

## DIE KRISTALLSTRUKTUR DES TRIS(MONOHAPTO)CYCLOPENTA- DIENYLANTIMON(III), (<sup>1</sup>*h*-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb

MATTHIAS BIRKHAHN, PETER KROMMES, WERNER MASSA und JÖRG LORBERTH\*

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg/Lahn  
(B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Oktober 1980)

### Summary

(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb was synthesized by treatment of Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> with excess monomeric cyclopentadiene in quantitative yield. The compound crystallizes in the space group *P*2<sub>1</sub>/*c* with *Z* = 4; *d*<sub>c</sub> 1.606 g cm<sup>-3</sup>; *a* 1036.5(15) pm; *b* 872.1(10) pm; *c* 1563.6(21) pm; β 109.47(12)°. At 223 K a set of 1849 unique reflections was obtained, 1574 with *F* > 2σ(*F*) have been used for refining the structure; full-matrix treatment with individual anisotropic temperature factors led to a reliability index *R*<sub>w</sub> = 0.025. The molecular structure unequivocally shows the existence of σ-bonded (<sup>1</sup>*h*-monohapto)cyclopentadienyl rings with approximate tetrahedral angles between the “best planes” of the five-membered rings and the Sb—C bond directions. The space-demanding non-bonding electron pair at the Sb atom influences the molecular packing: channels are formed along the *b*-axis of the elementary cell.

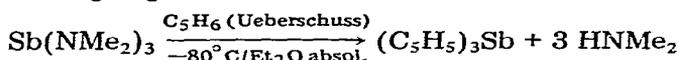
### Zusammenfassung

(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb wurde aus der Reaktion von Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> mit überschüssigem monomeren Cyclopentadien in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit *Z* = 4; *d*<sub>c</sub> 1.606 g cm<sup>-3</sup>; *a* 1036.5(15) pm; *b* 872.1(10) pm; *c* 1563.6(21) pm; β 109.47(12)°. Bei 223 K wurden 1849 unabhängige Reflexe erhalten, davon 1574 mit *F* > 2σ(*F*) für die Verfeinerung verwendet; Full-Matrix-Verfeinerung mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren führte zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von *R*<sub>w</sub> = 0.025.

Die Molekülstruktur zeigt eindeutig σ-gebundene (<sup>1</sup>*h*-monohapto)-Cyclopentadienylringe mit angenäherten Tetraederwinkeln zwischen den “besten Fünfringebenen” und den Sb—C-Bindungsrichtungen. Das platzbeanspruchende freie Elektronenpaar am Sb-Atom macht sich in der Packung der Moleküle bemerkbar: es werden kanalartige Hohlräume entlang der *b*-Achse der Elementarzelle gebildet.

Fischer et al. [1] berichteten 1960 erstmals über Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienylverbindungen des Wismuts und Antimons:  $(C_5H_5)_3Sb$  und  $(C_5H_5)_4Sb_2$  wurden als rote Öle bzw. rote Kristalle isoliert. Aus dem gleichen Arbeitskreis wurde 1970 [2] zusammen mit einer modifizierten Synthese die vollständige Charakterisierung des gelb gefärbten Tris(cyclopentadienyl)antimons mitgeteilt, dessen Molekülgestalt durch einen raschen Übergang von  $\pi$ - zu  $\sigma$ -gebundenen  $C_5H_5$ -Ringen, verbunden mit einem Symmetriewechsel von  $D_{3h}$  nach  $C_{3v}$ , beschrieben werden kann; ein  $(C_5H_5)_4Sb_2$  wurde nicht mehr erwähnt [2].

Über eine einfache und quantitativ ablaufende Reaktion von  $Sb(NMe_2)_3$  [3] mit monomerem Cyclopentadien in Ether bei  $-80^\circ C$  erhielten wir analysenreine, gelbgefärbte Kristalle von  $(C_5H_5)_3Sb$ , Fp.  $53^\circ C$ .



In unseren Arbeiten über die Dimethylmetallcyclopentadienyle der Elemente Arsen, Antimon und Wismut sowie über  $Me_2InC_5H_5$  [4,5] waren wir zu einem Bindungsvorschlag mit ausschliesslich  $\sigma$ -gebundenem  $C_5H_5$ -Liganden gekommen; die Strukturaufklärung eines Tris(cyclopentadienyl)metalls aus der Reihe der VB-Elemente war daher von vorrangigem Interesse. Ein aus etherischer Lösung gewonnener Einkristall wurde deshalb bei  $-50^\circ C$  einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

### Strukturbestimmung

Nachdem durch Filmaufnahmen bei Raumtemperatur die Raumgruppe  $P2_1/c$  und die Elementarzelle bestimmt wurden, erfolgte zur Verringerung des Einflusses der thermischen Schwingung die Intensitätsmessung bei  $-50^\circ C$ . Die wichtigsten experimentellen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Lösung der Struktur erfolgte aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese, die die Antimon-Position ergab. In nachfolgenden gewichteten Differenzfouriersynthesen und Verfeinerungsläufen erschienen stufenweise alle C-Atome. Die Verfeinerung der Grundstruktur mit isotropen Temperaturfaktoren führt zu einem  $R$ -Wert von 0.70 ( $R = \sum \|F_0\| - |F_c| / \sum \|F_0\|$ ) bzw.  $R_g$  von 0.073 ( $R_g = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2}$ ) mit  $w = 1$ . Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren ( $R = 0.041$ ,  $R_g = 0.048$ ) zeichneten sich in einer erneut gerechneten Differenzfouriersynthese die H-Atome ab; sie konnten mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die abschliessende Full-Matrix-Verfeinerung aller Parameter mit Wichtung der  $F_0$ -Werte nach  $k/\sigma^2$  ( $\sigma =$  Standardabweichung der  $F_0$ -Werte aus der Zählstatistik,  $k$  wurde zu 1.443 verfeinert) konvergierte sehr gut, so dass am Ende die maximale Parameterverschiebung beim 0.002-fachen der Standardabweichung lag, und ergab  $R_w = 0.025$  ( $R_w = \sum \sqrt{w} \|F_0\| - |F_c| / \sqrt{w} \sum \|F_0\|$ ), bzw.  $R = 0.031$ ,  $R_g = 0.029$ . (Die resultierenden Lageparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 und 3 zusammengefasst,  $F_0/F_c$ -Listen werden auf Verlangen zugesandt).

### Diskussion der Struktur

Wie aus Fig. 1 und 2 ersichtlich liegt das Sb-Atom an der Spitze einer trigonalen Pyramide, deren Basis von den C(1)-Atomen der drei Cp-Ringe gebildet

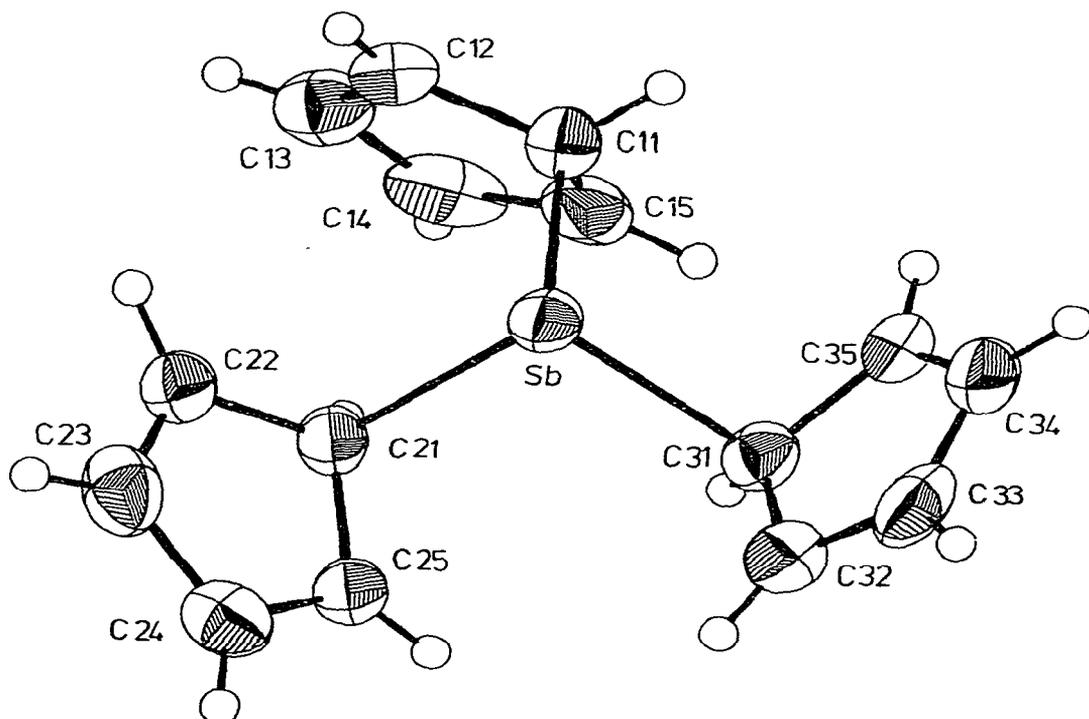


Fig. 1. Moleküldarstellung von Tris( $1h$ -cyclopentadienyl)antimon; Atome als 50% Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide.

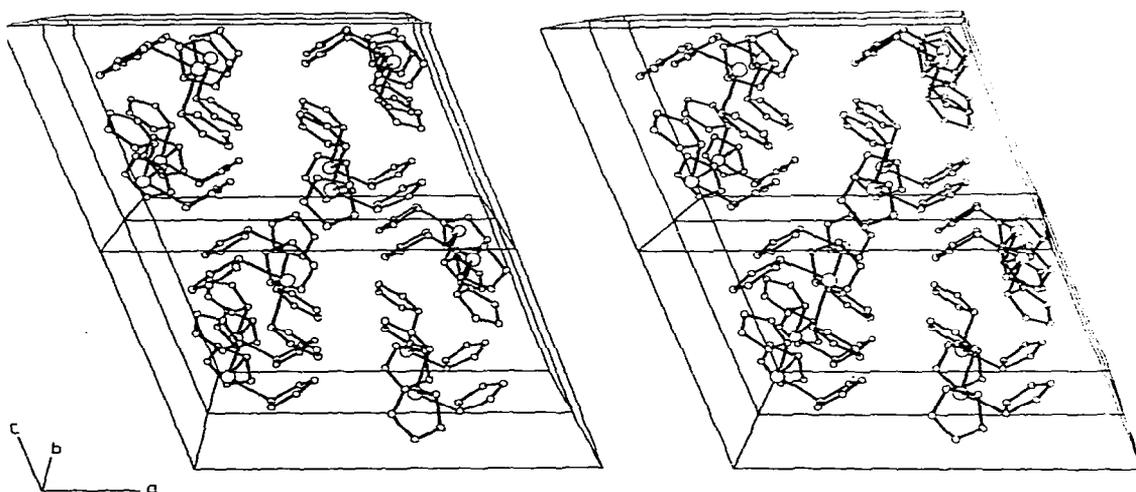


Fig. 2. Stereoprojektion der vierfachen Elementarzelle von  $(1h-C_5H_5)_3Sb$ ; Darstellung der Hohlräume entlang der  $b$ -Achse.

## TABELLE 1

DATEN ZUR RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON  $(C_5H_5)_3Sb$ 


---

 Kristalldaten bei  $-50^\circ C$ 
Raumgruppe:  $P2_1/c$   $Z = 4$  $a$  1036.5(15) pm,  $b$  872.1(10) pm,  $c$  1563.6(21) pm $\beta$  109.47(12)°,  $d_c$  1.606 g cm<sup>-3</sup>

Kristallformat: irregulär, ca. 0.4 × 0.25 × 0.2 mm

## Intensitätsmessung

4-Kreis-Diffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius)

Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, graphit-monochromatisiertMessbereich:  $2^\circ < \vartheta < 23^\circ$ ;  $\pm h, k, l$ ; $\omega$ -Scan-ModusScan-Winkel:  $(1 + 0.35 \operatorname{tg} \vartheta)^\circ$  und jeweils 25% vor und hinter dem Reflex zur Untergrundmessung

Messzeit: variabel, maximal 150 sec; Messtemperatur: 223 K

Gesamtzahl gemessener Reflexe: 1930

Unabhängige: 1849, davon 1574  $> 2\sigma(F_0)$  für Verfeinerung verwandt

## Auswertung

Rechenanlage: TR 440 (Rechenzentrum der Universität Marburg)

Programme: CADLP [6], STRUX [7], SHELX [8], ORTEP [9]

Atomformfaktoren für Neutralatome [10]

Berücksichtigung der anomalen Dispersion [11]

Keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  18.8 cm<sup>-1</sup>)

---

wird. Die Sb—C-Abstände (Tab. 4) liegen im Mittel bei 224.9 pm, die Bindungswinkel am Sb-Atom betragen im Mittel  $96.4^\circ$  ähnlich wie z.B. in Tri-*p*-tolylantimon [12], wo  $97.3^\circ$  angegeben werden. Weitere intermolekulare bindende Wechselwirkungen mit dem Sb-Atom sind bei einem kürzesten Kontaktabstand von 409.2 pm (Sb—C(34')) nicht in Betracht zu ziehen.

Überraschenderweise ist nun der Cp-Ring 1 von der Pyramidengrundfläche aus gesehen nach unten sowie auch leicht seitlich abgeklappt während die beiden anderen Ringe nach oben weisen (Fig. 1). Die Winkel zwischen den Sb—C-Bindungsrichtungen und den für die drei Ringe berechneten "besten" Fünfringebenen betragen  $118.7^\circ$  (Ring 1),  $110.4^\circ$  (Ring 2) und  $103.5^\circ$  (Ring 3), im Mittel  $110.9^\circ$ . Diese gut bei einem idealen Tetraederwinkel liegenden Werte wie auch die Tatsache, dass der nächstkürzeste Sb—C-Abstand (zu C(35)) bereits 286.4 pm beträgt, zeigt, dass bei allen drei Ringen eindeutig *monohapto-σ*-Bindungen zum Antimonatom vorliegen. Der Grund für die verschiedenartige geometrische Anordnung der Cp-Ringe dürfte in Packungseffekten liegen, die sich wegen der zu erwartenden geringen Einschränkungen der freien Drehbarkeit um die Sb—C-Bindungsachsen stark auswirken können. In der Stereozeichnung (Fig. 2) wird deutlich, dass bei der Packung der Moleküle auch der Platzbedarf des freien Elektronenpaares am Sb-Atom eine wesentliche Rolle spielen muss: die Pyramidenspitzen weisen alle in Richtung kanalartiger Hohlräume, die parallel zur *b*-Achse der Elementarzelle verlaufen.

Die Geometrie der drei Cp-Ringe selbst ist untereinander sehr ähnlich (Tab. 4): im Einklang mit der Annahme reiner  $\sigma$ -Bindung zum Antimonatom heben sich die beiden Doppelbindungsabstände C(2)—C(3) und C(4)—C(5) (Mittel: 134.8 pm) deutlich ab von den verkürzten Einfachbindungen C(3)—C(4) (Mittel: 143.8 pm) und C(1)—C(2) bzw. C(1)—C(5) (Mittel: 146.8 pm). Sehr ähnliche

TABELLE 2

LAGEPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN VON  $(C_5H_5)_3Sb$  (ohne H-Atome)In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale. Die Temperaturfaktoren sind definiert nach  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hk\alpha^*l\beta^*)]$ 

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sb	0.21147(3)	0.05209(3)	0.10300(2)	0.0347(2)	0.0347(2)	0.0399(2)	0.0011(2)	0.0056(1)	0.0012(2)
C(11)	0.0991(5)	0.1266(6)	0.1978(4)	0.040(3)	0.037(3)	0.060(3)	-0.002(3)	0.013(2)	-0.002(2)
C(12)	0.1059(5)	0.2948(6)	0.2015(5)	0.041(3)	0.046(3)	0.076(4)	0.000(3)	0.024(3)	0.008(3)
C(13)	0.1846(6)	0.3370(8)	0.2859(5)	0.046(3)	0.060(4)	0.096(5)	-0.033(4)	0.085(3)	-0.009(3)
C(14)	0.2256(6)	0.2017(9)	0.3416(4)	0.043(3)	0.103(5)	0.064(4)	-0.020(4)	0.013(3)	0.006(3)
C(15)	0.1740(5)	0.0782(7)	0.2914(4)	0.055(3)	0.064(4)	0.053(3)	0.006(3)	0.026(3)	0.009(3)
C(21)	0.4083(5)	0.1657(6)	0.1832(3)	0.039(3)	0.036(2)	0.045(3)	0.002(2)	0.011(2)	-0.005(2)
C(22)	0.4048(5)	0.3141(6)	0.1388(4)	0.042(3)	0.040(3)	0.053(3)	-0.003(3)	0.010(3)	-0.005(2)
C(23)	0.4898(6)	0.3072(7)	0.0896(4)	0.058(3)	0.054(4)	0.059(3)	0.019(3)	0.009(3)	-0.011(3)
C(24)	0.5561(5)	0.1610(7)	0.1009(4)	0.046(3)	0.062(4)	0.059(3)	0.002(3)	0.021(3)	-0.002(3)
C(25)	0.5114(5)	0.0773(6)	0.1583(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.055(3)	0.005(2)	0.008(2)	0.000(2)
C(31)	0.2619(5)	-0.1862(6)	0.1586(4)	0.043(3)	0.036(3)	0.043(3)	0.006(2)	0.010(3)	0.003(2)
C(32)	0.3083(6)	-0.2573(6)	0.0897(4)	0.048(3)	0.042(3)	0.057(3)	0.005(3)	0.018(3)	0.005(3)
C(33)	0.2032(6)	-0.3370(6)	0.0326(5)	0.074(4)	0.028(3)	0.069(4)	-0.010(3)	0.018(3)	0.004(3)
C(34)	0.0873(6)	-0.3272(6)	0.0634(4)	0.049(3)	0.035(3)	0.079(4)	-0.009(3)	0.010(3)	-0.007(3)
C(35)	0.1212(5)	-0.2432(6)	0.1401(4)	0.050(3)	0.029(3)	0.064(3)	0.002(3)	0.020(3)	0.002(2)

TABELLE 3

LAGEPARAMETER UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (definiert nach  $\exp[-2\pi^2 U d^* 2]$ )  
FÜR DIE H-ATOME IN  $(C_5H_5)_3Sb$

Atom	x/a	y/b	z/c	U
H(11)	0.112(6)	0.072(7)	0.170(4)	0.063(16)
H(12)	0.071(6)	0.356(8)	0.147(4)	0.069(18)
H(13)	0.201(7)	0.435(8)	0.305(5)	0.080(20)
H(14)	0.275(7)	0.197(8)	0.401(5)	0.088(23)
H(15)	0.180(6)	-0.035(7)	0.307(4)	0.064(16)
H(21)	0.407(5)	0.170(6)	0.246(3)	0.043(13)
H(22)	0.345(5)	0.400(6)	0.144(3)	0.036(12)
H(23)	0.498(6)	0.388(7)	0.056(4)	0.058(16)
H(24)	0.617(6)	0.124(7)	0.074(4)	0.068(18)
H(25)	0.536(5)	-0.016(7)	0.176(3)	0.041(14)
H(31)	0.320(6)	-0.173(7)	0.215(4)	0.060(17)
H(32)	0.389(6)	-0.242(7)	0.082(3)	0.050(15)
H(33)	0.204(6)	-0.390(7)	-0.009(4)	0.056(18)
H(34)	0.003(6)	-0.373(7)	0.033(4)	0.072(18)
H(35)	0.063(5)	-0.219(5)	0.177(3)	0.037(13)

Bindungslängen wurden in dem ebenfalls  $\sigma$ -gebundenen Cp-Ring von  $Cp_3MoNO$  [13] gefunden (entsprechende Abstände: 134.7 pm, 144.2 pm und 146.8 pm).

Alle drei Cp-Ringe in  $SbCp_3$  sind nicht ganz eben: die C(1)-Atome liegen jeweils ca. 6 pm über der "besten" Ebene der Atome C(2)–C(5) (Tab. 5), so dass von einer schwachen "Briefumschlag"-Form gesprochen werden kann; die Diederwinkel ("Briefumschlagwinkel") betragen 3.6, 3.9 und 4.7°.

TABELLE 4

BINDUNGSLÄNGEN (in pm) UND -WINKEL (in Grad) VON  $(C_5H_5)_3Sb$  (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale)

Sb–C(11)	226.4(5)	C(11)–Sb–C(21)	94.5(2)
Sb–C(21)	223.8(5)	C(11)–Sb–C(31)	96.7(2)
Sb–C(31)	224.6(5)	C(21)–Sb–C(31)	98.1(2)
Mittelwert	224.9	Mittelwert	96.4
C(11)–C(12)	146.9(8)	C(12)–C(11)–C(15)	104.1(5)
C(12)–C(13)	135.1(9)	C(11)–C(12)–C(13)	108.4(6)
C(13)–C(14)	144.4(10)	C(12)–C(13)–C(14)	109.1(6)
C(14)–C(15)	133.4(9)	C(13)–C(14)–C(15)	109.0(5)
C(15)–C(11)	147.1(8)	C(14)–C(15)–C(11)	109.2(6)
C(21)–C(22)	146.4(7)	C(22)–C(21)–C(25)	104.1(4)
C(22)–C(23)	135.0(8)	C(21)–C(22)–C(23)	108.2(5)
C(23)–C(24)	143.1(8)	C(22)–C(23)–C(24)	110.3(5)
C(24)–C(25)	135.3(8)	C(23)–C(24)–C(25)	107.9(5)
C(25)–C(21)	147.1(7)	C(24)–C(25)–C(21)	109.4(5)
C(31)–C(32)	145.7(8)	C(32)–C(31)–C(35)	105.1(5)
C(32)–C(33)	134.9(8)	C(31)–C(32)–C(33)	108.4(5)
C(33)–C(34)	143.8(9)	C(32)–C(33)–C(34)	109.2(6)
C(34)–C(35)	134.8(8)	C(33)–C(34)–C(35)	109.3(5)
C(35)–C(31)	147.5(7)	C(34)–C(35)–C(31)	107.8(5)

TABELLE 5

ABWEICHUNGEN (in pm) VON DEN "BESTEN EBENEN" DURCH DIE C-ATOME 2-5 IN DEN DREI FÜNFRIESEN VON  $(C_5H_5)_3Sb$  UND DIEDERWINKEL ("Briefumschlagwinkel") ZWISCHEN DIESEN UND DEN DURCH DIE C-ATOME 1, 2 UND 5 DEFINIERTEN EBENEN

Atom	Ring 1	Ring 2	Ring 3
C(2)	-0.24	0.05	0.25
C(3)	0.39	-0.09	-0.4
C(4)	-0.39	0.09	0.4
C(5)	0.25	-0.06	-0.25
C(1)	6.2	5.6	7.3
Diederwinkel	3.9°	3.6°	4.7°

Tris(<sup>1</sup>*h*-cyclopentadienyl)antimon ist unseres Wissens das einzige röntgenographisch gesicherte Beispiel für reine Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -bindungen in Derivaten des Typs  $Cp_3M$ . In  $Cp_3Sc$  [14] liegen vierfachkoordinierte Metallatome mit je zwei <sup>5</sup>*h*- $C_5H_5$ -Ring und zwei doppelt  $\sigma$ -gebundenen Cp-Ringen vor; weitere Beispiele für gemischte <sup>1</sup>*h*- und <sup>5</sup>*h*-cyclopentadienyle findet man in  $Cp_2Fe(CO)_2$  [15] sowie in den Tetra(cyclopentadienyl)metallderivaten von Titan [16], Zirkon [17] und Hafnium [18].

## Literatur

- 1 E.O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber., 93 (1960) 1417.
- 2 B. Deubzer, M. Elian, E.O. Fischer und H.P. Fritz, Chem. Ber., 103 (1970) 799.
- 3 K. Mödritzer, Inorg. Chem., 3 (1964) 609.
- 4 P. Krommes und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 88 (1975) 329.
- 5 P. Krommes und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 92 (1975) 181.
- 6 U. Müller, R. Schmidt und W. Massa, CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg, 1979.
- 7 R. Schmidt und W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1979.
- 8 G.M. Sheldrick, SHELX, A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 9 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL 1965.
- 10 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Crystallogr., A, 24 (1968) 321.
- 11 D.T. Cromer und D. Libermann, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 12 A.N. Sobolev, I.P. Romm, V.K. Belsky und E.N. Guryanova, J. Organometal. Chem., 179 (1979) 153.
- 13 J.L. Calderon, F.A. Cotton und P. Legzdins, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 2528.
- 14 J.L. Atwood und K.D. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 1488.
- 15 M.J. Bennett, Jr., F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard und S.M. Morehouse, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 4371.
- 16 J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. DeBoer und J. Takats, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 3592.
- 17 R.D. Rogers, R. Vann Bynum und J.L. Atwood, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 5238.
- 18 V.I. Kulishov, E.M. Brainina, N.G. Bokiy und Yu.T. Struckov, J. Organometal. Chem., 36 (1972) 333.