

Synthesen, ^{121}Sb -Mößbauer-Spektren und Strukturen von $[\text{SbF}_3(18\text{-Krone-6})]$, $[\text{SbF}_3(18\text{-Krone-6})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $[(\text{SbF}_3)_2(12\text{-Krone-4})]$

Synthesis, ^{121}Sb -Mößbauer Spectra and Structures of $[\text{SbF}_3(18\text{-Crown-6})]$, $[\text{SbF}_3(18\text{-Crown-6})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, and $[(\text{SbF}_3)_2(12\text{-Crown-4})]$

Irina Becker, Marcus Windhaus, Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

Institut für Physikalische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität,
Schloßplatz 4, D-48149 Münster

Herrn Prof. Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 870–876 (1994); eingegangen am 30. Dezember 1993

Crown Ether Complexes of SbF_3 , ^{121}Sb -Mößbauer Spectra, Crystal Structure

The crown ether complexes $\text{SbF}_3(18\text{-crown-6})$ (**1**), $\text{SbF}_3(18\text{-crown-6}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) and $(\text{SbF}_3)_2(12\text{-crown-4})$ (**3**), have been prepared by reactions of SbF_3 and the corresponding crown ether. They have been characterized by IR, Raman and ^{121}Sb -Mößbauer spectroscopy, and by X-ray structure determinations. The s electron density at the Sb atom is diminished in these complexes. **1** and **2** show a symmetrical half-sandwich structure, with coplanar O atoms and Sb–O distances ranging from 298 to 321 pm. **3** has a band-like structure. The two metal centers adopt different stereochemistries. The Sb–O distances are in the range from 269 to 325 pm. One oxygen atom of 12-crown-4 has a bridging function. Crystal data for **1**: space group $\text{P}2_12_12_1$, $a = 823,1(1)$, $b = 1146,1(2)$, $c = 1807,0(3)$ pm, $Z = 4$; **2**: space group $\text{P}2_1/c$, $a = 1257,7(3)$, $b = 828,9(2)$, $c = 1895,5(5)$ pm, $\beta = 93,68(2)^\circ$, $Z = 4$; **3**: space group $\text{P}2_1/c$, $a = 805,6(1)$, $b = 2143,1(4)$, $c = 836,4(2)$ pm, $\beta = 90,98(1)^\circ$, $Z = 4$.

1. Einleitung

Als starke Lewis-Säure bildet Antimotrifluorid mit einer Vielzahl von Lewis-Basen Additionsverbindungen und Komplexe. In Fortführung unserer Arbeiten an Verbindungen des Antimon(III) mit SbF_nO_m -Koordinationsphäre [1] haben wir jetzt systematisch die Komplexbildung zwischen SbF_3 und Kronenethern verschiedener Ringgröße studiert.

Im Vordergrund unseres Interesses stehen die Stereochemie der Sb(III)-Koordination, die Rolle des freien Elektronenpaares sowie die Messung und Interpretation der Mößbauerspektren, um Informationen über die Oxidationsstufe und den Bindungscharakter der Antimonatome zu erlangen. Hier berichten wir über die Darstellung und Charakterisierung der Kronenetherkomplexe $[\text{SbF}_3(18\text{-Krone-6})]$ (**1**), $[\text{SbF}_3(18\text{-Krone-6})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) und $[(\text{SbF}_3)_2(12\text{-Krone-4})]$ (**4**), sowie $\text{SbF}_3(\text{Cyclam}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan).

Analoge Komplexe des SbCl_3 , auch des AsCl_3 und BiCl_3 mit Kronenethern und Thiakronenethern wurden in jüngster Zeit von K. Dehnicke *et al.* [2] und N. W. Alcock, G. R. Willey *et al.* [3] untersucht. Erstere teilten vor kurzem auch die Struktur und das Mößbauerspektrum von $\text{SbF}_3(15\text{-Krone-5})$ mit [4]. Die Mößbauerspektren der SbCl_3 -Komplexe wurden ebenfalls kürzlich diskutiert [5].

2. Experimenteller Teil

2.1 Darstellung der Verbindungen

$[\text{SbF}_3(18\text{-Krone-6})]$ (**1**). 1,8 g (10 mmol) SbF_3 werden in 5 ml 40% Flußsäure gelöst. Dazu tropft man eine Lösung von 2,65 g (10 mmol) 18-Krone-6 in 20 ml Methanol. Bei Raumtemperatur bilden sich innerhalb einiger Tage farblose, nadelförmige Kristalle. Ausb. 4,1 g (92%).

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{SbF}_3$ (443,06)

Ber. C 32,53 H 5,46 F 12,86%,

Gef. C 32,18 H 5,39 F 12,82%.

$[\text{SbF}_3(18\text{-Krone-6})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**). 4,43 g $\text{SbF}_3(18\text{-Krone-6})$ werden unter sorgfältigem Aus-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mattes.

Tab. I. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung.

	1	2	3
Formel	SbF ₃ (18-Krone-6)	SbF ₃ (18-Krone-6) · CH ₃ CN	(SbF ₃) ₂ (12-Krone-4)
Molmasse	443,06	484,11	533,71
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>a</i> (pm)	823,1(1)	1257,7(3)	805,6(1)
<i>b</i> (pm)	1146,1(2)	828,9(2)	2143,1(4)
<i>c</i> (pm)	1807,0(3)	1895,5(5)	836,4(2)
β (°)	90	93,68(2)	90,98(1)
<i>V</i> (nm ³)	1,7046	1,9717	1,4438
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D_c</i> (g/cm ³)	1,715	1,631	2,456
<i>D_m</i> (g/cm ³)	1,690	1,636	2,408
Abs. Koeff. μ (mm ⁻¹)	1,67	1,81	2,88
Abs. Korrektur	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan
Kristallgröße (mm)	0,35×0,25×0,08	0,17×0,22×0,12	0,08×0,1×0,18
Meßtemperatur (K)	120	298	120
Diffraktometer-Typ	Siemens R3 m	Syntex P3	Siemens R3 m
Meßbereich in 2θ (°)	4–54	4–54	4–58
gemessene Reflexe	2160	4853	4222
unabh. Reflexe mit <i>I</i> ≥ 1,96σ(<i>I</i>)	2055	3217	3168
Anzahl der Parameter	201	318	289
<i>R</i>	0,0212	0,0560	0,0293
<i>R_w</i>	0,0222	0,0565	0,0291

schluß von Feuchtigkeit in 20 ml Acetonitril gelöst. Nach Eindampfen des Lösungsmittels auf die Hälfte des Ausgangsvolumens bilden sich innerhalb von 1–2 h farblose, nadelförmige Kristalle von **2**. Ausb. 4,12 g (85%).

Analyse: C₁₄H₂₇O₆NSbF₃ (484,11)

Ber. C 34,73 H 5,62 F 11,77%,

Gef. C 34,57 H 5,55 F 11,41%.

[SbF₃]₂(12-Krone-4) (**3**). Zu einer Lösung von 3,6 g (20 mmol) SbF₃ in Methanol/Flußsäure [1:1] (10 ml) wird langsam eine Lösung von 1,76 g (10 mmol) 12-Krone-4 in 20 ml Methanol zuge tropft. Aus dieser Lösung bilden sich bei 0 °C innerhalb weniger Tage quaderförmige, farblose Kristalle von **3**. Ausb. 4,48 g (84%), Fp. 145,3 °C.

Analyse: C₈H₁₆O₄Sb₂F₆ (533,71)

Ber. C 18,00 H 3,02 F 21,36%,

Gef. C 17,77 H 3,03 F 21,12%.

[SbF₃(Cyclam)·4H₂O] (**4**). Zu einer Suspension von 0,36 g frisch sublimiertem SbF₃ (2 mmol) in 5 ml Acetonitril tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 0,345 g Cyclam (2 mmol) in 10 ml Acetonitril. Man rührt den Ansatz 4 d und saugt den weißen Niederschlag von **4** ab. Ausb. 0,78 g (86%).

Analyse: C₁₀H₃₂O₄N₄SbF₃ (541,13)

Ber. C 26,20 H 7,10 N 12,42 F 12,63%,

Gef. C 26,63 H 7,07 N 12,28 F 12,58%.

2.2 Strukturuntersuchungen

Kristallographische Daten, Angaben zu den Meßbedingungen mit MoK_α-Strahlung und zur Strukturverfeinerung sind in Tab. I zusammengestellt. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen von **1** und **2** erfolgte mit Standardverfahren. Die Lagen der Wasserstoffe wurden berechnet. Bei **3** machte sich die Fehlordnung des Kronenethers in großen anisotropen thermischen Parametern der Ringatome bemerkbar (*R* = 0,049). Die Einführung von Split-Atomen für alle Ringatome und die nachfolgenden anisotrope Verfeinerung (ohne Wasserstoffatome) verbesserten den *R*-Wert auf 0,029*.

2.3 Mößbauerspektren

Die ¹²¹Sb-Mößbauerspektren wurden bei einer Temperatur von 4,2 K aufgenommen; als Quelle diente Ba¹²¹SnO₃. Für die Messungen wurde ein Gerät von Oxford-Instruments Modell MD 306 Bad -Kryostat verwendet.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58146, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Kronenetherkomplexe **1** und **3** entstehen durch Reaktion von SbF₃, gelöst in 40% HF, mit dem jeweiligen Kronenether in Methanol. Sie sind an Luft gut haltbar. **2** erhält man durch Umkristallisieren von **1** in Acetonitril. Im festen Zustand verliert **2** langsam das Lösungsmittel. In den IR- und Raman-Spektren beobachtet man eine beträchtliche kurzweilige Verschiebung der Sb–F-Valenzschwingungen im Vergleich zum kristallinen SbF₃ als Folge des Verlustes der Brückenfunktion des Fluors zu benachbarten Antimonatomen. Die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung liegt in **1** bei 580 bzw. 535 cm⁻¹ und in **2** bei 590 bzw. 540 cm⁻¹. Die entartete Bande ν_{as} SbF₃ ist nicht aufgespalten; d.h. am Antimonatom herrscht lokale C_{3v}- oder C_{3v}-Symmetrie. Das IR-Spektrum von **3** zeigt bei 500–600 cm⁻¹ ein breites Absorptionsgebiet, das Ramanspektrum enthält Banden bei 611, 572, 555 und 520 cm⁻¹. Aufspaltung und Verschiebung sind hier besonders groß; die Umgebung des Antimons ist vermutlich unsymmetrisch. Durch die Koordination an SbF₃ werden die Banden der Kronenether nur unwesentlich nach kleineren Wellenzahlen verschoben. ν_{as} COC liegt in **1** bei 1100, in **2** bei 1110 cm⁻¹ und in **3** ebenfalls bei 1100 cm⁻¹. **4** entsteht in einer heterogenen Reaktion in Acetonitril. Es läßt sich nicht ohne Zersetzung umkristallisieren. Das IR-Spektrum enthält die wenig veränderten Banden von Cyclam; daneben erscheinen intensive Banden bei 3500, 1600 und 750 cm⁻¹, die dem Kristallwasser zuzuordnen sind, und bei 2300 cm⁻¹, die auf N–H···F/O-Brückenbindungen zurückzuführen sind. Die Sb–F-Valenzschwingungen liegen bei 540 und 510 cm⁻¹, d.h. bei niedrigeren Wellenzahlen, verursacht vermutlich durch die Beteiligung der Fluoratome an Wasserstoffbrückenbindungen. **4** ist somit sehr wahrscheinlich als ein Cyclam-Komplex des SbF₃ zu formulieren. Auch die Mößbauerspektren sprechen für diese Formulierung. Ohne Strukturanalyse sind aber ionische Strukturen wie etwa [H₂Cyclam][Sb₂O₆] nicht völlig auszuschließen.

3.1 Kristallstrukturen

Tab. I und II enthalten die wichtigsten Abstände und Bindungswinkel der drei Strukturen. Die

Abb. 1 und 2 zeigen die räumliche Anordnung von SbF₃ in Bezug auf den Liganden in der Struktur von **1**, Abb. 3 die Umgebung von Sb(1) und Sb(2) in der Struktur von **3**, Abb. 4 die Fehlordnung des Kronenethers 12-Krone-4 in dieser Struktur.

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in SbF₃(18-Krone-6) (**1**) und SbF₃(18-Krone-6)·CH₃CN (**2**).

	1	2
Sb–F(1)	192,3(2)	192,7(5)
Sb–F(2)	192,2(2)	192,4(5)
Sb–F(3)	192,1(2)	192,5(4)
Sb–O(1)	300,5(2)	301,3(5)
Sb–O(2)	321,4(2)	320,1(4)
Sb–O(3)	297,5(2)	297,8(4)
Sb–O(4)	311,0(2)	315,3(5)
Sb–O(5)	299,1(3)	298,0(4)
Sb–O(6)	315,3(2)	317,4(5)
F(1)–Sb–F(2)	87,2(1)	86,4(2)
F(1)–Sb–F(3)	87,1(1)	86,7(2)
F(2)–Sb–F(3)	86,7(1)	86,4(2)
C–O–C	110,5(3)–112,8(3)	110,9–114,0
C–O–Sb	101,3–123,9	101,3–122,3

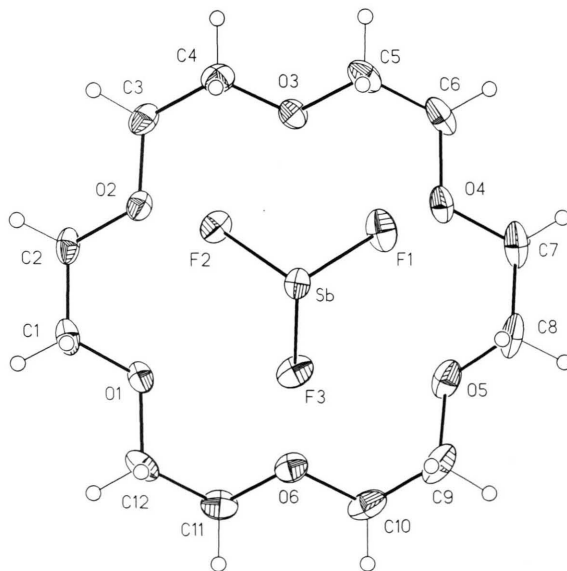
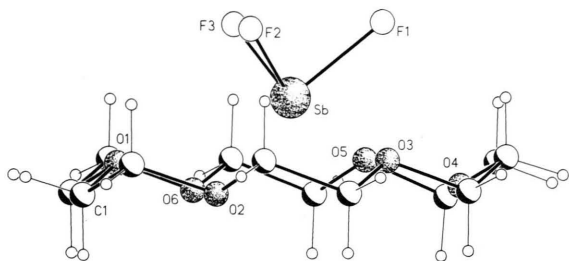
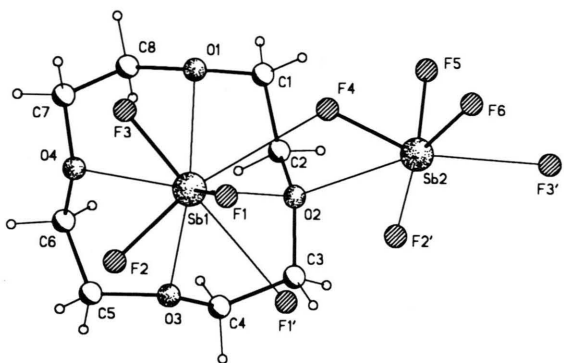
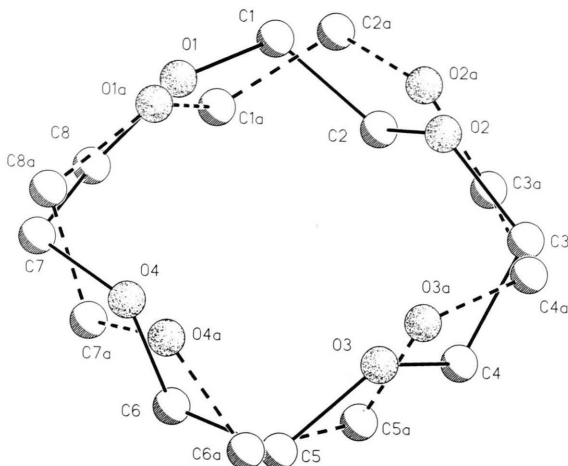


Abb. 1. Struktur von **1** mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit); Blick entlang der dreizähligen Achse.

Abb. 2. Struktur von **1**, seitliche Ansicht.Abb. 3. Struktur von **3** mit jeweils einer Orientierung des Kronenethers.

1 und **2** enthalten isolierte Moleküle der Zusammensetzung $\text{SbF}_3(18\text{-Krone-6})$. Ihre Struktur ist im Rahmen der Standardabweichungen identisch. Acetonitril ist in **2** nicht an das Antimon koordiniert, sondern befindet sich in einem Hohlraum der Struktur. In der folgenden Diskussion wird daher im wesentlichen auf die Werte der Struktur von **1** Bezug genommen. Das $\text{SbF}_3(18\text{-Krone-6})$ -Molekül besitzt, mit dem Antimonatom fast genau

Abb. 4. Fehlordnung des Kronenethers 12-Krone-4 über zwei Positionen in der Struktur von **3**.

im Zentrum, C_3 -Symmetrie, und, sieht man von einer Drehung der SbF_3 -Gruppe in bezug zum Kronenether um *ca.* 5° ab, C_{3v} -Symmetrie. Die SbF_3 -Einheit ist an alle sechs Sauerstoffatome des Kronenethers gebunden, so daß eine Halbsandwich-ähnliche Struktur resultiert. Antimon liegt 125,4 pm (in **2**: 128,6 pm) oberhalb der mittleren Ebene durch die sechs Sauerstoffatome. Es behält die ψ -tetraedrische Koordination bei, wobei das freie Elektronenpaar in den Hohlraum des Kronenethers gerichtet ist. Die Ebene durch die drei Fluorliganden ist gegenüber der mittleren Ebene durch die Sauerstoffatome nur um $1,4^\circ$ (in **2** um $0,4^\circ$) geneigt. Die Sb–O-Abstände variieren zwischen 297,5(2) und 321,4(2) pm, wobei zwei Gruppen von Bindungen zu unterscheiden sind: Die gestaffelt zu den Sb–F-Bindungen (s. Abb. 1) liegenden Sb–O-Bindungen sind mit 299,0 pm als Mittelwert deutlich kürzer als die ekliptisch liegenden Bindungen mit dem Mittelwert von 315,9 pm. Die Sb–F-Abstände betragen im Mittel 192,2(2) pm, die F–Sb–F-Winkel $87,0(1)^\circ$ (in **2** $86,5(2)^\circ$). Im Vergleich zu SbF_3 [6] – der Mittelwert der drei kurzen Sb–F-Abstände ist hier 192(2) pm, der der dazugehörigen Bindungswinkel $87,3(1,5)^\circ$ – sind diese Werte nicht signifikant verschieden. Die kürzesten $\text{F} \cdots \text{H}(\text{C})$ -Abstände betragen 243–248 pm. Kurze intermolekulare Abstände treten nicht auf.

Im Gegensatz zu **1** und **2** liegt $[(\text{SbF}_3)_2(12\text{-Krone-4})]$ (**3**) nicht molekular vor. Die beiden

Antimonatome sind unterschiedlich koordiniert. Sie bilden zusammen mit dem Kronenether 12-Krone-4 eine Bandstruktur. Die zweidimensionale Verknüpfung innerhalb des Bandes, das am Rand durch den Kronenether begrenzt wird, erfolgt durch asymmetrische Fluorbrücken und ein Sauerstoffatom des Kronenethers. Der Kronenether ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Die asymmetrische Einheit innerhalb der Bänder und die Verknüpfung ist für beide Positionen in Abb. 3 dargestellt.

3 ist das erste Beispiel in der Reihe der Oxa-kronenether-Komplexe der Trihalogenide des Arsens, Antimons oder Bismuts, in dem ein Donoratom des Liganden zusätzlich zu einer endodontaten Koordination eine exodontate Koordination zu einem benachbarten Antimonatom besitzt. Es ist bemerkenswert, daß diese „intermolekulare“ Bindung Sb(2)–O(2) bzw. Sb(2)–O(2a) kürzer als die endodontate Bindung Sb(1)–O(2) bzw. Sb(2)–O(2a) ist (s. Tab. II). Eine ähnliche Verbrückung wurde bisher lediglich im Komplex SbCl₃(1,4,7-Trithiacyclononan) beobachtet [7]. Die kürzesten Sb...Sb-Abstände sind Sb(1)···Sb(1') 391,9(1) und Sb(1)···Sb(2') 420,2(1) pm. Die SbF₃-Gruppe mit Sb(1) als Zentralatom bildet in **3** wie in den übrigen Verbindungen dieses Typs mit dem Kronenether eine Halbsandwich-Struktur. Die Sauerstoffatome O(1) bis O(4) bzw. O(1a) bis O(4a) liegen nahezu in einer Ebene. Die mittleren Abweichungen sind mit 3,3 bzw. 1,2 pm deutlich kleiner als in SbCl₃·12-Krone-4 [3]. Sb(1) liegt

218,4 bzw. 212,5 pm oberhalb der genannten Ebenen. Die Ebene durch die Fluoratome bildet mit den Sauerstoffebenen Winkel von 53,6 bzw. 52,2°. Die C_{3v}-Symmetrie an Sb(1) ist stark gestört (s. Tab. II).

Sb(1) ist insgesamt neunfach von fünf Fluoratomen und den vier Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert. Die drei kurzen Sb–F-Bindungen sind im Vergleich zu **1** im Mittel um 3,4 pm aufgeweitet, die betreffenden Bindungswinkel um bis zu 3,6° verringert. Die Brückenbindungen Sb(1)–F(4) und Sb(1)–F(1') sind mit 289,9(3) und 267,9(3) pm länger als in SbF₃ [6] mit 261 pm. Die Länge der Sb–O-Bindungen variiert zwischen 277,6 und 324,9 bzw. 269,0 und 330,7 pm, wobei die Bindungen zu O(3) und O(4) bzw. O(3a) und O(4a) um mehr als 40 pm kürzer als die anderen beiden Bindungen sind. Sb(2) ist sechsfach koordiniert; die drei primären Bindungen zu F(4), F(5) und F(6) sind mit 189,1(3), 191,2(3) und 193,7(3) pm (Mittelwert 191,3 pm) kürzer als an Sb(1) oder auch in **1** und **2**. Die Ausnahmestellung wird durch relativ große F–Sb–F-Winkel bestätigt. Der Abstand zum exo-bindenden Sauerstoffatom Sb–O(2) bzw. Sb–O(2a) unterscheidet sich in den beiden möglichen Orientierungen des Makrocyclus mit 302,4 und 279,5 pm beträchtlich. Brückenbindungen zu F(2) und F(3) mit Bindungslängen von 270,2 bzw. 262,3 pm, die primär an zwei verschiedene Sb(1)-Atome gebunden sind, vervollständigen die Koordinations-sphäre an Sb(2).

12-Krone-4 ist, wie schon erwähnt, über zwei Positionen im Verhältnis 1:1 fehlgeordnet (s. Abb. 4). Beim Übergang von einer Position zur anderen kommt es zu einer beträchtlichen Verschiebung der Sauerstoffatome. Sie beträgt z.B. für O(2), das in O(2a) übergeht, 59,1 pm. Die Qualität der Meßdaten ließ zu, alle Atome der beiden Ringe mit anisotropen Auslenkungsfaktoren zu verfeinern. Die so erhaltenen C–O- und C–C-Abstände variieren von 141(2)–149(2) pm (Mittelwert 144,6 pm) bzw. 144(2)–155(2) pm (Mittelwert 150,2 pm). Beide Ringe liegen in der [3333]-Konformation [8] vor, mit den „Ecken“ an C(2), C(5), C(8) und C(11) bzw. an C(2a), C(5a), C(8a) und C(11a). Sie unterscheiden sich aber bei der gegebenen Orientierung in bezug auf die Lagen der Sauerstoffatome zu den Ecken. Sie lassen sich u.a. durch Drehung um eine zweizählige

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in (SbF₃)₂(12-Krone-4) (**3**).

Sb(1)–F(1)	197,9(3)	Sb(1)–O(2)	316,6
Sb(1)–F(2)	193,3(3)	Sb(1)–O(2a)	330,7
Sb(1)–F(3)	195,7(3)	Sb(1)–O(3)	280,9
Sb(1)–F(4)	289,9(3)	Sb(1)–O(3a)	279,9
Sb(1)–F(1')	267,9(3)	Sb(1)–O(4)	277,6
Sb(1)–O(1)	324,9	Sb(1)–O(4a)	269,0
Sb(1)–O(1a)	302,2		
Sb(2)–F(4)	193,7(3)	Sb(2)–F(3')	262,3(3)
Sb(2)–F(5)	189,1(3)	Sb(2)–O(2)	302,4
Sb(2)–F(6)	191,2(3)	Sb(2)–O(2a)	279,5
Sb(2)–F(2')	270,2(3)		
F(1)–Sb(1)–F(2)	83,6	F(4)–Sb(2)–F(5)	88,8(1)
F(1)–Sb(1)–F(3)	84,3	F(4)–Sb(2)–F(6)	88,0(1)
F(2)–Sb(1)–F(3)	88,5	F(5)–Sb(2)–F(6)	89,4(1)

Die Standardabweichungen für die Sb–O-Abstände betragen 0,8–1,0 pm.

Achse, die zwischen C(7) und C(8a) bzw. C(3) und C(4a) verläuft, angenähert ineinander überführen. Wegen der fehlenden Kompatibilität der Symmetrien von 12-Krone-4 und SbF₃ ist die Fehlordnung nicht unerwartet.

Abschließend einige zusammenfassende Bemerkungen zu den Komplexen des SbF₃ mit den Kronenethern 18-Krone-6, 15-Krone-5 [4] und 12-Krone-4. Die Makrocyclen besitzen dieselben, normalen Konformationen wie in den Komplexen von SbCl₃.

18-Krone-6 enthält *gauche*-C–C-Bindungen und *trans*-C–O-Bindungen, 12-Krone-4 neben vier *trans*- auch vier *gauche*-C–O-Bindungen mit einem mittleren Torsionswinkel von 76,7°, sowie vier *gauche*-C–C-Bindungen (mittlerer Torsionswinkel 61,5°). Antimon bildet jeweils Bindungen zu allen Sauerstoffatomen aus, die mit mittleren Abweichungen bis zu 23 pm in einer Ebene liegen. Die Abstände dieser Ebenen zum Antimonatom betragen 129 bis 218 pm. Er ist in **1** kleiner und in **3** größer als in den entsprechenden Verbindungen von SbCl₃ [3]. Die Sb–O-Abstände liegen in einem Bereich von 330,7–269,0 pm. Es handelt sich somit um relativ schwache Bindungen. Bindungslängen/Bindungsstärken-Berechnungen mit den Parametern von Brown und Altermatt [9] ergeben Bindungsstärken *s* von 0,027 bis 0,144. Die Summen der Bindungsstärken für die einzelnen Sb-Atome liegen zwischen 2,98 und 3,12.

Die C–C-Abstände in **1** – die Strukturbestimmung bei 120 °K ist relativ genau – sind mit 147,9(6) bis 150,0(7) pm (Mittelwert 148,6 pm) kürzer als der üblicherweise beobachtete Wert von 153–154 pm für C(sp³)–C(sp³)-Bindungen. Die Ursache dieses Effekts, der für 18-Krone-6 schon häufiger beobachtet wurde, ist noch unklar. Thermisch angeregte Schwingungen um die Gleichgewichtslagen sind vermutlich auszuschließen, da der Effekt auch bei 20 K beobachtet wird, wie die jüngste Strukturuntersuchung von [K(18-Krone-6)]·ClO₄ bei dieser Temperatur zeigte [10].

Mößbauerspektren

Die Mößbauerspektren sind in Abb. 5 zu erkennen. Die Spektren von **1**, **2** und **4** können mit nur einem Multiplett angepaßt werden, bei **3** benötigt man zwei Multipletts, um zu einer sinnvollen Anpassung zu gelangen; da sich die beiden Multi-

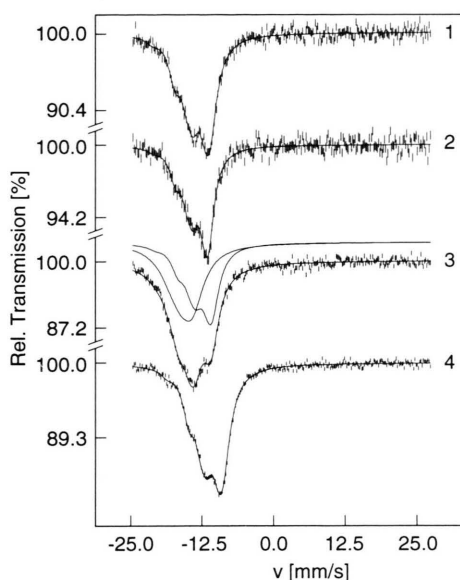


Abb. 5. Gemessene und berechnete Spektren für die Verbindungen **1**–**4**. Bei **3** wurden zur Verdeutlichung Simulationen der Spektrenanteile erstellt.

pletts im Spektrum von **3** stark überlagern, sind die Anpassungsparameter mit relativ großen Unsicherheiten behaftet. Die Anpassungsparameter für die Verbindungen **1**–**4** sind in Tab. IV wiedergegeben. Die beobachteten Isomerieverschiebungen weisen für alle Verbindungen auf Antimon in der Oxidationsstufe +III hin, bei Antimon(V)-Verbindungen wären Werte bei +3,5 bis –10,5 mm/s zu erwarten [11]. Die Isomerieverschiebung ist ein Maß für den Beitrag der s-Orbitale zur Elektrodendichte am Kernort. Sie ist in den Verbindungen **1**, **2** und **4** weniger negativ als in SbF₃. Durch die Ausbildung koordinativer Bindungen vom Antimon zu den O- bzw. N-Donoratomen der Kronenether kommt es zum Aufbau eines Donor-

Tab. IV. Mößbauer-Parameter der Verbindungen **1**–**4**.

Verbindung	δ [mm/s]	eQV_{zz} [mm/s]	Linienbreite [mm/s]
SbF ₃ [Cyclam]·H ₂ O (4)	–11,7	18,8	2,3
SbF ₃ [18-Krone-6] (1)	–13,8	19,0	2,2
SbF ₃ [18-Krone-6]·CH ₃ CN (2)	–14,1	18,9	2,3
Sb ₂ F ₆ [12-Krone-4] (3)	–16	14	4
	–13	19	3
SbF ₃	–14,8	17,1	

Akzeptor-Komplexes. Dadurch wird in diesem Fall die s-Elektronendichte am Antimonkern verringert.

Die Verbindung SbF₃[Cyclam] · 4 H₂O (**4**) zeigt die geringste negative Isomerieverschiebung, da die vier N-Donorzentren des Cyclams zusammen offenbar eine höhere Elektronendonorfähigkeit besitzen als die Sauerstoffatome der Kronenether. Nach Ballard *et al.* [12] können auch Wasserstoffbrückenbindungen, die hier zwischen N–H-Gruppen und Fluoratomen gebildet werden, eine verstärkte Abschirmung der s-Elektronen am Kern und damit die geringere negative Isomerieverschiebung bewirken. Die unterschiedliche Koordination der beiden Antimonatome von [(SbF₃)₂(12-Krone-4)] ist im Mößbauer-Spektrum zu erkennen.

Aufgrund der Strukturdaten sind bei **3** die Multipletts den beiden Antimonplätzen zuzuord-

nen. Das durch die vier Sauerstoffatome des Kronenethers koordinierte Sb(1) entspricht dem weniger negativ isomerieverschobenen Multiplett ($\delta = -13$ mm/s). Die Linienbreite von **3** ist gegenüber der natürlichen Linienbreite erhöht, was auf die Fehlordnung des Kronenethers zurückzuführen ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Henkel, Universität-Gesamthochschule Duisburg, für die Messung der Intensitätsdaten von SbF₃(18-Krone-6), Herrn Prof. Dr. W. Müller-Warmuth, Herrn Dr. B. Mosel und Herrn Dipl.-Chem. M. Prill für die Hilfe bei der Messung und Interpretation der Mößbauerspektren.

Die Arbeit wurde dankenswerterweise unterstützt durch ein Graduierten-Stipendium (I. B.) im Rahmen des Graduiertenkollegs „Präparative, strukturelle und theoretische Aspekte der Fluorchemie“.

-
- [1] K. Holz, R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **578**, 133 (1989).
 - [2] M. Schäfer, J. Pebler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **611**, 149 (1992).
 - [3] N. W. Alcock, M. Ravindran, G. R. Willey, *Acta Crystallogr.* **B 49**, 507 (1993).
 - [4] M. Schäfer, J. Pebler, B. Borgsen, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1243 (1990).
 - [5] M. Takahashi, T. Kitazawa, M. Takeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1779.
 - [6] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2751.
 - [7] G. R. Willey, M. T. Lakin, M. Ravindran, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 272.
 - [8] D. Funkemeier, R. Mattes, *Chem. Ber.* **124**, 1357 (1991).
 - [9] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **B 41**, 244 (1985).
 - [10] P. Luger, Chr. Andre, R. Rudert, D. Zobel, *Acta Crystallogr.* **B 48**, 33 (1992).
 - [11] D. P. E. Dickson, F. J. Berry, *Mößbauer-Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1986).
 - [12] J. G. Ballard, T. Birchall, *Can. J. Chem.* **52**, 2375 (1974).