

Einfluß von Liganden auf Metall-Metall-Bindungslängen: Die Strukturen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{FeCo}(\text{CO})_7[\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2]$

Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 30. April 1976

Die Fe–Fe-Bindungslänge in $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]_2$ ist mit 2.74 Å um 0.12 Å länger als die in einer entsprechenden Phosphorverbindung. Die Fe–Co-Bindungslänge in $\text{FeCo}(\text{CO})_7[\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2]$ ist dagegen mit 2.67 Å um nur 0.04 Å kürzer als die in der entsprechenden Arsenverbindung. Der Zusammenhang dieser Werte mit der Zahl und gegenseitigen Abstoßung der Carbonylgruppen in den Komplexen wird diskutiert.

Influence of Ligands on Metal-Metal Bond Lengths:

The Structures of $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]_2$ and $\text{FeCo}(\text{CO})_7[\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2]$

The Fe–Fe bond length in $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]_2$ of 2.74 Å is 0.12 Å longer than that in a corresponding phosphorus compound. The Fe–Co bond length in $\text{FeCo}(\text{CO})_7[\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2]$ of 2.67 Å, however, is only 0.04 Å shorter than that in the corresponding arsenic compound. The correlation of these values with the number and mutual repulsion of carbonyl groups in the complexes is discussed.

Metall-Metall-Bindungslängen sind variabel unter dem Einfluß sterischer^{1,2)} und elektronischer^{3,4)} Effekte. Da deren eindeutige Separation bisher nicht möglich ist, wird meist nur einer von beiden diskutiert. Für die Untersuchung der sterischen Einflüsse setzt das die Auffindung von Komplexen mit Metall-Metall-Bindung voraus, in denen die Ladungsverteilung möglichst ähnlich ist. Ein Ansatz dazu ist nach unserer Meinung die Untersuchung von Komplexen, die neben Carbonylliganden nur miteinander vergleichbare Brückenliganden tragen. Beim Versuch, so die Abhängigkeit der Metall-Metall-Bindungslängen von Zahl und Art der Liganden zu ermitteln, haben wir phosphor- und arsenverbrückte Zweikernkomplexe mit acht^{1,5)}, sieben²⁾ und sechs⁶⁾ Carbonylgruppen neben den Brückenliganden synthetisiert und kristallographisch untersucht. Die vorliegende Arbeit, die die Strukturen der Komplexe 2a und 3c beschreibt, rundet diese Arbeiten für die Verbindungstypen 2 und 3 ab, nachdem wir beide Verbindungen 1 schon beschrieben haben^{1,5)}.

¹⁾ H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B 30, 814 (1975).

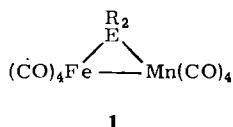
²⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 109, 229 (1976).

³⁾ B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, J. Organomet. Chem. 70, 413 (1974).

⁴⁾ H. B. Chin, M. B. Smith, R. D. Wilson und R. Bau, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5285 (1974).

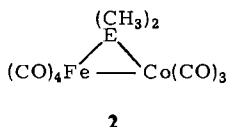
⁵⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2570 (1973).

⁶⁾ E. Keller, A. Trenkle und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 441 (1977), nachstehend.



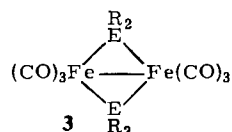
a: E = P, R = C₆H₅

b: E = As, R = CH₃



a: E = P

b: E = As



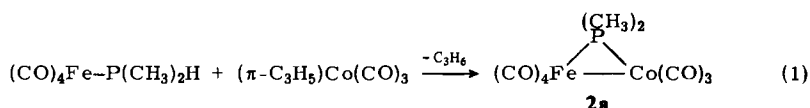
a: E = N, R = H

b: E = P, R = CH₃, C₆H₅

c: E = As, R = CH₃

Strukturbeschreibung von $\text{FeCo}(\text{CO})_7[\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2]$ (**2a**)

2a wurde analog zur entsprechenden Phosphor-Phenyl-Verbindung⁷⁾ gemäß Gleichung (1) dargestellt.



Die Verbindung ähnelt in ihrer Stabilität und in ihren IR-Spektren der Diphenylverbindung⁷⁾ und dem Dimethylarsenkomplex **2b**⁸⁾. Auch die Elementarzelle von **2a** ($a = 8.964(9) \text{ \AA}$, $b = 10.708(12) \text{ \AA}$, $c = 7.567(8) \text{ \AA}$, $\beta = 107.5(1)^\circ$; $d_{\text{bcr}} = 1.78 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{gef}} = 1.75 \text{ g/cm}^3$) ist fast deckungsgleich mit der von **2b**²⁾, und beide Verbindungen kristallisieren in derselben Raumgruppe $P2_1/m$. Zur Lösung der Struktur von **2a** wurde daher ein Modell verwendet, das alle Atomparameter von **2b** benutzte. Die Verfeinerung unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome konvergierte bei einem R-Wert von 3.9%. Abb. 1 zeigt ein Molekül von **2a**, die Tabellen 1–3 geben die molekularen Parameter wieder.

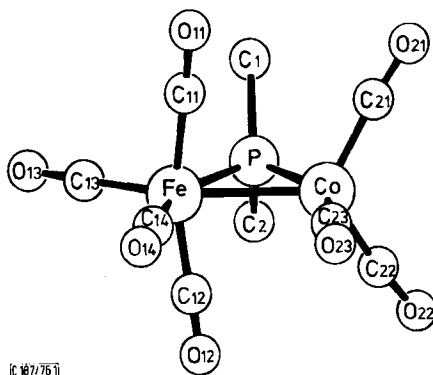


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{FeCo}(\text{CO})_7[\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2]$ (**2a**)

Mit drei Ausnahmen sind alle Abstände und Winkel in **2a** fast identisch mit denen von **2b**²⁾. Die Ausnahmen sind 1. die im Vergleich zu **2b** um durchschnittlich 0.035 \AA längeren Metall-C-Abstände *trans* zum Brückenatom, die auf eine größere π -Akzeptor-

⁷⁾ B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi und D. T. Thompson, Chem. Commun. 1968, 1506.

⁸⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2563 (1973).

fähigkeit des Phosphors im Vergleich zum Arsen hindeuten, 2. die durch das kleinere Brückenatom Phosphor bedingten kürzeren Metall-Brückenatom-Abstände Fe-P und Co-P, die dem Unterschied der Atomradien von Phosphor (1.10 Å) und Arsen (1.21 Å) entsprechen, und 3. der im Vergleich zu **2b** um 0.04 Å verkürzte Eisen-Kobalt-Abstand. Entsprechend den veränderten Bindungslängen im Fe-Co-P-Dreieck sind in **2a** die Winkel in diesem Dreieck gegenüber denen in **2b** geringfügig verändert.

Tab. 1. Atomparameter von **2a**

Atom	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Co	0,3577(1)	0,2500	0,4845(2)	2,08(6)	3,22(7)	2,50(7)	0,0	0,57(5)	0,0
Fe	0,2756(2)	0,2500	0,1152(2)	2,53(6)	3,84(8)	2,44(7)	0,0	0,73(5)	0,0
P	0,1235(3)	0,2500	0,3001(4)	2,1(1)	4,0(1)	2,8(1)	0,0	0,6(1)	0,0
C13	0,1319(13)	0,2500	-0,1081(15)	3,3(5)	6,0(7)	3,3(5)	0,0	1,3(4)	0,0
o13	0,0363(10)	0,2500	-0,2471(12)	4,4(4)	11,8(8)	3,1(4)	0,0	-0,2(3)	0,0
C14	0,4647(14)	0,2500	0,0698(16)	3,3(5)	5,5(7)	4,3(5)	0,0	1,4(4)	0,0
o14	0,5817(10)	0,2500	0,0446(13)	3,8(4)	10,2(7)	6,8(6)	0,0	2,7(4)	0,0
C23	0,5621(12)	0,2500	0,5028(16)	2,8(5)	5,5(7)	4,3(6)	0,0	0,7(4)	0,0
o23	0,6918(9)	0,2500	0,5171(12)	2,5(4)	9,9(7)	6,5(5)	0,0	1,0(3)	0,0
C11	0,2881(9)	0,4171(9)	0,1466(10)	4,0(4)	5,5(5)	3,0(4)	-0,8(3)	1,0(3)	0,7(3)
o11	0,2930(8)	0,5237(6)	0,1621(9)	7,7(4)	4,1(3)	7,1(4)	-0,9(3)	1,9(3)	0,7(3)
C21	0,3437(8)	0,3892(8)	0,6019(11)	3,4(3)	3,6(4)	4,1(4)	0,1(3)	0,9(3)	-0,2(3)
o21	0,3341(7)	0,4743(6)	0,6907(9)	6,2(3)	5,2(3)	7,3(4)	0,2(3)	2,0(3)	-2,2(3)
C1	-0,0083(9)	0,3844(9)	0,2905(11)	3,7(3)	6,4(5)	5,3(4)	2,5(4)	1,2(3)	0,5(4)

C 187/76 Tab. 1

Tab. 2. Atomabstände in **2a**

Abstand	Länge (Å)	Abstand	Länge (Å)
<u>1. Bindungslängen</u>		C13-O13	1,14(1)
Co-Fe	2,666(3)	C14-O14	1,12(2)
Co-P	2,142(3)	C21-O21	1,15(1)
Fe-P	2,228(4)	C23-O23	1,14(1)
P-C1	1,85(1)	<u>2. intramolekularer Kontaktabstand</u>	
Co-C21	1,76(1)	C14-C23	3,13(2)
Co-C23	1,80(1)	<u>3. einige intermolekulare Kontaktabstände</u>	
Fe-C11	1,80(1)	O13-(O23)'	3,07(1)
Fe-C13	1,79(1)	O11-(O21)'	3,19(1)
Fe-C14	1,83(1)	O21-(O23)'	3,32(1)
C11-O11	1,15(1)		

C 187/76 Tab. 2

Tab. 3. Bindungswinkel in **2a**

Winkel	Grad	Winkel	Grad
<u>1. am Kobalt</u>		C11-Fe-C12	165,4(3)
Fe-Co-P	53,9(1)	C11-Fe-C13	97,1(2)
Fe-Co-C21	119,4(3)	C11-Fe-C14	90,0(3)
Fe-Co-C23	92,0(4)	C14-Fe-C14	105,5(6)
P-Co-C21	97,1(2)	<u>3. am Phosphor</u>	
P-Co-C23	145,8(4)	Co-P-Fe	75,2(1)
C21-Co-C22	115,6(4)	Co-P-C1	121,0(3)
C21-Co-C23	100,8(3)	Fe-P-C1	118,7(3)
<u>2. am Eisen</u>		C1-P-C2	102,2(4)
Co-Fe-P	50,9(1)	<u>4. an den C-Atomen</u>	
Co-Fe-C11	82,8(2)	Fe-C11-O11	178,2(6)
Co-Fe-C13	151,9(4)	Fe-C13-O13	177,6(12)
Co-Fe-C14	102,6(4)	Fe-C14-O14	179,0(11)
P-Fe-C11	86,7(3)	Co-C21-O21	174,4(8)
P-Fe-C13	101,0(4)	Co-C23-O23	179,0(11)
P-Fe-C14	153,6(4)		

C 187/76 Tab. 3

Analog zum Molekül **2b** entspricht in **2a** die Fe–P-Bindungslänge von 2.23 Å dem Durchschnitt von Werten bekannter Komplexe^{1,9–18)} (2.20–2.26 Å), während die Co–P-Bindungslänge von 2.14 Å deutlich kürzer ist als der Durchschnittswert in bekannten Komplexen, bei denen die Co–P-Bindung meist über 2.20 Å lang ist^{19–27)}. Die sterischen und elektronischen Argumente für diese Molekülverzerrung sind diskutiert worden²⁾.

Strukturbeschreibung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**3c**)

Der Komplex **3c**²⁸⁾ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 15.019$ (12) Å, $b = 15.072$ (13) Å, $c = 15.806$ (13) Å, $\beta = 111.1$ (1)°, $d_{\text{ber}} = 1.95$ g/cm³, $d_{\text{ref}} = 1.92$ g/cm³. Die Schweratome der zwei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit wurden durch die Patterson-Synthese lokalisiert. Fourier-Synthesen

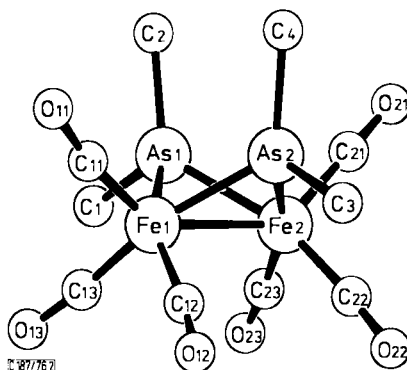


Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**3c**)

- ⁹⁾ H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **63**, 399 (1973).
¹⁰⁾ H. A. Patel, R. Fischer, A. J. Carty, D. V. Naik und G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.* **60**, C49 (1973).
¹¹⁾ Y. S. Wong, H. N. Paik, P. C. Chieh und A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 309.
¹²⁾ F. W. B. Einstein und R. D. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 442.
¹³⁾ R. J. Haines, R. Mason, J. A. Zubieta und C. R. Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 990.
¹⁴⁾ B. T. Kilbourn, W. A. Raeburn und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1906.
¹⁵⁾ P. M. Treichel, W. K. Dean und J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **12**, 2908 (1973).
¹⁶⁾ D. J. Dahm und R. A. Jacobson, *Chem. Commun.* **1966**, 496.
¹⁷⁾ J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 622.
¹⁸⁾ V. G. Albano, A. Araneo, P. L. Bellon, G. Ciani und M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **67**, 413 (1974).
¹⁹⁾ J. M. Coleman und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 542 (1967).
²⁰⁾ J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **14**, 423 (1968).
²¹⁾ B. R. Davis, N. C. Payne und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **8**, 2719 (1969).
²²⁾ F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1067.
²³⁾ V. G. Albano, P. L. Bellon und G. Ciani, *J. Organomet. Chem.* **38**, 155 (1972).
²⁴⁾ G. Davey und F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 698.
²⁵⁾ M. D. Brice, B. R. Penfold, W. T. Robinson und S. R. Taylor, *Inorg. Chem.* **9**, 362 (1970).
²⁶⁾ J. K. Stalick und J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **22**, 213 (1969).
²⁷⁾ R. C. Ryan und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6904 (1975).
²⁸⁾ J. Chatt und D. A. Thornton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1005.

und Kleinste-Quadrate-Verfeinerung unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für die Schweratome brachten die Lösung der Struktur bis zu einem R -Wert von 6,8%. Die Tatsache, daß die pseudo-zweizähligen Achsen der beiden Moleküle (s. u.) sehr nahe bei den kristallographischen Schraubenachsen liegen und daß darüber hinaus jeweils das eine Molekül eine nahezu innenzentrierte Lage im Teilgitter des jeweils anderen Moleküls einnimmt, führt zu sehr vielen Pseudo-Auslöschungen. Das damit verbundene ungünstige Verhältnis von beobachteten Reflexen zu variierten Parametern (1143:201) bedingt vornehmlich die hohen Standardabweichungen bei den Atomkoordinaten, Abständen und Winkeln dieser Struktur.

Abb. 2 gibt die Ansicht eines Moleküls von 3c, Tab. 4–6 die molekularen Parameter.

Tab. 4. Atomparameter von 3c

Atom	Molekül 1				Molekül 2			
	X	Y	Z	B	X	Y	Z	B
As1	0,5916(5)	0,4153(5)	0,3350(5)	a)	-0,0703(5)	0,3352(4)	0,1354(5)	a)
As2	0,4371(4)	0,4103(4)	0,1456(5)	a)	0,0894(4)	0,3396(4)	0,3235(4)	a)
Fe1	0,4343(6)	0,4648(6)	0,2823(6)	a)	-0,0651(6)	0,2843(7)	0,2758(6)	a)
Fe2	0,5699(6)	0,4994(6)	0,2067(6)	a)	0,0653(6)	0,2493(5)	0,1978(5)	a)
C1	0,684(4)	0,438(4)	0,456(4)	6(2)	-0,175(3)	0,281(3)	0,029(3)	3(1)
C2	0,631(4)	0,291(4)	0,342(4)	7(2)	-0,069(4)	0,461(3)	0,102(4)	5(1)
C3	0,335(3)	0,436(3)	0,031(3)	4(1)	0,182(4)	0,294(4)	0,448(4)	6(2)
C4	0,450(4)	0,280(4)	0,115(4)	6(1)	0,119(4)	0,470(3)	0,327(4)	6(1)
C11	0,388(3)	0,373(3)	0,325(4)	4(1)	-0,120(5)	0,367(5)	0,314(5)	8(2)
O11	0,357(3)	0,309(3)	0,346(3)	7(1)	-0,146(3)	0,432(3)	0,344(3)	7(1)
C12	0,326(5)	0,527(4)	0,212(4)	6(2)	-0,022(3)	0,208(3)	0,372(4)	3(1)
O12	0,265(3)	0,568(3)	0,176(3)	8(1)	-0,065(3)	0,160(3)	0,431(3)	7(1)
C13	0,457(5)	0,533(5)	0,374(5)	8(2)	-0,164(4)	0,221(4)	0,220(4)	5(1)
O13	0,485(3)	0,591(4)	0,430(3)	8(1)	-0,237(3)	0,183(3)	0,178(3)	8(1)
C21	0,651(4)	0,445(4)	0,162(4)	6(2)	0,140(4)	0,308(3)	0,159(4)	4(1)
O21	0,698(3)	0,403(3)	0,137(3)	8(1)	0,188(3)	0,344(2)	0,123(3)	7(1)
C22	0,516(4)	0,586(4)	0,124(4)	5(1)	0,145(4)	0,171(5)	0,274(4)	7(2)
O22	0,479(3)	0,634(3)	0,065(3)	7(1)	0,189(3)	0,113(3)	0,318(3)	8(1)
C23	0,647(4)	0,580(4)	0,278(3)	4(1)	0,019(4)	0,174(4)	0,114(4)	5(1)
O23	0,703(3)	0,628(3)	0,327(3)	6(1)	-0,020(3)	0,122(3)	0,054(3)	8(1)

C 187/76, Tab. 4, 1

a) die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} sind:

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Molekül 1						
As1	3,7(3)	5,9(3)	2,4(4)	-0,2(3)	1,1(3)	1,4(3)
As2	2,9(3)	3,9(3)	3,0(4)	-0,6(2)	1,3(2)	0,2(2)
Fe1	3,5(4)	3,6(5)	2,4(5)	-0,9(3)	1,6(3)	-0,1(3)
Fe2	2,6(4)	3,6(5)	3,4(6)	-0,5(3)	1,3(3)	0,6(4)
Molekül 2						
As1	3,3(3)	4,3(3)	2,7(4)	0,4(2)	1,0(2)	0,9(3)
As2	2,6(3)	4,8(3)	3,5(5)	-0,1(2)	0,9(3)	-0,5(3)
Fe1	2,8(4)	5,5(6)	2,6(5)	-0,2(3)	1,7(3)	0,0(4)
Fe2	3,5(4)	3,0(4)	1,6(5)	-0,1(3)	1,3(3)	-0,2(3)

C 187/76, Tab. 4, 2

Tab. 5. Atomabstände in **3c** (in Å)

Abstand	Molekül 1	Molekül 2	Mittelwert
1. Bindungslängen			
As1-Fe1	2,328(11)	2,322(13)	
As1-Fe2	2,312(12)	2,314(10)	2,32(1)
As2-Fe1	2,327(12)	2,322(11)	
As2-Fe2	2,309(10)	2,328(11)	
As1-C1	1,95(6)	2,02(4)	
As1-C2	1,96(6)	1,97(5)	
As2-C3	1,95(4)	2,08(6)	2,00(6)
As2-C4	2,05(6)	2,01(5)	
Fe1-Fe2	2,756(15)	2,716(15)	2,74(3)
Fe1-C11	1,79(6)	1,72(7)	
Fe1-C12	1,86(6)	1,83(5)	
Fe1-C13	1,71(8)	1,71(5)	
Fe2-C21	1,82(7)	1,71(6)	1,77(6)
Fe2-C22	1,82(6)	1,80(6)	
Fe2-C23	1,77(5)	1,69(6)	
C11-O11	1,16(7)	1,21(8)	
C12-O12	1,08(7)	1,13(7)	
C13-O13	1,20(9)	1,21(6)	
C21-O21	1,12(9)	1,19(8)	1,17(7)
C22-O22	1,15(7)	1,17(8)	
C23-O23	1,17(6)	1,21(7)	
2. weitere intramolekulare Abstände			
As1-As2	3,059(9)	3,077(9)	3,07(1)
C2-C4	3,64(9)	3,66(8)	3,65(8)

U 187/76 MB

Während die hohen Standardabweichungen eine Detaildiskussion der Molekülparameter von **3c** nur unter Vorbehalt möglich erscheinen lassen, erlauben die in den Tabellen gegebenen Durchschnittswerte eine vergleichende Betrachtung. Diese zeigt, daß die beiden unabhängigen Moleküle weitgehend in ihren Dimensionen übereinstimmen. Die wesentliche Ausnahme bilden die arsengebundenen Methylgruppen, die wahrscheinlich auf Grund von Packungseffekten in beiden Molekülen verschiedene Lagen einnehmen, am deutlichsten erkennbar an den recht verschiedenen C-As-C-Winkeln.

3c hat die für die Moleküle $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_2$ charakteristische Schmetterlingsstruktur²⁹⁾ mit dem entlang der Fe-Fe-Verbindungsline geknickten Vierring aus zwei Eisen- und zwei Brückenatomen. Der von den beiden Fe-Fe-As-Ebenen in **3c** gebildete Diederwinkel von 110° ist vergleichbar mit dem der anderen Moleküle dieser Art²⁹⁻³¹⁾. Dasselbe gilt mit Ausnahme der M-E- und M-M-Bindungslängen für alle wesentlichen Molekülparameter (Koordinationsgeometrie der Eisen-Atome, Orientierung der CO-Liganden, Winkel an den Eisen- und Arsenatomen). Ebenfalls erkennbar an den

²⁹⁾ B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **14**, 3103 (1975).

³⁰⁾ L. F. Dahl, E. Rodulfo de Gil und R. D. Feltham, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1653 (1969).

³¹⁾ L. F. Dahl, W. R. Costello und R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5422 (1968).

Winkeln und Abständen ist die Pseudo-*2mm*-Symmetrie von **3c**, wobei die beiden Pseudo-Spiegelebenen jeweils die beiden Fe- bzw. As-Atome enthalten und jeweils die beiden As- bzw. Fe-Atome ineinander überführen. In den Tabellen sind die durch die angenäherte Symmetrie zusammengehörenden Werte gruppiert. Insbesondere die Fe₂As₂-Kerne der beiden Moleküle **3c** gehorchen recht genau dieser nicht-kristallographischen Symmetriebeziehung, wobei die Fe-As-Abstände mit $2.32 \pm 0.01 \text{ \AA}$ im Bereich der für diese Bindungen bekannten Werte^{2, 6, 32)} liegen.

Tab. 6. Bindungswinkel in **3c** (Grad)

Winkel	Molekül 1	Molekül 2	Mittelwert	Winkel	Molekül 1	Molekül 2	Mittelwert	
<u>1. an den Arsen-Atomen</u>				As1-Fe1-C12	159(2)	152(2)		
Fe1-As1-Fe2	72,9(4)	71,7(4)	72,3(8)	As2-Fe1-C13	159(3)	161(2)	158(3)	
Fe1-As2-Fe2	73,0(4)	71,5(4)		As1-Fe2-C22	156(2)	158(3)		
				As2-Fe2-C23	159(2)	163(3)		
Fe1-As1-C2	125(2)	125(2)		As1-Fe1-C13	91(2)	88(2)		
Fe2-As1-C2	121(2)	124(2)	124(2)	As2-Fe1-C12	86(2)	87(2)	89(2)	
Fe1-As2-C4	126(2)	123(2)		As1-Fe2-C23	88(2)	90(2)		
Fe2-As2-C4	121(2)	124(2)	As2-Fe2-C22	91(2)	87(2)			
Fe1-As1-C1	125(2)	114(2)		Fe2-Fe1-C11	140(2)	145(3)		141(3)
Fe2-As1-C1	126(2)	116(1)	124(2)	Fe1-Fe2-C21	142(2)	138(2)		
Fe1-As2-C3	122(2)	116(2)	bzw. 116(2)	Fe2-Fe1-C12	106(2)	99(2)		
Fe2-As2-C3	123(2)	118(2)		Fe2-Fe1-C13	107(3)	107(2)		
C1-As-C2	91(2)	104(2)	93(2)	Fe1-Fe2-C22	104(2)	104(3)	105(3)	
C3-As-C4	94(2)	104(2)	bzw. 104(2)	Fe1-Fe2-C23	106(2)	109(2)		
<u>2. an den Eisen-Atomen</u>				C11-Fe1-C12	104(3)	103(3)		
As1-Fe1-As2	82,2(4)	83,0(4)	82,8(4)	C11-Fe1-C13	98(3)	99(3)	102(3)	
As1-Fe2-As2	82,9(4)	83,0(4)		C21-Fe2-C22	103(3)	103(3)		
As1-Fe1-Fe2	53,3(3)	54,0(3)		C21-Fe2-C23	101(3)	102(3)		
As2-Fe1-Fe2	53,2(3)	54,4(3)	53,9(4)	C12-Fe1-C13	94(3)	93(2)	93(2)	
As1-Fe2-Fe1	53,8(3)	54,3(3)		C22-Fe2-C23	89(2)	94(3)		
As2-Fe2-Fe1	53,8(3)	54,2(3)			<u>3. an den Carbonyl-C-Atomen</u>			
As1-Fe1-C11	96(2)	104(2)			Fe1-C11-O11	175(5)	170(6)	
As2-Fe1-C11	102(2)	100(2)	100(3)	Fe1-C12-O12	174(6)	173(5)		
As1-Fe2-C21	101(2)	99(2)		Fe1-C13-O13	166(8)	174(5)	173(5)	
As2-Fe2-C21	100(2)	95(2)		Fe2-C21-O21	173(6)	173(4)		
				Fe2-C22-O22	173(5)	173(5)		
			Fe2-C23-O23	176(5)	176(5)			

© 1977/76, S. 88

Die Metall-Metall-Bindungen

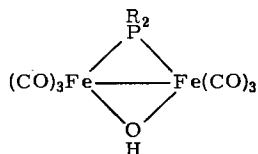
Die Metall-Metall-Bindungslänge von 2.666 \AA in **2a** ist sehr genau bestimmt, die beiden weniger genauen Werte in **3c** weichen nicht viel mehr als die Standardabweichung vom gemeinsamen Mittelwert von 2.74 \AA ab, so daß eine Diskussion unter Zugrundelegung dieser beiden Zahlen gerechtfertigt erscheint.

³²⁾ B. M. Gatehouse, Chem. Commun. 1969, 948.

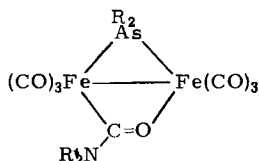
Als Faktoren, die die Metall-Metall-Bindungslängen in den Komplexen **2** und **3** bestimmen, kommen in Betracht die Radien der Metallatome, die geometrischen Ansprüche der Brückenliganden und die abstoßenden Wechselwirkungen vicinaler Carbonylgruppen. Eine vergleichende Betrachtung macht deutlich, daß die Kovalenzradien der Metallatome für die Diskussion hier ohne Wert sind, daß in den Komplexen **3** die Brückenliganden den entscheidenden Einfluß ausüben, und daß in den Komplexen **2** die Abstoßung der terminalen Liganden zu dem Brückenatom-Einfluß hinzukommt.

Die Kovalenzradien von Eisen und Kobalt werden meist zu 1,25–1,30 Å abgeschätzt. Das ergibt sich aus den Abständen der Metallatome im Gitter der festen Metalle³³⁾ und aus den Metall-Metall-Abständen in einfachen Zweikernkomplexen wie $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ³⁴⁾ (2,52 Å), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ³⁵⁾ (2,52 Å) und $\text{FeCoC}_5\text{H}_5(\text{CO})_6$ ³⁶⁾ (2,55 Å). Die wesentlich größeren Metall-Metall-Abstände in **2a** und **3c** verdeutlichen, daß ausdehnende Kräfte hier die Annäherung der Eisen- und Kobaltatome auf ihren ungestörten Kovalenzabstand verhindern.

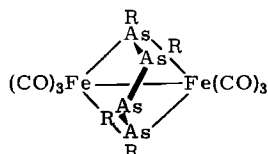
Daß die ausdehnenden Kräfte von den Brückenatomen P und As herrühren können, zeigt ein Vergleich der Komplexe **3a**, **3b** und **3c**. In **3a**³¹⁾ (E = N) beträgt der Eisen-Eisen-Abstand 2,40 Å, in **3b**²⁹⁾ (E = P) 2,62 Å und in **3c** (E = As, Durchschnittswert) 2,74 Å. Bei **3a** erzwingt das Brückenatom Stickstoff bereits eine außerordentlich kurze Fe–Fe-Bindung. In diese Serie ordnen sich die Komplexe **4**³⁷⁾ und **5**⁶⁾ gut ein, bei denen die Eisen-Eisen-Abstände von 2,51 Å bzw. 2,64 Å jeweils einen Kompromiß aus den Ansprüchen der beiden verschiedenen Brückenliganden darstellen. Die an **3b** und **3c** bestimmten Fe–Fe-Abstände ordnen sich ein in die aus der Literatur bekannten Werte. So ist die Eisen-Eisen-Bindung in sterisch ungehinderten Komplexen bei Phosphor-Überbrückung 2,62–2,66 Å lang^{9, 29, 37, 38)}, während ihr Abstand bei ausschließlicher Arsen-Überbrückung mindestens 2,68 Å beträgt^{2, 32)}.



4: R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(*p*)



5: R = CH_3



6: R = CH_3

Der kürzeste Wert von 2,68 Å stammt dabei von dem mit **3c** verwandten Komplex **6**, bei dem der Tetraarsen-Ligand offensichtlich ein stärkeres Zusammenrücken aller Schweratome erlaubt, was sich auch an dem im Vergleich zu **3c** (3,07 Å) deutlich kürzeren As–As-Abstand von 2,89 Å der beiden Brückenatome zeigt. Über verbrückte Kobalt-Kobalt-Bindungen sind wenig Angaben vorhanden, doch dürften sie und damit auch Eisen-Kobalt-Bindungen etwas kürzer sein^{19, 27, 39)} als verbrückte Eisen-Eisen-Bindungen.

³³⁾ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, S. 1020, Clarendon Press, Oxford 1975.

³⁴⁾ F. A. Cotton und J. M. Troup, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 800.

³⁵⁾ G. G. Sumner, H. P. Klug und L. E. Alexander, *Acta Crystallogr.* **17**, 732 (1964).

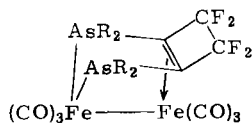
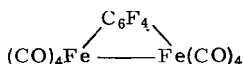
³⁶⁾ I. L. C. Campbell und F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 23.

³⁷⁾ A. J. Carty, G. Ferguson, H. N. Paik und R. Restivo, *J. Organomet. Chem.* **74**, C14 (1974).

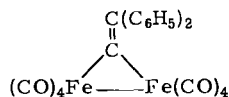
³⁸⁾ H. N. Paik, A. J. Carty, M. Mathew und G. J. Palenik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 946.

³⁹⁾ A. S. Foust, M. S. Foster und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5633 (1969).

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Zahl der Liganden in Zweikernkomplexen so groß wird, daß sterische Hinderung eintritt. Dies ist in den Komplexen **7**, **8** und **9** der Fall, die alle Fe–Fe–CO-Winkel nahe bei 90° haben, und bei denen daher die Abstoßung vicinaler CO-Gruppen gegen die Anziehung der beiden Eisenatome arbeitet.

7: R = CH₃

8



9

In **7**⁴⁰⁾ und **8**⁴¹⁾ mit ekliptischen CO-Gruppen sind die Fe–Fe-Bindungen mit 2.89 Å und 2.80 Å sehr lang, während in **9**⁴²⁾, das eine gestaffelte Anordnung der CO-Gruppen erlaubt, ihre Länge 2.64 Å beträgt. Dem Komplex **8** in ihrer Geometrie sehr ähnlich sind die beiden Komplexe **1a** und **1b**. **1a** (E = P)¹⁾ hat einen Fe–Mn-Abstand von 2.825 Å, **1b** (E = As)⁵⁾ einen von 2.848 Å. Die große Länge dieser Bindungen zusammen mit dem sehr geringen Brückenatom-Einfluß unterstützt die Aussage, daß hier CO–CO-Abstoßungen dominieren. Dem entspricht auch, daß in allen Molekülen **1**, **7**, **8** und **9** die kürzesten C–C-Abstände zwischen vicinalen CO-Gruppen bei 2.9 Å, dem van der Waals-Kontaktabstand, liegen.

In den hier untersuchten Komplexen sind bei **3c** keine intramolekularen CO–CO-Abstoßungen zu beobachten, während in **2a** der kürzeste intramolekulare Kontaktabstand C14–C23 mit 3.13 Å wie der entsprechende Abstand von 3.16 Å in **2b** noch recht kurz ist. Der geringe Brückenatom-Einfluß, der die Fe–Co-Bindung im phosphorverbrückten **2a** (2.666 Å) gegenüber dem arsenverbrückten **2b** (2.703 Å) nur um 0.04 Å schrumpfen läßt, entspricht dem damit zu ziehenden Schluß, daß in den Molekülen **2** CO–CO-Abstoßungen nicht zu vernachlässigen sind. Die Länge der Fe–Co-Bindungen spricht aber dafür, daß die Brückenatome den dominierenden Einfluß haben. Denn sie entspricht für **2b** etwa dem Wert in **3c** und für **2a** liegt sie an der oberen Grenze der für phosphorverbrückte Fe–Fe-Bindungen erhaltenen Werte (s. o.). Im Vergleich zu den Komplexen **1** zeigen beide Komplexe **2** deutlich (0.16 bzw. 0.14 Å) verkürzte Metall-Metall-Abstände.

Ein wesentliches Indiz dafür, ob in einem der hier diskutierten Komplexe der Brückenatom-Einfluß die Metall-Metall-Bindungslänge bestimmt, läßt sich erhalten, wenn man die Metall-Metall-Abstände gegen die Metall-Brückenatom-Abstände aufträgt. Dies ist in Abb. 3 für die Komplexe **1**, **2** und **3** geschehen. Man erkennt, daß nur für die Komplexe **3** eine Gerade der ungefähren Steigung 1 entsteht⁴³⁾, hier also der Brückenatom-Einfluß allein ausschlaggebend ist. Für die Komplexe **1** und **2** wird so erneut deutlich, daß dieser Einfluß hier stark abgeschwächt ist.

⁴⁰⁾ F. W. B. Einstein und J. Trotter, J. Chem. Soc. A 1967, 824.

⁴¹⁾ M. J. Bennett, W. A. G. Graham, R. P. Stewart und R. M. Tuggle, Inorg. Chem. 12, 2944 (1973).

⁴²⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 1282.

⁴³⁾ Die theoretisch zu erwartende Steigung dieser Geraden bei einem Winkel von 73° am Brückenatom ist 1.19.

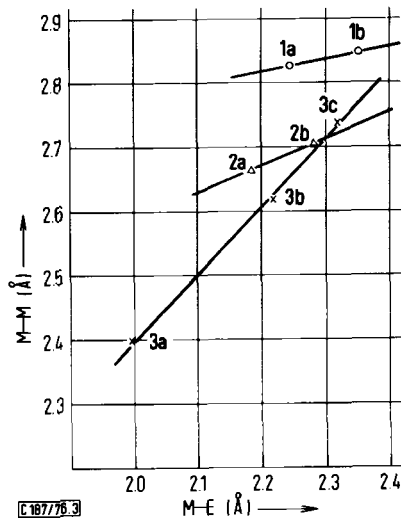


Abb. 3. Metall-Metall-Bindungsängen der Komplexe 1, 2 und 3 als Funktion der mittleren Metall-Brückenatom-Bindungsängen

Das Fazit aus den hier verglichenen sieben Molekülstrukturen 1, 2 und 3 ist erneut, daß die Metall-Metall-Bindung bei der Optimierung der Molekülgeometrie in Mehrkernkomplexen am wenigsten strukturbestimmend ist. Das wichtigste Prinzip hierbei scheint die gleichmäßige räumliche Verteilung der Liganden zu sein⁴⁴⁾. Erst wenn dies ohne Zwang möglich ist, können Brückenatom-Einflüsse wirksam werden. Und die Anordnung der Metallatome fügt sich in weitem Rahmen den durch die Liganden vorgegebenen Bedingungen. Eine Definition „echter“ Kovalenzradien von Metallen erscheint nach diesen Erkenntnissen unmöglich.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft* und dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt.

Experimenteller Teil

Tetracarbonyl-μ-(dimethylphosphido)-(tricarbonsylkobaltio)eisen (2a): 0.46 g (2.0 mmol) $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ⁴⁵⁾ und 0.36 g (2.0 mmol) $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Co}(\text{CO})_3$ ⁴⁶⁾ wurden in 1 ml n-Butanol 3 d gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus n-Butanol umkristallisiert, wobei 0.30 g (40%) rotbraunes **2a** vom Schmp. 105°C anfielen.

IR (CO-Valenzschwingungsbereich, in Cyclohexan): 2080 s, 2025 st, 2012 Sch, 2000 st, 1986 m, 1967 cm^{-1} s. – NMR (in Benzol, int. TMS): $\delta = 1.20$ ppm, $J = 10.8$ Hz.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{CoFePO}_7$ (371.7) Ber. C 29.06 H 1.61 Fe 15.01 Gef. C 28.76 H 1.86 Fe 14.62

Zur *Strukturbestimmung* von **2a** wurde ein Kristall der ungefähren Größe 0.10 mm × 0.15 mm × 0.30 mm verwendet. Sowohl durch Sublimation als auch durch Umkristallisation konnten nur nach [001] verwilligte Kristalle erhalten werden. Bei dem vermessenen Kristall

⁴⁴⁾ Vgl. B. F. G. Johnson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 211.

⁴⁵⁾ P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, Inorg. Chem. 11, 1609 (1972).

⁴⁶⁾ R. F. Heck und D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1097 (1961).

wurde das eine Individuum, das etwa 3% der Reflexintensität des anderen Individuums ergab, vom Diffraktometer-Suchprogramm und bei der Datensammlung ignoriert. Dadurch war es zur Erzeugung eines guten Datensatzes nur noch notwendig, die durch Superposition entstandenen Reflexintensitäten der reziproken Gitterebene $hk0$ entsprechend zu korrigieren. Bis zu einem Θ -Wert von 23° fielen auf dem Nonius-CAD-4-Diffraktometer 789 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ an. Da die Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe die große Verwandtschaft von **2a** und **2b**²¹⁾ aufzeigten, wurde auf Patterson- und Fourier-Synthesen verzichtet. Statt dessen wurden die Atomparameter von **2b** als Lösungsmodell eingesetzt und die Struktur davon ausgehend verfeinert. Bei der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese lagen die Extrema der Elektronendichte zwischen $+0.5$ und $-0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Die *Strukturbestimmung* von **3c**²⁹⁾ wurde an einem durch Sublimation bei $45^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr gewonnenen Kristall der ungefähren Größe $0.13 \text{ mm} \times 0.16 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm}$ durchgeführt. Von den bis zu einem Θ -Wert von 23° diffraktometrisch vermessenen 3147 Reflexen erfüllten nur 1143 die Bedingung $I > 2\sigma(I)$. Die Lösung der Patterson-Synthese war erschwert durch die oben erwähnte ungewöhnliche Lage der Moleküle in der Elementarzelle, die auch für die geringe Zahl ausreichend intensiver Reflexe verantwortlich ist. Anschließende Fourier-Synthesen zur Auffindung der leichten Atome und die Verfeinerung der großen Zahl von Atomparametern verliefen normal. Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte noch Elektronendichte zwischen $+0.7$ und $-0.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

[187/76]