Die Kristallstruktur des 2:1-Adduktes von Antimontribromid mit Biphenyl, $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}$

The Crystal Structure of the 2 : 1 Adduct of Antimony Tribromide with Biphenyl, $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}$

Annegret Lipka* und Dietrich Mootz

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Z. Naturforsch. **37b**, 695–698 (1982); eingegangen am 19. November 1981

Crystal Structure, Antimony Trihalides, Biphenyl

The crystal structure of $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{biphenyl}$ consists of pyramidally shaped SbBr_3 molecules and planar biphenyl molecules which form a centrosymmetric complex through bonding of the Sb atoms to the phenyl rings. The distance of the Sb atoms to the phenyl ring planes is 323 pm. Taking into account intramolecular bonds Sb–Br at an average of 250.9 pm, an intermolecular Sb...Br contact at 369.5 pm and the π -donor-acceptor interaction the Sb coordination is distorted ψ -octahedral.

The structure is discussed with regard to related compounds.

Molekülverbindungen zwischen Antimontrihalogeniden und Aromaten wurden bereits von Smith und Davis [1] und Menshutkin [2] berichtet. Strukturanalysen an Addukten von SbCl_3 mit Naphthalin [3], Phenanthren [4], *p*-Xylol [5], Biphenyl [6], Diphenylamin [7, 8] und von SbBr_3 mit Pyren [9] haben gezeigt, daß zwischen den Sb-Atomen und den aromatischen Systemen Wechselwirkungen vorliegen. Über die unterschiedlichen Akzeptoreigenschaften von SbCl_3 und SbBr_3 in Menshutkin-Komplexen ist bisher nur wenig bekannt. Shinomiya [10] schloß aus dem Grad der Schmelzpunkterhöhung bei der thermischen Analyse binärer Systeme, daß SbCl_3 ein stärkerer Akzeptor ist als SbBr_3 . Perkampus und Schönberger folgerten aus NQR-Spektren [11, 12] und Festkörper-Raman-Spektren [13] der Verbindungen $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Biphenyl}$ und $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{Biphenyl}$ auf identische Anordnung der SbBr_3 -Moleküle und unterschiedliche Anordnung der SbCl_3 -Moleküle im jeweiligen Komplex. Nachdem dieser Befund für $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Biphenyl}$ schon in einer vorangegangenen Arbeit [6] durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden war, wird im folgenden über die Kristallstruktur von $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{Biphenyl}$ berichtet.

Experimentelles

Die Synthese erfolgte durch Zusammenschmelzen der Komponenten (Molverhältnisse 2:1; SbBr_3 98%, Fa. Ventron; Biphenyl techn., doppelt umkristalli-

siert) in evakuierten Ampullen; Schmp. 60,5 °C. Wegen der thermischen Labilität der Substanz [2] war die Kristallzucht zunächst erschwert. Ein für photographische Voruntersuchungen und auch schon für eine vorläufige Strukturbestimmung hinreichender Einkristall konnte durch langsame Rekristallisation einer partiell aufgeschmolzenen Probe erhalten werden. Genauere Ergebnisse wurden aber erst mit einem Einkristall erhalten, der direkt im Markröhrchen durch ein Miniatur-Zonenschmelzverfahren mittels fokussierter Strahlung [14] gezogen war.

Strukturbestimmung

Die Gittermetrik und die Raumgruppe $P2_1/c$ wurden aus Filmaufnahmen bestimmt. Durch Vergleich von Zellvolumen und Volumeninkrementen [15] wurde die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle zu $Z=2$ ermittelt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten $a = 1130,5(5)$, $b = 1164,5(5)$, $c = 818,3(2)$ pm, $\beta = 107,66(3)^\circ$ und der Intensitäten von 1801 unabhängigen Reflexen erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁, MoK α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Die Struktur wurde schrittweise aus der Pattersonfunktion und nachfolgenden Strukturfaktorrechnungen und Fourier-synthesen aufgebaut. Die abschließende Verfeinerung konvergierte bei Korrektur von anomaler Dispersion, anisotroper Behandlung der Parameter und Bewichtung $1/w = \sigma_F^2 + (0,02 F_o)^2$ bei $R = 0,056$ bzw. $R_w = 0,067$ bei Berücksichtigung von 1383 beobachteten Reflexen ($|F_o| > 3,92 \sigma_F$). Einer abschließenden ΔF -Synthese konnten die Lagen der H-Atome nicht entnommen werden. Die erhaltenen Atomkoordinaten und äquivalenten thermischen Parameter sind in Tab. I aufgeführt. Listen der Strukturfaktoren und anisotropen thermischen Parameter können von den Autoren (A. L.) angefordert werden. Alle Rechnungen wurden mit einer

* Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Lipka.
0340-5087/82/0600-0695/\$ 01.00/0

Addukt	Abstand	Literatur
2 SbCl ₃ · Naphthalin	320	[3]
2 SbCl ₃ · Phenanthren	294 327	[4]
2 SbCl ₃ · <i>p</i> -Xylol	309	[5]
2 SbCl ₃ · Biphenyl	308 326	[6]
2 SbCl ₃ · Diphenylamin	308 309	[7]
SbCl ₃ · Diphenylamin	313	[8]
2 SbCl ₃ · Triphenylamin	313	[20]
2 SbCl ₃ · Dithienyl	315	[20]
2 SbBr ₃ · Pyren	330	[9]
2 SbBr ₃ · Biphenyl	323	diese Arbeit

Jedem Sb-Atom ist eindeutig ein Phenylring des Biphenylmoleküls zugeordnet; der Abstand zur Ringebene beträgt 323 pm und ähnelt den im $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{Pyren}$ [9] und in Addukten von SbCl_3 mit Aromaten [3–8, 20] gefundenen Werten (vgl. Tab. IV). Die SbBr_3 -Moleküle sind pyramidal aufgebaut. Der mittlere Bindungsabstand Sb–Br von $250,9 \pm 1,1$ pm ist kleiner als die Summe der kovalenten Radien (255 pm) und entspricht den in beiden Modifikationen des SbBr_3 [16, 17] und im $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{Pyren}$ [9] gefundenen Werten. Die Phenylringe im Biphenylmolekül sind koplanar angeordnet. Ein planares Molekül liegt auch im kristallinen Biphenyl [18] vor, allerdings wird es in neueren Arbeiten [19] als pseudo-planar im Sinne einer Fehlordnung diskutiert.

Bindungslängen und Bindungswinkel im $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{Biphenyl}$ entsprechen mit Mittelwerten $\langle \text{C–C} \rangle$ von 141 ± 2 pm und $\langle \text{C–C–C} \rangle$ von $120 \pm 3^\circ$ sowie 150(2) pm für die Einfachbindung den Erwartungen. Im SbBr_3 -Molekül definieren zwei Sb–Br-Bindungen eine Ebene, die mit 11° nur wenig gegenüber der Ausgleichsebene durch die Phenyl-C-Atome geneigt ist und auf der die dritte Sb–Br-Bindung nahezu senkrecht steht. Der Fußpunkt des Lots vom Sb-Atom auf dem Phenylring ist vom Ringmittelpunkt aus in Richtung auf die Atome C(3) und C(4) verschoben. Beide symmetrieäquivalenten SbBr_3 -Moleküle sind entgegengesetzt gerichtet an das Biphenylmolekül gebunden. Die Anordnung ähnelt der in der Struktur des $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{Pyren}$ [9] und unterscheidet sich ganz deutlich von denen in den Strukturen des $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Biphenyl}$ [6] und $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Phenanthren}$

[4]: In diesen sind zwei symmetrie-unabhängige SbCl_3 -Moleküle an die gleiche Seite des Aromaten gebunden, wobei Anordnung und Abstand zu dem jeweiligen Phenylring unterschiedlich sind (vgl. Tab. IV). Bei der gleichartigen Konstellation endständiger Phenylringe im Biphenyl, Phenanthren und Pyren kann eine mögliche Ursache für die strukturellen Unterschiede der SbCl_3 - und SbBr_3 -Addukte der größere Raumbedarf des Br-Atoms sein. Im SbBr_3 -Molekül ist der Bindungsabstand Sb–Br(2) mit 252,1(2) pm signifikant größer als die übrigen von 250,6(2) und 250,0(2) pm. Die lange Bindung ist korreliert mit einem intermolekularen Abstand $\text{Br} \cdots \text{Sb}$ desselben Bromatoms, der mit 369,5(2) pm deutlich kleiner ist als die Summe der van der Waals Radien (415 pm) und weitere intermolekulare Sb $\cdots$ Br-Abstände (> 400 pm). Bezieht man die Sb $\cdots$ Br- und π -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in die Betrachtung ein, so resultiert für das Sb-Atom verzerrt 4-oktaedrische Koordination. Das freie Elektronenpaar des Sb-Atoms scheint parallel zum Aromaten angeordnet zu sein, das Sb-Orbital, das partiell durch π -Elektronen aufgefüllt wird, senkrecht dazu. Über den kurzen Sb $\cdots$ Br-Kontakt bilden die SbBr_3 -Moleküle zentrosymmetrische cyclische Dimere; bei Berücksichtigung auch der π -Donor-Wechselwirkung mit dem Aromaten ergibt sich eine weitere Assoziation zu Ketten längs [101].

Die Autoren danken Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus für die Anregung zu dieser Arbeit und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für Förderung durch Sachmittel.

-
- [1] W. Smith u. G. W. Davis, *J. Chem. Soc.* **41**, 411 (1882).
[2] B. N. Menshutkin, *C.* **81**(2), 378 (1910); *C.* **82**(2), 751 (1911); *C.* **83**(1), 408 (1912); *C.* **83**(1), 807 (1912); *C.* **83**(2), 1436 (1912); *C.* **84**(1), 804 (1913); *J. Russ. Phys. Chem. Ges.* **43**, 1805 (1911).
[3] R. Hulme u. J. T. Szymański, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 753 (1969).
[4] A. Demaldé, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi u. M. E. Vidoni Tani, *Acta Crystallogr.* **B 28**, 147 (1972).
[5] R. Hulme u. D. J. E. Mullen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 802.
[6] A. Lipka u. D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 217 (1978).
[7] A. Lipka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 224 (1978).
[8] A. Lipka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **466**, 195 (1980).
[9] G. Bombieri, G. Peyronel u. I. M. Vezzosi, *Inorg. Chim. Acta* **6**, 349 (1972).
[10] C. Shinomiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **15**(7), 259 (1940).
[11] V. S. Grechishkin u. I. A. Kyuntsel, *Opt. Spektrosk.* **16**, 87 (1964).
[12] H.-H. Perkampus, *Wechselwirkung von π -Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*, Springer, Berlin 1973.
[13] H.-H. Perkampus u. E. Schönberger, *Chem. Phys. Lett.* **44**(2), 348 (1976).
[14] D. Brodalla u. D. Mootz, *Martinsrieder Symposium, Arbeitskreis KSAM der Fachgruppe Analytische Chemie der GDCh*, 1981.
[15] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Voss, Leipzig 1934.

- [16] D. W. Cushen u. R. Hulme, J. Chem. Soc. **1962**, 2218.
- [17] D. W. Cushen u. R. Hulme, J. Chem. Soc. **1964**, 4162.
- [18] J. Trotter, Acta Crystallogr. **14**, 1135 (1961); A. Hargreaves u. S. Hasan Rizvi, Acta Crystallogr. **15**, 365 (1962).
- [19] G.-P. Charbonneau u. Y. Delugeard, Acta Crystallogr. **B 33**, 1586 (1977); H. Cailleau, J. L. Baudour u. C. M. E. Zeyen, Acta Crystallogr. **B 35**, 426 (1979).
- [20] L. Korte, A. Lipka u. D. Mootz, 5th European Crystallographic Meeting, Kopenhagen 1979.
- [21] Programm ORTEP, C. K. Johnson, Techn. Rep. 5138, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., Version ORTEP II 1976.