidale triangulaire [2]. Comme il semblait surprenant que l'addition de simples groupes méthyles sur les noyaux benzéniques induise un changement de géométrie aussi important, nous avons entrepris l'étude d'un autre dérivé arylé de l'antimoine. Le solvate $(C_6H_5)_5Sb \cdot \frac{1}{2}C_6H_{12}$ a été choisi à cette fin.

Partie expérimentale

Le composé a été préparé selon la méthode de Wittig et Clauss [3]. D'après le spectre RMN, le produit fraîchement recristallisé dans le cyclohexane renferme bien 0.50 molécule de solvant par molécule de $(C_6H_5)_5Sb$.

Les cristaux appartiennent au groupe triclinique $P\bar{1}$ et la maille renferme 2 motifs. Ses paramètres sont: $a = 13.335(6)$, $b = 10.569(4)$, $c = 10.579(5)$ Å, $\alpha = 87^\circ 55(2)'$, $\beta = 111^\circ 2(2)'$ et $\gamma = 102^\circ 30(2)'$.

La technique de mesure et les méthodes d'interprétation sont décrites en détail dans un autre article [2].

Les cristaux se décomposent dans le faisceau de rayons X, comme plusieurs autres dérivés de l'antimoine [1, 2]. Deux cristaux assez gros ($0.35 \times 0.4 \times 0.8$ mm) ont été utilisés pour le présent travail, les cristaux plus petits se décomposant trop rapidement. On a mesuré l'intensité des réflexions hkl , $h\bar{k}l$, $\bar{h}kl$ et $\bar{h}\bar{k}l$ dans la sphère $2\theta \leq 100^\circ$ avec la radiation $Cu-K\alpha$ filtrée au nickel. Après rejet des réflexions jugées non-observées d'après les critères statistiques, on a appliqué aux réflexions observées les corrections pour l'absorption ($\mu_{Cu} = 77.3 \text{ cm}^{-1}$), les effets de Lorentz et de polarisation.

L'ensemble des 1866 réflexions observées a servi à l'étude de la structure par la méthode de l'atome lourd. Les noyaux benzéniques ont été décrits comme des hexagones réguliers (distance C—C = 1.397 Å) et affinés comme tels. On a employé des facteurs de température anisotropes pour l'antimoine et des facteurs isotropes B pour les autres atomes. Les hydrogènes des noyaux benzéniques ont été placés aux positions prévues (distance C—H = 1.00 Å), mais leurs paramètres n'ont pas été affinés.

Au cours de l'affinement, les facteurs de température des carbones cyclohexaniques (C(61), C(62) et C(63)) augmentaient démesurément sans converger à des valeurs réalistes. Comme la carte de Fourier n'indiquait aucun désordre, nous avons interprété cet effet en fonction d'un facteur d'occupation $g < 1.0$ pour ces atomes. Cette interprétation nous paraît raisonnable puisque nous avons noté un départ soudain de cyclohexane dans les cristaux examinés au microscope à platine chauffante, le même phénomène pouvant vraisemblablement se produire lentement à 25° . En posant $B = 7.0 \text{ Å}^{-2}$, les facteurs g ont convergé à 0.84(4), 0.73(4) et 0.91(4) pour C(61), C(62) et C(63) respectivement. Ces valeurs ne sont pas rigoureusement constantes, mais comme il existe une forte corrélation entre les paramètres B et g d'un même atome, il est probable que ces différences signifient que l'agitation thermique, supposée égale, n'est pas vraiment identique pour les trois atomes. Il semble donc que pendant la prise des données, les cristaux renfermaient en moyenne seulement $\sim 85\%$ du cyclohexane prévu d'après la formule du composé.

Le facteur résiduel final $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o|$ valait 0.119. Le tableau des facteurs de structure $|F_o|$ et $|F_c|$ peut être obtenu demande (A.L.B.).

Résultats et discussion

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température sont donnés dans le Tableau 1. La molécule $(C_6H_5)_5Sb$ est représentée à la Fig. 1 et les angles et longueurs de liaisons sont réunis dans le Tableau 2.

TABLEAU 1

COORDONNEES FRACTIONNAIRES ($\times 10^3$) ET FACTEURS DE TEMPERATURE ISOTROPES

	x	y	z	B (\AA^2)
Sb	217.5(1)	251.8(1)	379.4(1)	^a
C(11)	42(1)	262(2)	341(1)	4.5(5)
C(12)	28(1)	385(1)	364(1)	5.0(5)
C(13)	-77(1)	405(1)	341(1)	7.8(7)
C(14)	-168(1)	301(2)	295(1)	8.6(7)
C(15)	-154(1)	178(1)	272(1)	8.6(7)
C(16)	-49(1)	158(1)	295(1)	6.1(6)
C(21)	169(1)	52(1)	308(2)	5.1(5)
C(22)	138(1)	-44(2)	389(1)	5.9(5)
C(23)	108(1)	-174(2)	343(1)	6.5(6)
C(24)	108(1)	-208(1)	218(2)	7.9(7)
C(25)	139(1)	-112(2)	137(1)	10.7(8)
C(26)	170(1)	18(2)	182(1)	8.3(7)
C(31)	222(1)	401(1)	241(2)	3.6(4)
C(32)	307(1)	511(2)	276(1)	6.8(6)
C(33)	310(1)	608(1)	183(1)	8.8(7)
C(34)	228(1)	594(1)	54(2)	6.3(6)
C(35)	142(1)	483(2)	19(1)	5.8(5)
C(36)	139(1)	387(1)	112(1)	5.1(5)
C(41)	256(1)	294(1)	589(1)	3.7(4)
C(42)	355(1)	380(1)	659(1)	5.9(5)
C(43)	384(1)	412(1)	796(1)	7.1(6)
C(44)	313(1)	359(1)	863(1)	5.6(5)
C(45)	213(1)	273(1)	794(1)	5.2(5)
C(46)	185(1)	241(1)	656(1)	4.1(5)
C(51)	392(1)	245(1)	414(2)	6.0(6)
C(52)	442(2)	291(1)	321(2)	6.5(6)
C(53)	547(2)	272(1)	341(2)	9.3(8)
C(54)	602(1)	207(2)	453(2)	7.8(7)
C(55)	551(2)	161(2)	546(2)	8.2(7)
C(56)	446(2)	180(2)	526(2)	6.8(6)
C(61)	409(2)	54(3)	-63(3)	7.0 ^b
C(62)	463(3)	67(3)	-115(3)	7.0 ^b
C(63)	564(2)	49(3)	-82(3)	7.0 ^b

^a Facteurs de température anisotropes du type $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$: $\beta_{11} = 0.0075(2)$, $\beta_{22} = 0.0123(3)$, $\beta_{33} = 0.0111(3)$, $\beta_{12} = 0.0061(2)$, $\beta_{13} = 0.0037(2)$, $\beta_{23} = 0.0001(2)$.^b Facteurs de température fixes à cette valeur. L'affinement du facteur d'occupation g a convergé à 0.84(4), 0.73(4) et 0.91(4) pour C(61), C(62) et C(63) respectivement.

TABLEAU 2

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISONS

Liaison	Distance (\AA)	Angle	(deg.)
Sb—C(11)	2.251(15)	C(11)—Sb—C(21)	92.0(6)
Sb—C(21)	2.150(13)	C(11)—Sb—C(31)	87.8(6)
Sb—C(31)	2.120(17)	C(11)—Sb—C(41)	88.7(5)
Sb—C(41)	2.130(10)	C(11)—Sb—C(51)	178.7(6)
Sb—C(51)	2.236(15)	C(21)—Sb—C(31)	119.8(7)
C(61)—C(62)	1.46(5)	C(21)—Sb—C(41)	118.6(6)
C(62)—C(63)	1.44(4)	C(21)—Sb—C(51)	88.6(6)
C(63)—C(61) ^a	1.46(5)	C(31)—Sb—C(41)	121.6(6)
		C(31)—Sb—C(51)	90.9(7)
		C(41)—Sb—C(51)	92.1(5)
		C(61)—C(62)—C(63)	118(3)
		C(62)—C(63)—C(61) ^a	115(3)
		C(63)—C(61)—C(62) ^a	114(3)

^a $1-x$, $1-y$, $1-z$.

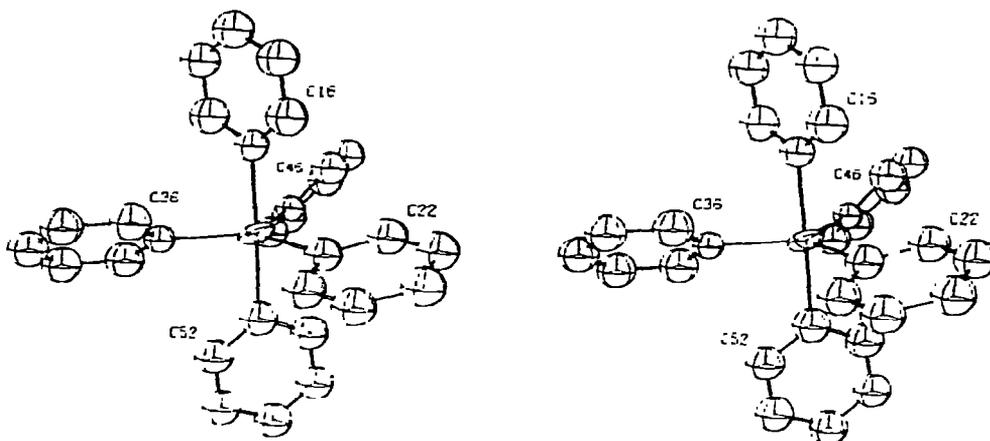


Fig. 1. Molécule de pentaphénylantimoine dans le cristal de $(C_6H_5)_5Sb \cdot \frac{1}{2}C_6H_{12}$. Dans les symboles $C(i)$, i est le numéro du cycle et j représente la position dans le cycle. L'indice $j = 1$ correspond au carbone lié a Sb et il augmente sans interruption autour du cycle.

On constate que dans ce cristal-ci, la molécule adopte une structure bipyramidale triangulaire très peu déformée. L'écart entre les angles C—Sb—C observés et les valeurs prévues est inférieur à 2.2° . Cette structure est donc plus régulière que celle du penta-*p*-tolylantimoine [2] et comparable à celle du pentaphénylphosphore [4]. La distinction entre les liaisons axiales et équatoriales est bien marquée, une différence de ~ 0.1 Å existant entre les distances Sb—C_{ax} et les distances Sb—C_{eq}.

Le cyclohexane est situé à mi-chemin sur l'axe *a* et son centre de gravité coïncide avec le centre de symétrie de la maille à $(1/2, 0, 0)$. D'après les distances C—C (1.44-1.48 Å) et les angles C—C—C (114 - 118°), il semble que la molécule est quelque peu déformée. Toutefois, les déviations standard sont élevées et les déformations peu significatives.

Le présent travail confirme que l'énergie réticulaire exerce une influence déterminante sur la structure du pentaphénylantimoine dans le cristal sans solvant. Par conséquent, la préférence pour la structure bipyramidale triangulaire, bien établie pour le phosphore et l'arsenic, s'étend également à l'antimoine, même dans ses dérivés arylés. L'écart parfois important à cette géométrie, notée dans d'autres structures [1, 2], montre bien que le polyèdre de coordination est éminemment déformable et reflète l'absence de rigidité que manifestent souvent les molécules pentacoordonnées à l'état libre [5].

Remerciements

Nous remercions le Conseil National de la Recherche du Canada pour une bourse (C.B.) et un octroi de recherches (A.L.B.).

Bibliographie

- 1 A.L. Beauchamp, M.J. Bennett et F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 6675.
- 2 C. Brabant, J. Hubert et A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, **51** (1973) 2952.
- 3 G. Wittig et K. Clauss, *Ann.*, **577** (1952) 26.
- 4 P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2206.
- 5 E.L. Muetterties et R.A. Schum, *Quart. Rev.*, **20** (1966) 245.