

Stereochemie der Metall-Metall-Bindungen: Die Kristallstruktur von $\text{Cr}_2(\text{CO})_7(\text{C}_5\text{H}_5)\text{As}(\text{CH}_3)_2$

Erika Röttinger und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 18. Oktober 1977

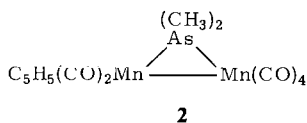
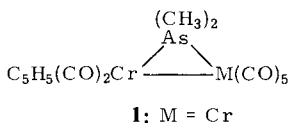
Die Kristallstruktur des Titel-Komplexes **1** wurde bestimmt. Häufung von Liganden im Molekül bewirkt den mit 319 pm sehr großen Cr–Cr-Bindungsabstand. Ein Vergleich mit den Strukturen verwandter Komplexe des Mangans und Eisens belegt den systematischen Einfluß der Liganden-zahl auf die Metall-Metall-Bindungslängen.

Stereochemistry of Metal-Metal Bonds: Crystal Structure of $\text{Cr}_2(\text{CO})_7(\text{C}_5\text{H}_5)\text{As}(\text{CH}_3)_2$

The crystal structure of the title complex **1** has been determined. Crowding of ligands in the molecule results in the very long Cr–Cr bond distance of 319 pm. A comparison with the structures of related complexes of manganese and iron shows the systematic influence of the number of ligands on the metal-metal bond lengths.

In ligandenverbrückten Mehrkernkomplexen sind die Metall-Metall-Bindungslängen nur in untergeordnetem Maße durch die Kovalenzradien der Metallatome bestimmt. Wesentlich stärkeren Einfluß darauf haben die geometrischen Ansprüche der Brückenatome und die gegenseitigen Abstoßungen vicinaler Liganden^{1–3}). Da die Reaktivität von Metall-Metall-Bindungen über ihre Länge zu steuern sein sollte⁴), besteht Interesse daran, die verschiedenen Einflüsse darauf systematisch zu analysieren.

Während sich vergleichende Untersuchungen wegen der beschränkten Zugänglichkeit der Verbindungen bisher auf Komplexe mit mittleren Metall-Metall-Bindungslängen beschränkten^{1–3}), liegen mit dem Titel-Komplex **1** und seinen Homologen⁴) nun Systeme mit recht großer Zahl von Liganden vor. Da schon der mit **1** verwandte Mangankomplex **2** auf Grund intramolekularer sterischer Hinderung ungewöhnliche Bindungsverhältnisse zeigte³), mußte für das um eine CO-Gruppe reichere **1** eine Struktur mit sehr großem Metall-Metall-Abstand vorhergesagt werden. Aufschluß darüber gab die Kristallstruktur-analyse von **1**, über die im folgenden berichtet wird.



¹) E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 430 (1977).

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

³) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3867 (1974).

⁴) Vgl. M. Börner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **111**, 2190 (1978), vorstehend, sowie darin zitierte Arbeiten.

Beschreibung der Struktur

Die Atomanordnung in **1** ist etwa so, wie man sie auf Grund der Struktur von **2** erwarten konnte: um den Cr₂As-Kern sind in dichter Packung die Liganden angeordnet. Von typischen Koordinationsgeometrien an den Metallatomen kann nicht gesprochen werden, denn unter Vernachlässigung der Chrom-Chrom-Bindung ist die Oktaedergeometrie an Cr1 und die „Klavierstuhl“-Geometrie an Cr2 nur sehr grob verwirklicht. Die arsenverbrückte Metall-Metall-Bindung ist durch diese Strukturbestimmung nachgewiesen. Die Verwandtschaft der Spektren und die Tatsache, daß **1** mit der entsprechenden Mo–W-Verbindung isostrukturell ist, sichern die Zusammensetzung aller Homologen von **1**⁴⁾. Abb. 1 gibt die Atomnumerierung von **1**, Tab. 1 und 2 die atomaren und molekularen Strukturparameter.

Tab. 1. Atomare Lageparameter von **1**

Atom	X	Y	Z	B
Cr1	0.1349(5)	0.3836(2)	0.0790(5)	a)
Cr2	0.6457(5)	0.3821(2)	0.3671(4)	a)
As	0.4433(3)	0.3237(1)	0.1567(3)	a)
C1	0.2237(31)	0.4437(11)	0.2121(30)	3.3(5)
C2	0.1053(33)	0.3370(11)	0.2000(31)	3.8(6)
C3	-0.0042(34)	0.3334(12)	-0.0821(33)	4.4(6)
C4	0.1925(39)	0.4291(13)	-0.0263(37)	5.1(7)
C5	-0.1394(40)	0.4122(14)	-0.0243(37)	5.4(7)
C6	0.5614(33)	0.3792(12)	0.4801(31)	4.0(6)
C7	0.7647(35)	0.3146(13)	0.4674(33)	4.5(6)
C8	0.6899(33)	0.4668(12)	0.3043(32)	4.1(6)
C9	0.8018(36)	0.4208(13)	0.2889(35)	4.7(7)
C10	0.9635(35)	0.4041(12)	0.4341(33)	4.4(6)
C11	0.9504(40)	0.4232(14)	0.5353(38)	5.8(8)
C12	0.7720(35)	0.4682(12)	0.4510(33)	4.4(6)
C13	0.3877(35)	0.2439(13)	0.1677(33)	4.6(7)
C14	0.4796(37)	0.3222(14)	0.0078(35)	5.1(7)
O1	0.2465(27)	0.4833(9)	0.2812(25)	6.0(5)
O2	0.0877(23)	0.3122(8)	0.2703(22)	4.8(4)
O3	-0.0877(25)	0.2965(9)	-0.1728(24)	5.6(5)
O4	0.2356(29)	0.4585(10)	-0.0837(28)	6.9(6)
O5	-0.3150(29)	0.4276(10)	-0.0950(27)	6.5(6)
O6	0.5092(24)	0.3797(8)	0.5524(22)	5.1(4)
O7	0.8409(26)	0.2728(9)	0.5279(25)	5.7(5)

a) anisotrope Temperaturfaktoren:

	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cr1	3.2(2)	2.5(2)	2.5(2)	0.3(2)	-0.4(2)	-0.3(2)
Cr2	3.2(2)	3.1(2)	2.1(2)	-0.2(2)	0.1(2)	0.4(2)
As	3.0(1)	3.2(1)	2.3(1)	0.5(1)	0.5(1)	0.5(1)

[1356/77 Tab.1]

Zur Stereochemie des Komplexes

Die intramolekularen Kontaktabstände (Tab. 2 und Abb. 1) zeigen, daß in der Koordinationssphäre von **1** keine Lücken sind. Dies wird besonders deutlich in der Verzahnung der Carbonyl- und Methylgruppen (C6 zwischen C1 und C2, C3 zwischen C13 und C14, C14 zwischen C3 und C4, C13 zwischen C2 und C3). Darüber hinaus werden einige CO-Gruppen durch sterische Hinderung leicht nach außen geknickt. Die Gesamt-Konfiguration des Moleküls entspricht somit einem Kompromiß aus Anziehung (durch

die Metall-Metall-Bindung) und Abstoßung (zwischen vicinalen Liganden). Diese Aussage ist äquivalent zu der von *Johnson*⁵⁾, daß die Metallatome in einem Mehrkernkomplex die Lagen einnehmen, die sich als Lücken in einem dichtest gepackten Liganden-Polyeder ergeben.

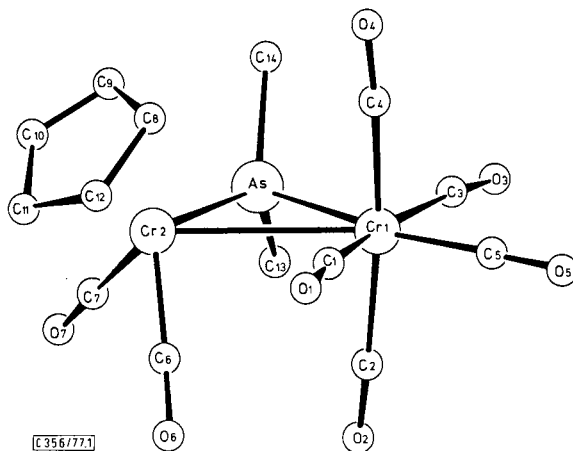


Abb. 1. Molekülstruktur von 1

Tab. 2. Atomabstände und Bindungswinkel in 1

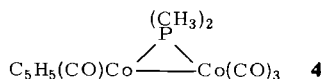
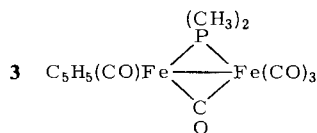
Abstand	Länge (pm)	Abstand	Länge (pm)	Winkel	Grad	Winkel	Grad
1. Bindungslängen				1. an Cr1			
Cr1-Cr2	319.2(6)	C5-O5	114(4)	Cr2-Cr1-As	46.5(1)	As-Cr2-C6	113.7(9)
Cr1-As	248.1(6)	C6-O6	117(3)	Cr2-Cr1-C1	66.9(8)	As-Cr2-C7	81.7(9)
Cr2-As	233.4(5)	C7-O7	115(4)	Cr2-Cr1-C2	84.9(8)	C6-Cr2-C7	78.2(1.3)
Cr1-C1	189(3)	2. intramolekulare Kontaktabstände		Cr2-Cr1-C3	124.5(9)	3. an As	
Cr1-C2	194(3)	Cr2-C1	300(3)	Cr2-Cr1-C4	90.2(1.0)	Cr1-As-Cr2	83.0(2)
Cr1-C3	187(3)	C1-C6	291(4)	Cr2-Cr1-C5	151.4(1.0)	Cr1-As-C13	111.7(9)
Cr1-C4	192(3)	C1-C8	322(4)	As-Cr1-C1	113.3(8)	Cr1-As-C14	112.7(1.0)
Cr1-C5	183(4)	C2-C6	309(4)	As-Cr1-C2	88.2(9)	Cr1-As-C13	122.9(9)
Cr2-C6	184(3)	C3-C13	333(4)	As-Cr1-C3	77.9(9)	Cr2-As-C14	122.9(1.0)
Cr2-C7	186(3)	C3-C14	333(4)	As-Cr1-C4	87.7(1.0)	C13-As-C14	102.3(1.3)
Cr2-C8	227(3)	C4-C14	331(5)	As-Cr1-C5	162.5(1.1)	4. an den C-Atomen	
Cr2-C9	219(3)	C7-C13	324(4)	C1-Cr1-C2	90.2(1.1)	Cr1-C1-O1	170(2)
Cr2-C10	220(3)	C12-O1	333(4)	C1-Cr1-C3	168.1(1.2)	Cr1-C2-O2	177(2)
Cr2-C11	214(4)	3. intermolekulare Kontaktabstände		C1-Cr1-C4	88.5(1.3)	Cr1-C3-O3	172(3)
Cr2-C12	224(3)	C11-(C12) ^a	338(5)	C1-Cr1-C5	84.2(1.3)	Cr1-C4-O4	176(3)
As-C13	200(3)	O1-(O4) ^a	327(3)	C2-Cr1-C3	94.6(1.2)	Cr1-C5-O5	176(3)
As-C14	195(3)	O1-(O5) ^a	335(3)	C2-Cr1-C4	174.8(1.3)	Cr2-C6-O6	177(2)
C8-C9	151(4)	O2-(O3) ^a	325(3)	C2-Cr1-C5	91.5(1.3)	Cr2-C7-O7	178(3)
C9-C10	136(4)	O2-(O7) ^a	297(3)	C3-Cr1-C4	87.7(1.3)	C12-C8-C9	109(3)
C10-C11	134(4)	O3-(O6) ^a	336(3)	C3-Cr1-C5	84.7(1.4)	C8-C9-C10	103(2)
C11-C12	154(5)	O3-(O7) ^a	321(3)	C4-Cr1-C5	93.4(1.4)	C9-C10-C11	116(3)
C12-C8	138(4)	O4-(O5) ^a	325(3)	2. an Cr2			
C1-O1	119(4)					Cr1-Cr2-As	50.5(11)
C2-O2	110(3)					Cr1-Cr2-C6	85.9(9)
C3-O3	120(4)					Cr1-Cr2-C7	116.8(9)
C4-O4	118(4)						

C35677 Tab. 2

⁵⁾ B. F. G. Johnson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 211.

Offensichtlich folgt auch die Lage der $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen sterischen Zwängen. Denn während die $\text{As}-\text{Cr}1$ -Bindung mit 248 pm im Bereich bekannter Werte für $\text{As}-\text{Cr}$ -Donorbindungen⁶⁻⁹⁾ liegt, hat $\text{As}-\text{Cr}2$ mit 233 pm eine Länge, aus der bisher auf einen deutlichen Doppelbindungsanteil geschlossen wurde¹⁰⁾. Da wir schon mehrfach die Verkürzung eines Metall-Brückenatom-Abstandes auf der Seite des weniger stark mit Liganden beladenen Metalls beobachtet haben^{1, 2)}, neigen wir dazu, dem sterischen Argument auch hier den Vorzug zu geben: die Ligandenanordnung an $\text{Cr}2$ ist auf der Seite des Arsenatoms weniger gedrängt, so daß eine Verkürzung der $\text{As}-\text{Cr}$ -Bindung auf einen „normalen“ Wert möglich wird. Das Einrasten der beiden $\text{As}-\text{CH}_3$ -Gruppen zwischen den anderen Liganden (sehr ähnliche Kontaktabstände $\text{C}13-\text{C}3$, $\text{C}13-\text{C}7$, $\text{C}14-\text{C}3$, $\text{C}14-\text{C}4$) und die damit verbundene Neigung der $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Einheit zu $\text{Cr}1$ hin entspricht dem.

Eine vergleichende Betrachtung der chemisch und strukturell verwandten Komplexe **1**, **2** und **3**¹¹⁾ läßt eine Systematik in ihrer Stereochemie deutlich werden. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen drei Komplexen besteht in der Zahl der CO -Liganden: 5 bei **3**, 6 bei **2** und 7 bei **1**. Der Übergang **3**–**2**–**1** (vgl. Abb. 2) läßt sich dabei so denken, daß die eine hinzukommende CO -Gruppe jeweils von hinten an das rechts gezeichnete Metallatom herantritt. Dabei weichen alle anderen CO -Gruppen geringfügig in Richtung auf das links gezeichnete Metallatom aus, wodurch die Abschirmung der Metallatome zwar größer wird, das Molekylvolumen und die Gesamtstruktur aber nur mäßig verändert werden. Während Abb. 2 die Gemeinsamkeiten betont, läßt Abb. 3 bei einer Projektion entlang der Metall-Metall-Bindung die Unterschiede zwischen **1**, **2** und **3** deutlich werden. Die Minimierung der intramolekularen Abstoßungen bewirkt die sehr variablen Koordinationsgeometrien, die nicht im Sinne einfacher Polyeder zu interpretieren sind. Auch das Auftreten oder Fehlen verbrückender bzw. halbverbrückender CO -Gruppen kann unseres Erachtens in diesen Komplexen nicht elektronisch¹²⁾ erklärt werden. Eine bestätigende Ergänzung der aus dieser Serienuntersuchung abgeleiteten Argumente sollte der Komplex **4** ermöglichen, der um eine CO -Gruppe ärmer als **3** wäre, der aber bisher nur in Form seines $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Analogens¹³⁾ bekannt ist.



⁶⁾ H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 1486 (1972).

⁷⁾ F. W. B. Einstein und R. D. G. Jones, *Inorg. Chem.* **12**, 1148 (1973).

⁸⁾ P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd und B. O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 953.

⁹⁾ F. A. Cotton und T. R. Webb, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 127 (1974).

¹⁰⁾ G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 455 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 434 (1975).

¹¹⁾ H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **63**, 399 (1973).

¹²⁾ F. A. Cotton und J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1233 (1974).

¹³⁾ R. C. Dobbie und D. Whittaker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2427.

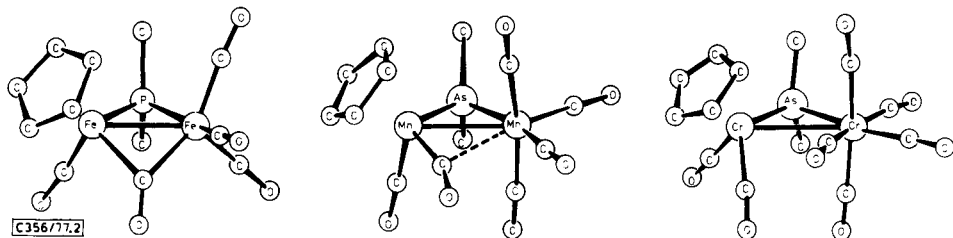


Abb. 2. Gegenüberstellung der Komplexe 3, 2 und 1

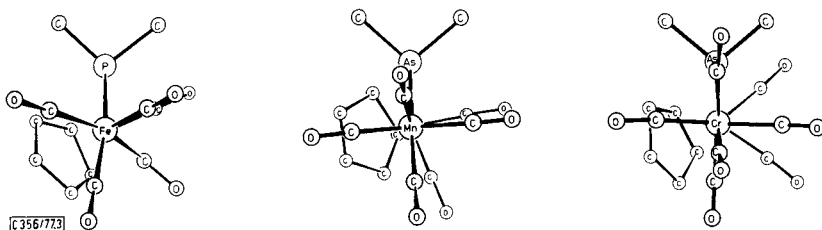
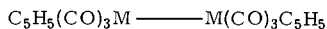
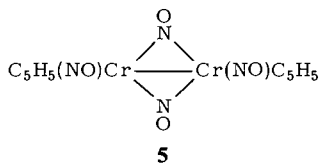


Abb. 3. Projektion der Komplexe 3, 2 und 1 entlang der Metall-Metall-Bindung

Die Metall-Metall-Bindung

Der Cr–Cr-Abstand in **1** beträgt 319 pm. Das liegt am oberen Ende eines recht weiten Bereiches für Cr–Cr-Einfachbindungen, der von 261 pm in **5**¹⁴⁾ bis 328 pm in **6a**¹⁵⁾ reicht. Es ist damit für **1** eine ähnlich schwache Metall-Metall-Bindung wie für **6a** anzunehmen, das bereits bei tiefen Temperaturen geringfügig paramagnetisch ist¹⁶⁾.



6a: M = Cr

b: M = Mo

c: M = W

Die Deutung für die lange Cr–Cr-Bindung liegt in der oben diskutierten Stereochemie von **1**: die kurzen intramolekularen Kontakte vicinaler Carbonylgruppen (speziell C6–C1 und C6–C2) erlauben keine stärkere Annäherung der beiden Chromatome. Damit ist es sinnlos, aus **1**, **5** oder **6** kovalente Radien für das Chromatom ableiten zu wollen. Hier wie in anderen Zweikernkomplexen^{1–3, 17, 18)} definiert die Packung der Carbonylgruppen, denen van der Waals-Durchmesser von etwa 300 pm zukommen⁵⁾, eine bevorzugte Lage für die Metallatome, die sich dementsprechend anordnen.

¹⁴⁾ R. M. Kirchner, T. J. Marks, J. S. Kristoff und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6602 (1973).

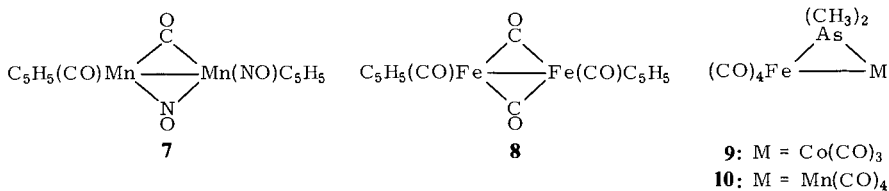
¹⁵⁾ R. D. Adams, D. E. Collins und F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. **96**, 749 (1974).

¹⁶⁾ Durch teilweisen Zerfall in monomere Einheiten oder durch Besetzung bezüglich der Cr–Cr-Bindung antibindender Niveaus¹⁵⁾.

¹⁷⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2570 (1973).

¹⁸⁾ H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 814 (1975).

Das Fehlen eines Metallradien-Einflusses wird auch durch Vergleich der isoelektronischen Serie **5**, **7**, **8**¹⁴⁾ deutlich, in der die Variation der Metallatome nur unwesentlichen Einfluß auf die Komplex-Stereochemie und die Metall-Metall-Abstände nimmt. Hier ist offensichtlich das Brückenatom-Gerüst der bestimmende Faktor. In der Serie **6a, b, c** dominiert dagegen wie bei **1** die Abstoßung der Carbonylgruppen, und eine kompensierende Kraft durch die Anziehung der Metallatome wird nur darin sichtbar, daß von der Chrom- zur Wolframverbindung die Metall-Metall-Abstände kürzer werden¹⁵⁾.



Ein Einfluß des Brückenatoms As auf die lange Cr–Cr-Bindung in **1** scheint ebenfalls nicht zu existieren, denn der Cr–As–Cr-Winkel ist mit 83,0° ungewöhnlich groß. Wenn man für Komplexe, in denen Brückenatome aus der fünften Hauptgruppe die Metall-Metall-Bindungslänge festlegen, an diesen Brückenatomen Valenzwinkel von etwas über 70° für normal erachtet^{1, 19)}, dann sollte die Cr–Cr-Bindung in **1** etwa 290 pm lang sein. Bei mit **1** vergleichbaren Komplexen paßt sich aber nicht die Metall-Metall-Bindung, sondern der Valenzwinkel am Arsen an. Dies macht z. B. der Vergleich (M–M-Abstand/M–As–M-Winkel) von **9** (270 pm/72,5°)²⁾, **10** (285 pm/74,5°)¹⁷⁾, **2** (291 pm/76,3°)³⁾ und **1** (319 pm/83,0°) deutlich.

Den überzeugendsten Beweis für die vorgebrachten stereochemischen Argumente liefert wieder die Serie **3** (Fe–Fe = 263 pm), **2** (Mn–Mn = 291 pm), **1** (Cr–Cr = 319 pm) (vgl. Abb. 2). Für jede hinzukommende Carbonylgruppe wird die Metall-Metall-Bindung um 28 pm aufgeweitet. Die Kontrolle von Metall-Metall-Bindungslängen über die Zahl der Liganden scheint uns damit verwirklicht. Es gilt jetzt, die damit verbundenen Reaktivitätsunterschiede zu nutzen.

Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* danken wir für die Überlassung von Rechenzeit.

¹⁹⁾ L. F. Dahl, E. Rodulfo de Gil und R. D. Feltham, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1653 (1969).

Experimenteller Teil

Kristalle von **1**⁴⁾ wurden aus Hexan, solche der entsprechenden Mo–W-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]\text{W}(\text{CO})_5$ (Mo–W) (**1a**) aus Benzol gewonnen. Trotz zahlreicher Versuche konnten von **1** nur Kristalle von mäßiger Qualität erhalten werden, was auch die Ursache für den relativ hohen *R*-Wert ist. Die Kristalldaten der monoklinen Elementarzellen sind:

	<i>a</i> (pm)	<i>b</i> (pm)	<i>c</i> (pm)	β (°)	<i>d</i> (ber.)	<i>d</i> (gef.) (g/cm ³)
1	808.0(15)	2408.3(10)	1170.8(4)	130.88(7)	1.81	1.77
1a	818(2)	2488(4)	1186(2)	130.9(2)	2.35	2.35

Als Raumgruppe wurde in beiden Fällen $P2_1/c$ mit $Z = 4$ ermittelt. Von einem Kristall von **1** der ungefähren Größe $0.25 \times 0.25 \times 0.30$ mm wurden mit einem Nonius-CAD4-Diffraktometer bis zu $\Theta = 23^\circ$ 1124 unabhängige Reflexe mit $I \geq 5\sigma(I)$ erhalten.

Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst. Die Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die drei Schweratome konvergierte bei Einheitswichtung bei einem *R*-Wert von 8.4%. Die Extremwerte in der abschließenden Differenz-Fouriersynthese betragen $+1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in der Nähe des C_5H_5 -Ringes und $-1.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in der Nähe des Arsenatoms.

[356/77]