

Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{SbCl}_6^-$

Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{SbCl}_6^-$

Carsten Lau, Bernhard Neumüller, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **52b**, 543–545 (1997);
eingegangen am 8. Januar 1997

Chloro-Cycloselenazanium Hexachloroantimonat(V), Synthesis, Crystal Structure

$[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{SbCl}_6^-$ has been prepared as red crystals by the reaction of the nitride chloride Se_2NCl_5 with antimony(III) chloride in dichloromethane. It was characterized by a crystal structure determination. Space group P1, $Z = 2$, 4396 observed unique reflections, $R = 0.030$. Lattice dimensions at -80°C : $a = 698.2$, $b = 699.7$, $c = 1510.5$ pm, $\alpha = 89.45^\circ$, $\beta = 86.18^\circ$, $\gamma = 68.22^\circ$. The structure consists of two symmetry-independent cations and two symmetry independent anions, which differ only slightly from each other. The cations contain Se_3N_2 five-membered rings, which deviate very little from planarity as shown by folding angles of 14° and 18° . The Se-N bond distances are between 171.4 and 176.4 pm suggesting double-bond constituents.

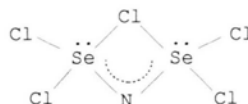
1. Einleitung

Wir berichteten unlängst über die Synthese und die Kristallstruktur von Chloro-Cycloselenazanium-tetrachlorogallat, das durch Reduktion von $[\text{Se}_2\text{NCl}_2]^+\text{GaCl}_4^-$ mit Triphenylantimon erhalten wurde [1]. Das Kation von $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{GaCl}_4^-$ enthält einen weitgehend planaren Se_3N_2 -Fünfring, der bereits Gegenstand von Kraftfeldrechnungen war [2]. Ähnliche Strukturen weisen auch die Cyclothiaselenazanium-Kationen in den Verbindungen $[\text{Se}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ [3] und $[\text{Se}_2\text{SN}_2\text{Cl}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NbF}_6, \text{SbCl}_6$) [4] auf. Sie entstehen durch Umsetzung von $(\text{SNCl})_3$ mit Se_2Cl_2 [3] bzw. durch Chlorierung von $[\text{Se}_2\text{SN}_2]_2^{2+}$ -Salzen oder durch Reaktion von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ mit Antimon- oder Phosphorpentachlorid [4,5]. Wir berichten hier über einen einfachen Zugang zu $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{SbCl}_6^-$, das wir ausgehend von dem kürzlich beschriebenen

Selennitridchlorid Se_2NCl_5 [6] in guter Ausbeute erhalten konnten.

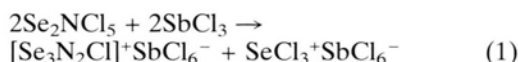
2. Ergebnisse

Setzt man Se_2NCl_5 , das nach der Kristallstrukturanalyse [6] eine zirkelähnliche Struktur hat, mit



Schema 1.

Antimontrichlorid in siedendem Dichlormethan um, so findet gemäß Gl. (1) Redox-Reaktion statt.



Das rote, feuchtigkeitsempfindliche Chloro-Cycloselenazanium-hexachloroantimonat(V) läßt sich von dem zugleich gebildeten blaßgelben $\text{SeCl}_3 + \text{SbCl}_6^-$ [7] durch fraktionierte Kristallisation trennen. Näheres hierzu siehe Lit. [8].

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}][\text{SbCl}_6]$.

Gitterkonstanten	$a = 698,2(1)$; $b = 699,7(1)$; $c = 1510,5(1)$ pm; $\alpha = 89,45(1)^\circ$; $\beta = 86,18(1)^\circ$; $\gamma = 68,22(1)^\circ$
Zellvolumen	$683,6(2) \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$\rho = 3,084$ g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P1
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	MoK α , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-80°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$4^\circ < 2\theta < 50^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4983
Zahl der unabhängigen Reflexe	4588
Zahl der beobachteten Reflexe	4396 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur (10 psi-scans), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 113,3$ cm ⁻¹
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Anzahl der Parameter	232
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL [14], ORTEP [15], PLATON-94 [16]
Atomformfaktoren, Δf , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,030
wR_2 (alle Daten)	0,0714 mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0328 \cdot P)^2 + (3,92 \cdot P)]$ und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2] / 3$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.



Tab. II. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]\text{SbCl}_6$.

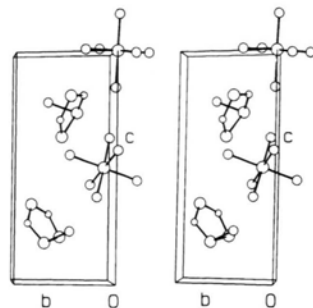
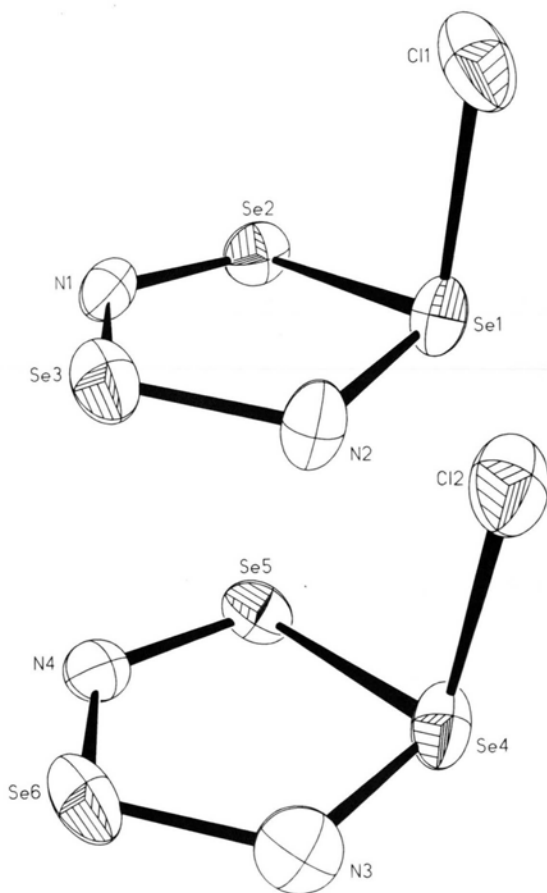
Individuum 1		Individuum 2	
Se(1)-Se(2)	241,7(1)	Se(4)-Se(5)	243,8(1)
Se(1)-N(2)	175,0(8)	Se(4)-N(3)	172,3(9)
Se(2)-N(1)	171,4(8)	Se(5)-N(4)	171,9(8)
Se(3)-N(1)	173,4(8)	Se(6)-N(4)	171,8(8)
Se(3)-N(2)	176,4(8)	Se(6)-N(3)	175,0(9)
Se(1)-Cl(1)	225,8(3)	Se(4)-Cl(2)	225,7(3)
Sb(1)-Cl	234,8–239,6(2)	Sb(2)-Cl	233,2–237,7(2)
Se(2)-N(1)-Se(3)	122,4(5)	Se(5)-N(4)-Se(6)	123,1(5)
Se(1)-N(2)-Se(3)	117,6(5)	Se(4)-N(3)-Se(6)	120,1(5)
Se(1)-Se(2)-N(1)	94,7(3)	Se(4)-Se(5)-N(4)	94,3(3)
Se(2)-Se(1)-N(2)	96,1(3)	Se(5)-Se(4)-N(3)	95,4(3)
N(1)-Se(3)-N(2)	105,3(4)	N(3)-Se(6)-N(4)	104,8(4)
N(2)-Se(1)-Cl(1)	107,0(3)	N(3)-Se(4)-Cl(2)	105,4(3)
Se(2)-Se(1)-Cl(1)	96,1(1)	Se(5)-Se(4)-Cl(2)	98,5(1)
Cl-Sb(1)-Cl	88,4(1)-91,75(9)	Cl-Sb(2)-Cl	88,0–91,7(1)
Interionische Kontaktabstände			
Se(1)⋯Cl(8a)	331,7(3)	Se(4)⋯Cl(10a)	337,3(3)
Se(1)⋯Cl(4a)	336,2(3)	Se(4)⋯Cl(12c)	338,4(3)
Se(2)⋯Cl(8b)	328,2(3)	Se(6)⋯Cl(5c)	334,2(3)
Se(3)⋯Cl(12b)	343,5(3)		

3. Kristallstrukturanalyse

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel.*

$[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{SbCl}_6^-$ kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wie aus der Wiedergabe der Elementarzelle hervorgeht (Abb. 1), ist die Einführung von Inversionszentren und damit die Überführung in die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ nicht möglich.

In Abb. 2 sind die beiden symmetrieunabhängigen $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+$ -Ionen wiedergegeben, deren absolute Struktur bestimmt werden konnte (Flack-Parameter 0,02(1)). Die beiden Individuen unterscheiden sich nur wenig voneinander, ebenso wie die zugehörigen Hexachloroantimonat-Ionen. Die Bindungslängen und -winkel der ersteren (Tab. II) sind auch nur geringfügig von der früher beschriebenen Struktur des $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{GaCl}_4^-$ [1] verschieden. Deutlicher hingegen unterscheiden sich die Faltungswinkel $\text{Se}(2)\text{-Se}(3)\text{-N}(1)\text{-N}(2)/\text{Se}(1)\text{-Se}(2)\text{-N}(2)$ mit 18° und $\text{Se}(5)\text{-Se}(6)\text{-N}(3)\text{-N}(4)/\text{Se}(4)\text{-Se}(5)\text{-N}(3)$ mit 14° in den beiden $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+$ -Individuen des Hexachloroantimonats

Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]\text{SbCl}_6$.Abb. 2. Ansicht der beiden symmetrieunabhängigen $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+$ -Ionen in der Struktur von $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]\text{SbCl}_6$. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -80°C .

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406352 angefordert werden.

im Vergleich zur Struktur des Tetrachlorogallats, in dessen Kation der entsprechende Faltungswinkel nur 9° beträgt, was nahezu Planarität bedeutet

[1]. Die Ursache hierfür sehen wir in den unterschiedlichen Packungsverhältnissen, die zu verschiedenen interionischen Se...Cl-Kontakten führen, welche mit Abständen zwischen 328,2 und 343,5 pm erheblich unter der Summe der van der Waals-Radien von 365 pm liegen.

Die Abweichungen der Atome von den besten Se_3N_2 -Ebenen der beiden Individuen betragen im einzelnen (Zahlenwerte in pm):

Individuum 1: Se(1) 14, Se(2) -9, Se(3) 7, N(1) 4, N(2) -15

Individuum 2: Se(4) -10, Se(5) 6, Se(6) -6, N(3) 12, N(4) -2.

Dennoch lassen sich die Bindungsverhältnisse im wesentlichen wie im $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+$ -Ion des Tetrachlorogallats [1] verstehen. Die relativ kurzen Se-N-Bindungen, die zwischen den Erwartungswerten von Se-N-Einfachbindung (186 pm [12, 13]) und Se=N-Doppelbindung (164 pm [12,13]) liegen, dürften wie in anderen Nitridchloriden des Selen, für die Ab initio-Rechnungen vorliegen [2,6,9–11], im wesentlichen durch polare Bindungsverstärkung zustandekommen.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

-
- [1] R. Wollert, B. Neumüller, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **616**, 191 (1992).
- [2] J. Siivari, T. Chivers, R. S. Laitinen, Inorg. Chem. **32**, 4391 (1993).
- [3] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, Inorg. Chem. **29**, 1251 (1990).
- [4] A. Haas, J. Kasprowski, K. Angermund, P. Betz, C. Krüger, Y.-H. Tsay, S. Werner, Chem. Ber. **124**, 1895 (1991).
- [5] A. Haas, J. Kasprowski, Chimia **42**, 343 (1988).
- [6] C. Lau, B. Neumüller, W. Hiller, M. Herker, S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, K. Dehnicke, Chem. Eur. J. **2**, 1373 (1996).
- [7] B. Neumüller, C. Lau, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 1847 (1996).
- [8] C. Lau, Dissertation, Universität Marburg (1997).
- [9] R. Wollert, A. Höllwarth, G. Frenking, D. Fenske, H. Goesmann, K. Dehnicke, Angew. Chem. **104**, 1216 (1992); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **31**, 1251 (1992).
- [10] M. Broschag, I. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, C. M. Rienäcker, P. S. White, Heteroatom Chem. **1996**, 195.
- [11] M. Broschag, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. S. White, Inorg. Chem. **32**, 5734 (1993).
- [12] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca (1960).
- [13] V. Schomaker, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 37 (1941).
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Release 5.03 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI) (1995).
- [15] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1965).
- [16] A. L. Spek, PLATON-94, University of Utrecht (1994).