

**Normalkoordinatenanalyse und
mittlere Schwingungsamplituden für $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$**

Von

Sven J. Cyvin

Institutt for teoretisk kjemi, Norges tekniske høgskole,
Universitetet i Trondheim, Norway

und

Wolfgang Brockner

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal,
Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Oktober 1976)

*Normal Coordinate Analysis and Mean Amplitudes
for $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$*

A normal coordinate analysis was performed for the molecule $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$. The final force field is given in terms of symmetry coordinates, which are specified. An assignment of the vibrational frequencies is proposed, and the corresponding energy distributions are given. The developed force field was used to calculate the mean amplitudes of vibration.

Einleitung

SeOCl_2 bildet mit Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid kristalline Additionsverbindungen der Art $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{SeOCl}_2$ ¹, deren Kristallstrukturen von *Hermodsson*²⁻⁴ bestimmt wurden. Das Addukt $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$ läßt sich unzersetzt schmelzen⁵⁻⁷, während die Verbindung $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{SeOCl}_2$ beim Schmelzen in die Ausgangskomponenten zerfällt^{6, 7}. Für das $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$ wurden dadurch Polarisationsdaten⁵⁻⁷ zugänglich, die die Zuordnung des Schwingungsspektrums stützen können.

Neuerdings sind nun ramanspektroskopische Daten⁵⁻⁷ und das IR-Spektrum⁵ des $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$ im Zusammenhang mit der Donorstärke des SeOCl_2 -Liganden und dem strukturellen Aufbau des flüssigen und festen Seleninyldichlorids bekannt geworden. Eine genaue

Zuordnung der gemessenen Schwingungsfrequenzen wurde bisher nicht durchgeführt. Für das $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$ -Molekül wurde deshalb eine Normalkoordinatenanalyse nach der *Wilson-FG-Matrizenmethode*⁸ zur Bestimmung der Kraftkonstanten durchgeführt. Gleichzeitig wurden zudem die Verteilung der potentiellen Energie (*PED*) der einzelnen Species und die mittleren Schwingungsamplituden⁹ berechnet.

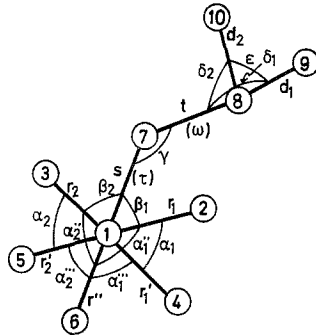


Abb. 1. Molekularmodell des $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$ mit C_s -Symmetrie

Normalkoordinatenanalyse

Nach der Kristallstrukturbestimmung² liegen in der SbCl_5 — SeOCl_2 -Additionsverbindung zwei strukturell nicht-äquivalente $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$ -Moleküle mit jeweils einer gewinkelten Sb—O—Se -Brücke vor. Die Unterschiede in den Dimensionen dieser zwei Moleküle sind jedoch sehr gering. Es wurde deshalb eine „idealisierte“ Struktur für die $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$ -Einheiten benutzt, d. h., daß zwischen den Daten für das „Molekül I“ und „Molekül II“ nicht weiter unterschieden wurde. Zur Vereinfachung wurde weiterhin angenommen, daß die Anordnung des Cl_2Se -Molekülteiles in Relation zum SbCl_5O -Rest „staggered“ ist, was bedeutet, daß die durch Se—O—Sb—Cl festgelegte Symmetrieebene kein anderes Atom schneidet. Die Symmetrie des Gesamtmoleküls ist damit C_s . Das verwendete Molekularmodell mit der Numerierung der Atome und der benutzten Bezeichnung der verschiedenen Valenzkoordinaten ist in Abb. 1 dargestellt.

Eine gruppentheoretische Schwingungsanalyse ergibt für ein solches Molekül

$$\Gamma_{\text{vib}} = 14 A' + 10 A'',$$

wobei alle Rassen sowohl raman- als auch infrarotaktiv sind. Für ein „eclipsed“-Molekularmodell mit C_s -Symmetrie, in welchem die Sym-

metrie-Ebene durch 6 Atome geht, ergibt sich die Verteilung der Normalschwingungen zu

$$\Gamma_{\text{vib}} = 15 A' + 9 A''.$$

Die benutzten Strukturparameter sind der Kristallstrukturbestimmung von *Hermodsson*² entnommen und in Tab. 1 zusammengefaßt. Zudem wurde angenommen, daß das Sb oktaedrisch von 5 Cl und 1 O umgeben ist (90°).

Tabelle 1. *Benutzte Molekularparameter des SbCl₅ · SeOCl₂-Moleküls*

Strukturparameter		Atomgewichte
$r_{\text{Sb-Cl}}$	(Å) 2,34	O: 16,000
$r_{\text{Sb-O}}$	(Å) 2,08	Cl: 35,453
$r_{\text{Se-O}}$	(Å) 1,69	Se: 78,96
$r_{\text{Se-Cl}}$	(Å) 2,12	Sb: 121,76
\sphericalangle SbOSe	(°) 121,5	
\sphericalangle ClSeCl	(°) 99	
\sphericalangle OSeCl	(°) 100	

Die Symmetriekoordinaten sind normalisierte symmetrische (A') und antisymmetrische (A'') Kombinationen der Valenzkoordinaten. Jede Deformationskoordinate φ_{ijk} wird durch einen Faktor mit der Dimension einer Länge, nämlich $(R_{ij}R_{jk})^{1/2}$ und jede Torsion τ_{abcd} durch $(R_{ab}R_{cd})^{1/2}$ vereinheitlicht. Ein vollständiger Satz von unabhängigen Symmetriekoordinaten ist nachfolgend aufgeführt, wobei alle Normalisierungs- und Vereinheitlichungsfaktoren weggelassen wurden:

Species A' : $r_1 + r_2, r_1' + r_2', r'', s, t, d_1 + d_2, \alpha_1 + \alpha_2, \alpha', \alpha_1'' + \alpha_2'', \alpha_1''' + \alpha_2''', \beta_1 + \beta_2, \gamma, \delta_1 + \delta_2, \varepsilon.$

Species A'' : $r_1 - r_2, r_1' - r_2', d_1 - d_2, \alpha_1 - \alpha_2, \alpha_1'' - \alpha_2'', \alpha_1''' - \alpha_2''', \beta_1 - \beta_2, \delta_1 - \delta_2, \tau_1 + \tau_2, \omega_1 + \omega_2.$

Die meisten dieser Valenzkoordinaten sind in Abb. 1 eingezeichnet. Die genaue Definition der Torsionskoordinaten in Termen der Atomnumerierung lautet τ_1 (2-1-7-8), τ_2 (3-1-7-8), ω_1 (1-7-8-9) und ω_2 (1-7-8-10). Die α' -Deformation enthält die Atome 2-1-3.

Zur Berechnung der Kraftkonstanten nach der *Wilson-FG-Matrizenmethode*⁸ wurde ein angenähertes Kraftfeld in Form einer Diagonal-Kraftkonstantenmatrix in Termen der Valenzkoordinaten einschließlich der Redundantbedingungen aufgestellt. Die hierzu benötigten

Tabelle 2. Zusammenfassung der ber. Frequenzen (cm^{-1}), sowie deren Beschreibung der Normalschwingungen und deren Werte der Verteilung der potentiellen Energie (PED)

Zuordnung	Schwingungsfrequenzen		Beschreibung der Normalmoden	PED-Terme*
	a	b		
A' ν_1	884	785	(Se—O—)str	58 S ₅ + 35 S ₄
ν_2	594	445	(Sb—O—)str	65 S ₄ + 41 S ₅
ν_3	400	411	(Sb—Cl)str	42 S ₂ + 42 S ₁
ν_4	354	353	(Sb—Cl)str	55 S ₃ + 31 S ₆
ν_5	349	327	(Se—Cl)str	65 S ₆ + 37 S ₃
ν_6	309	282,5	(Sb—Cl)str	57 S ₁ + 57 S ₂
ν_7	176	181	(SbCl ₄) _b , in plane	151 S ₇ + 51 S ₈
ν_8	171	172	(SbCl ₅ O) _b	81 S ₁₁ + 73 S ₉
ν_9	167	(167)	(SbCl ₄) _b , out-of-plane	105 S ₁₀ + 43 S ₉ + 15 S ₈
ν_{10}	154	156	(SbCl ₄) _b , in plane	37 S ₈
ν_{11}	147	142	(SeCl ₂) _b	82 S ₁₄
ν_{12}	122	132	gemischt	31 S ₈ + 23 S ₁₃ + 20 S ₁₁
ν_{13}	95	108	(SeCl ₂) wagging	48 S ₁₃
ν_{14}	44	(44)	(Sb—O—Se) _b	72 S ₁₂ + 26 S ₁₁
A'' ν_{15}	402	400	(Sb—Cl)str	44 S ₂ + 44 S ₁
ν_{16}	370	368	(Se—Cl)str	88 S ₃
ν_{17}	309	305	(Sb—Cl)str	51 S ₁ + 51 S ₂
ν_{18}	303	293,5	(O—Sb—Cl) _b	40 S ₇ + 24 S ₈ + 15 S ₉
ν_{19}	166	195	(SbCl ₅) _b	57 S ₆ + 55 S ₅
ν_{20}	142	145	(SbCl ₄) _b , in plane	76 S ₄
ν_{21}	120	120	(SbCl ₅ O) _b	54 S ₆ + 52 S ₅ + 44 S ₇
ν_{22}	94	87	(SeCl ₂) rocking	54 S ₈ + 38 S ₇
ν_{23}	41	(41)	(Sb—O) _{tor}	56 S ₉ + 19 S ₁₀
ν_{24}	26	(26)	(Se—O) _{tor}	72 S ₁₀ + 26 S ₉

(str = stretching, b = bending, tor = torsion)

a: Aus dem Eingangskraftfeld erhaltene Frequenzen (cm^{-1}).

b: Aus dem letztlich erhaltenen Kraftfeld berechnete Frequenzen (cm^{-1}).

* 100 $F_{ii}L_{ik}^2/\lambda_k$; Terme unter 15 wurden nicht aufgeführt.

Eingangswerte der Kraftkonstanten wurden mit Hilfe von Daten verwandter bzw. ähnlicher Moleküle abgeschätzt, und zwar für Sb—Cl von SbCl₅¹⁰, für Se—Cl und Se—O von SeOCl₂^{11, 12} und für Sb—O von SbCl₅·SO(CH₃)₂¹³. Im einzelnen wurden die folgenden Eingangswerte der Kraftkonstanten (alle in $\text{mdyn}/\text{Å}$) benutzt:

$$f(\text{Sb—Cl}) = 2,0 \text{ für alle Sb—Cl-Bindungen};$$

$$f(\text{Sb—O}) = 4,0;$$

$$f(\text{Se—O}) = 4,5;$$

$$f(\text{Se—Cl}) = 1,8.$$

Tabelle 3. Zusammenfassung der wichtigsten Eingangs- und Endkraftkonstanten (mdyn/Å) der F-Matrizen-Blocks für Cl₅SbOSeCl₂

Species	Diagonal-F-Matrix-Elemente		Nicht-Diagonal-F-Matrix-Elemente			
	<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	
A'	<i>S</i> ₁	2,0	1,89	<i>S</i> ₁ <i>S</i> ₂	—	0,22
	<i>S</i> ₂	2,0	1,89	<i>S</i> ₃ <i>S</i> ₄		0,12
	<i>S</i> ₃	2,0	1,89	<i>S</i> ₃ <i>S</i> ₆		0,10
	<i>S</i> ₄	4,0	2,88	<i>S</i> ₄ <i>S</i> ₅	—	0,21
	<i>S</i> ₅	4,5	3,42			
	<i>S</i> ₆	1,8	1,66			
	<i>S</i> ₇	0,487	0,52	<i>S</i> ₇ <i>S</i> ₈	0,231	0,25
	<i>S</i> ₈	0,327	0,35	<i>S</i> ₉ <i>S</i> ₁₀	0,142	0,15
	<i>S</i> ₉	0,302	0,33	<i>S</i> ₉ <i>S</i> ₁₁	0,151	0,17
	<i>S</i> ₁₀	0,302	0,31	<i>S</i> ₁₀ <i>S</i> ₁₁	0,151	0,16
	<i>S</i> ₁₁	0,32	0,33	<i>S</i> ₁₃ <i>S</i> ₁₄	0,002	— 0,006
	<i>S</i> ₁₂	0,08	0,08			
	<i>S</i> ₁₃	0,161	0,19			
	<i>S</i> ₁₄	0,165	0,16			
A''	<i>S</i> ₁	2,0	1,97			
	<i>S</i> ₂	2,0	1,97			
	<i>S</i> ₃	1,8	1,77			
	<i>S</i> ₄	0,167	0,18	<i>S</i> ₄ <i>S</i> ₉	0,008	0,008
	<i>S</i> ₅	0,302	0,31	<i>S</i> ₅ <i>S</i> ₆	— 0,142	— 0,11
	<i>S</i> ₆	0,302	0,33	<i>S</i> ₅ <i>S</i> ₇	0,151	0,13
	<i>S</i> ₇	0,32	0,30	<i>S</i> ₆ <i>S</i> ₇	— 0,151	— 0,15
	<i>S</i> ₈	0,16	0,15			
	<i>S</i> ₉	0,02	0,02			
	<i>S</i> ₁₀	0,01	0,01			

a: Eingangskraftfeld; *b*: letztlich erhaltenes Kraftfeld.

Ein Wert von 0,16 wurde für alle Deformationen mit Sb als Zentralatom verwendet. Drei zusätzlich gebrauchte Werte waren:

$$f(\text{SbOSe}) = 0,08 \text{ und } f(\text{OSeCl}) = f(\text{ClSeCl}) = 0,16.$$

Der Wert 0,09 wurde sowohl für die 4 Torsionskoordinaten, die zur Aufstellung der Symmetriekordinaten dienten, als auch für die 2 zusätzlichen Torsionen 4-1-7-8 und 5-1-7-8 eingesetzt.

Das Diagonal-Valenzkraftfeld wurde in F-Matrizen-Blocks in Termen der Symmetriekordinaten umgewandelt. Die daraus berechneten Frequenzen sind in Tab. 2 aufgeführt. Diese Frequenzwerte wurden als Richtschnur für eine probeweise Zuordnung der experimentellen Daten verwendet.

Mit einer verfeinerten Kraftfeldberechnung ließen sich die mit den beobachteten Wellenzahlen übereinstimmenden Schwingungs-

frequenzen, die in Tab. 2 aufgeführt sind, errechnen. Als experimentell erhaltene Frequenzen wurden zumeist die Ramanfrequenzen der $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SeOCl}_2$ -Schmelze bei 90°C^5 genommen, die durch IR-Werte des festen Adduktes⁵ und Ramanfrequenzen des Feststoffes⁵⁻⁷ und der Schmelze bei $200^\circ\text{C}^{6,7}$ gestützt bzw. ergänzt wurden. Einige nicht-beobachtete Frequenzwerte (Tab. 2, in Klammer) wurden aus den Berechnungen, die mit dem Eingangskraftfeld erhalten wurden, übernommen. Tab. 2 enthält auch die Werte der Verteilung der potentiellen Energie (PED), die aus dem letztlich erhaltenen Kraftfeld berechnet wurden und eine versuchsweise und angenäherte Beschreibung der Normalschwingungen.

Tab. 3 zeigt die Änderungen der Symmetrie-Kraftkonstanten ausgehend vom Eingangskraftfeld zum letztlich erhaltenen Kraftfeld, wobei nur die wichtigsten Werte aufgeführt sind.

Diskussion

Die verfeinerte Kraftfeldberechnung ergab eine bemerkenswerte Erniedrigung der Sb—O- und Se—O-Valenzkraftkonstanten. Die jeweiligen Diagonalelemente der \mathbf{F} -Matrix betragen 2,88 und 3,42 $\text{mdyn}/\text{Å}$. Zusätzlich tritt ein signifikanter Wechselwirkungsterm von $-0,21 \text{mdyn}/\text{Å}$ zwischen den entsprechenden beiden Koordinaten auf. Weiterhin ergibt sich auch ein Wechselwirkungsterm von

Tabelle 4. Ber. mittlere Schwingungsamplituden (Å) bei 0 und 298 K für $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$

Abstand		$T = 0 \text{ K}$	$T = 298 \text{ K}$
	Sb—Cl	0,042	0,051
	Sb—O	0,044	0,048
	Cl ... Cl, kurz	0,069	0,11
	Cl ... Cl, lang	0,057	0,073
in SbCl_5	{(Sb) Cl ... O, kurz	0,07	0,11
	{(Sb) Cl ... O, lang	0,058	0,068
	Se—Cl	0,045	0,054
	Se—O	0,043	0,046
in SeCl_2	Cl ... Cl	0,073	0,12
	(Se) Cl ... O	0,072	0,12
	Sb ... Se	0,050	0,116

$-0,22 \text{mdyn}/\text{Å}$, bedingt durch eine Kopplung zwischen 2 Sb—Cl-Valenzen, zwischen S_1 und S_2 in A' . Ansonsten weist das letztlich erhaltene Kraftfeld nur geringfügige Modifikationen in Relation zum Eingangskraftfeld auf.

Die näherungsweise Beschreibung der Normalschwingungen auf der Basis der Verteilung der potentiellen Energie (Tab. 2) ist nur als ein Vorschlag zu betrachten. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die ν_{18} -Bande bei $293,5 \text{ cm}^{-1}$, die im Bereich der Metall—Chlor-Valenzfrequenzen liegt, nach unseren *PED*-Berechnungen einer Deformationsschwingung zugeordnet werden muß.

Mittlere Schwingungsamplituden

Das letztlich erhaltene Kraftfeld wurde auch zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden⁹ für alle Abstände im $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$ -Molekül benutzt. Die wichtigsten Werte für 0 und 298 K sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die mittleren Schwingungsamplituden der Cl...Cl-Abstände von der SeCl_2 -Gruppierung zum SbCl_5 -Rest wurden nicht aufgeführt, da sie als die unbestimmtesten angesehen werden. Desgleichen wurden die Werte für die großen Metall—Chlor-Abstände von einer Gruppierung zur anderen nicht mit aufgeführt.

Mittlere Schwingungsamplitudenwerte aus Elektronenbeugungsmessungen, die zum Vergleich bzw. Stützung des erhaltenen Kraftfeldes dienen könnten, liegen nicht vor.

Literatur

- ¹ Y. Hermodsson, *Arkiv Kemi* **31**, 199 (1969).
- ² Y. Hermodsson, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1313 (1967).
- ³ Y. Hermodsson, *Acta Cryst.* **13**, 656 (1960).
- ⁴ Y. Hermodsson, *Arkiv Kemi* **31**, 73 (1969).
- ⁵ M. Burgard, J.-P. Brunette und M. J. F. Leroy, *Inorg. Chem.* **15**, 1225 (1976).
- ⁶ W. Brockner, Habilitation, Techn. Universität Clausthal, 1976.
- ⁷ W. Bues, W. Brockner und F. Demiray, *Z. anorg. allg. Chem.* im Druck.
- ⁸ E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, *Molecular Vibrations*. New York: McGraw-Hill. 1955.
- ⁹ S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*. Oslo: Universitetsforlaget; Amsterdam: Elsevier. 1968.
- ¹⁰ W. Brockner, S. J. Cyvin und H. Hovdan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **11**, 171 (1975).
- ¹¹ R. Paetzold, *Z. Chem.* **4**, 272 (1964).
- ¹² R. A. Suthers und T. Henshall, *Z. anorg. allg. Chem.* **388**, 269 (1972).
- ¹³ M. Burgard und M. J. F. Leroy, *J. Mol. Struct.* **20**, 153 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. S. J. Cyvin
 Institutt for teoretisk kjemi
 Norges tekniske hogskole
 Universitetet i Trondheim
 N-7034 Trondheim-NTH
 Norway