

DIE KRISTALLSTRUKTUR DES $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{ALLYL}$)

GÜNTHER LIEHR, HANS-JÜRGEN SEIBOLD und HELMUT BEHRENS*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Egerlandstrasse 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. Dezember 1982)

Summary

The X-ray structure analysis of the monoclinic $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ (space group *Pa*) yields a trigonal-bipyramidal coordination of the manganese atom, in which the isonitrile ligand CNMe and one CO group occupy the axial positions.

Zusammenfassung

Die Röntgenstrukturanalyse des monoklinen, in der Raumgruppe *Pa* kristallisierenden $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ ergibt eine trigonal-bipyramidale Koordination des Manganatoms, in der der Isonitrilligand und eine CO-Gruppe die axialen Positionen besetzen.

Einleitung

In den beiden vorstehenden Arbeiten [1] wurden Darstellungsweisen und Eigenschaften neuer η^3 -Allyl-tricarbonyl-Komplexe des Mn und Re mit Cyanid- und Isonitrilliganden beschrieben und deren Strukturen in Lösung diskutiert. Im Folgenden wird nun über die Röntgenstrukturanalyse am $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ als einem typischen Beispiel dieser Verbindungsklasse berichtet.

Diskussion der Kristallstruktur

$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ kristallisiert in der Raumgruppe *Pa* mit vier Molekülen pro Elementarzelle, wovon jeweils zwei kristallographisch äquivalent sind. In Fig. 1 wird eine ORTEP-Zeichnung [2] eines der beiden kristallographisch nicht äquivalenten, jedoch strukturell sehr ähnlichen Moleküle $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ gezeigt, deren wichtigste Bindungswinkel und Bindungsabstände in Tab. 1 zusammengefasst sind. Demnach ist das Mn-Atom trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei das als einzähniger $3e^-$ -Donator fungierende Allylsystem und 2 CO-Gruppen die äquatorialen, der Methylisonitrilligand und die dritte CO-Gruppe dagegen die axialen

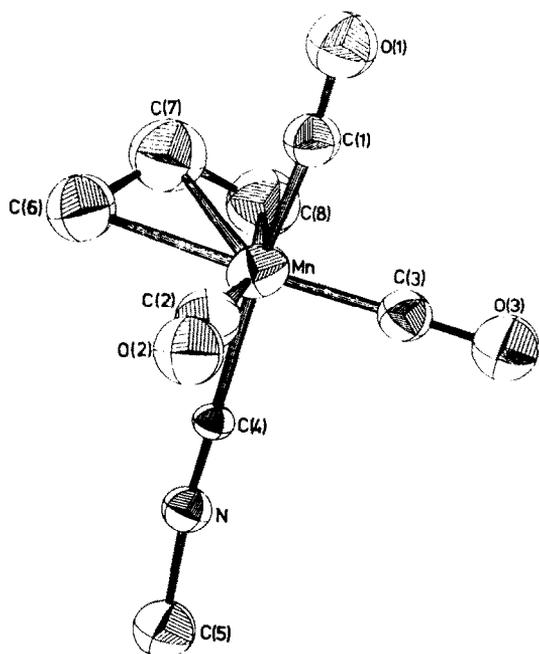
Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$.

TABELLE 1

BINDUNGSWINKEL ($^\circ$) UND BINDUNGSABSTÄNDE (PM) IM $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$

	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2
Mn:			$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$:		
C(1)-Mn-C(2)	85.2(4)	89.8(4)	C(6)-Mn-C(8)	67.1(4)	69.7(4)
C(1)-Mn-C(3)	86.3(5)	94.7(4)	C(6)-Mn-C(7)	38.1(4)	39.9(3)
C(1)-Mn-C(4)	170.7(5)	177.0(5)	C(7)-Mn-C(8)	34.9(3)	38.7(4)
C(1)-Mn-C(7)	85.8(4)	77.1(4)	C(6)-C(7)-C(8)	128.2(1,1)	120.8(9)
C(2)-Mn-C(3)	98.2(5)	100.9(5)	$d(\text{Mn}-\text{C}(6))$	219.7(1)	222.6(1)
C(2)-Mn-C(4)	90.2(4)	91.4(4)	$d(\text{Mn}-\text{C}(7))$	211.5(1)	211.2(1)
C(2)-Mn-C(7)	131.6(5)	130.9(5)	$d(\text{Mn}-\text{C}(8))$	220.6(1)	223.1(1)
C(3)-Mn-C(4)	86.3(4)	87.7(4)	$d(\text{C}(6)-\text{C}(7))$	141.0(2)	148.5(1)
C(3)-Mn-C(7)	128.5(5)	126.9(5)	$d(\text{C}(7)-\text{C}(8))$	129.7(1)	144.4(2)
C(4)-Mn-C(6)	91.2(4)	83.9(4)	CO:		
C(4)-Mn-C(7)	103.3(3)	100.1(4)	Mn-C(1)-O(1)	168.1(8)	153.7(1,0)
C(4)-Mn-C(8)	86.0(3)	80.8(4)	Mn-C(2)-O(2)	179.0(6)	177.5(6)
			Mn-C(3)-O(3)	176.1(9)	177.0(9)
CNMe:			$d(\text{Mn}-\text{C}(1))$	180.1(7)	181.8(9)
Mn-C(4)-N	179.2(7)	173.3(8)	$d(\text{Mn}-\text{C}(2))$	168.4(10)	172.2(9)
C(4)-N-C(5)	174.7(8)	174.9(10)	$d(\text{Mn}-\text{C}(3))$	190.6(10)	179.5(11)
$d(\text{Mn}-\text{C}(4))$	194.2(7)	191.3(7)	$d(\text{C}(1)-\text{O}(1))$	119.2(10)	121.0(9)
$d(\text{C}(4)-\text{N})$	113.6(9)	112.2(11)	$d(\text{C}(2)-\text{O}(2))$	116.6(12)	119.3(11)
$d(\text{N}-\text{C}(5))$	148.9(10)	149.2(10)	$d(\text{C}(3)-\text{O}(3))$	108.5(12)	113.5(15)

Positionen besetzen. Infolge des grossen Räumbedarfs von C_3H_5 ist allerdings der Winkel zwischen den beiden äquatorialen CO-Gruppen um ca. 20° kleiner als der in einer idealen trigonalen Bipyramide.

Auch beim $\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CNMe$ zeigt sich die für alle η^3 -Allylkomplexe charakteristische Unsymmetrie der Bindung des Allylliganden an das Zentralatom. Das zentrale Kohlenstoffatom ist signifikant kürzer an das Metall gebunden, verglichen mit den terminalen C-Atomen (Tab. 1), was auch im Falle des $\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_2[P(OMe)_3]_2$ [3] beobachtet wird. Ein Vergleich der beiden Strukturen zeigt darüber hinaus, dass unterschiedliche Liganden keinen Einfluss auf die Allyl-Mangan-Bindung haben.

Die durch den Allylliganden aufgespannte Ebene bildet mit der durch das Zentralatom und den beiden äquatorialen Carbonylgruppen erzeugten besten Ebene einen Winkel von 115.0° im Molekül 1 (bzw. 113.8° im Molekül 2), wobei das zentrale Kohlenstoffatom der Allylgruppe in Richtung der axialen Carbonylgruppe zeigt (Tab. 1, Fig. 1). Der Isonitrilligand besetzt die axiale Position, die der "Spitze" des Allylliganden abgewandt ist. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Abstoßung der beiden Kohlenstoffatome $C_4(CNMe)$ und $C_7(C_3H_5)$, bei denen die Elektronendichte am höchsten ist [1].

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, weisen innerhalb des Gitters jeweils die axialen Carbonylgruppen in Richtung des Allylliganden eines benachbarten Moleküls. Aufgrund von Abstandsberechnungen und insbesondere aus IR-spektroskopischen Daten [1] können zwischen den axialen Carbonylgruppen und den Allylliganden intermolekulare Wechselwirkungen vermutet werden ($d(O(1)-C(8))$ 345.4 pm).

Die Abstände der zentralen Mn-Atome von den Zentren ihrer umgebenden Nachbarmoleküle lässt auf einen schichtenartigen Aufbau der Verbindung schliessen. Die nächsten Nachbarn liegen in der Entfernung einer Einheitstranslation parallel zur c -Achse in 592.5 pm und damit in der Richtung des ausgeprägtesten Kristallwachstums. Die Gleitspiegelebene a erzeugt in der ab -Ebene im Abstand 679 bzw. 708 pm vier nächste Nachbarn. Diese Anordnung gilt für beide kristallographisch unabhängigen Moleküle. Wie aus der Projektion auf (001) in Fig. 2 zu

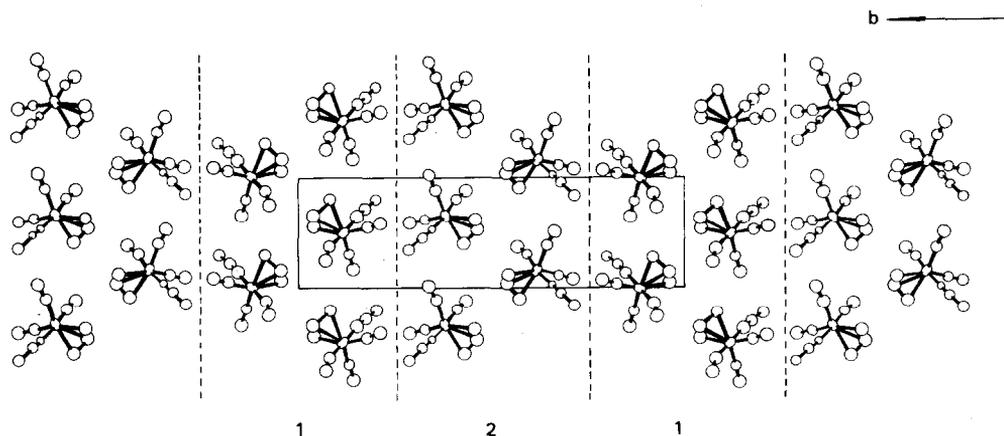


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur von $\eta^3-C_3H_5Mn(CO)_3CNMe$ auf die a - b Ebene.

TABELLE 2

KRISTALL- UND STRUKTURBESTIMMUNGSDATEN VON $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3\text{CNMe}$

Kristalldaten		Strukturbestimmungsdaten	
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_8\text{MnNO}_3$	Anzahl der unabhängigen Reflexe im vollen Datensatz	2593
Formelgewicht	221,09		
Gitterkonstanten	a 709,2(3) pm b 2432(19) pm c 594,8(2) pm β 107,55(0,2)°	Anzahl der unabhängigen Reflexe im verkürzten Datensatz	1665
Zellvolumen	$974,1 \times 10^6 \text{ pm}^3$	($I > 3\sigma(I)$) Modellfestlegung	Pattersonsynthese, Fourier- und ΔF -Synthesen
ber. Dichte	ρ_c 1,507 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Verfeinerung	11 Least-Squares-Cyclen
Z	4	Anzahl der Parameter	235
Raumgruppe	Pa (Standard-aufstellung) $Pc-C_3^2$, Nr. 7)	Konvergenz bei den Residuen	$R = 0,096$ und $R_w = 0,117$ für vollen Datensatz $R = 0,063$ und $R_w = 0,081$ für verkürzten Datensatz

ersehen ist, werden auf diese Weise zwei unterschiedliche Doppelschichten in der Folge 1 2 1 2 gebildet. Innerhalb einer Doppelschicht zeigen jeweils die axialen Carbonylgruppen eines Moleküls in Richtung einer Allylgruppe eines Nachbarmoleküls. Die makroskopischen Kristallschuppen werden entsprechend diesem Aufbau parallel (010) gefunden und erklären die beobachteten Reflexanomalien.

Experimenteller Teil

Raumgruppe und Gitterkonstanten (Tab. 2) wurden aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt. Die Ermittlung der Messdaten eines dünnetafelförmigen ($0,35 \times 0,10 \times 0,005 \text{ mm}$) Kristalls erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer (Philipps PW 1100/1, Ag- K_α Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ scan-Modus). Bis $\theta = 18^\circ$ wurden 6222 Reflexe gemessen.

Die auch auf den Filmaufnahmen erkennbaren langgezogenen und unruhigen Reflexprofile, sowie die hohe, kristalleigene Untergrundstreuung behinderten die Diffraktometermessungen. Die Erosion der Reflexprofile wurde darüberhinaus durch Verwendung von Ag- K_α -Strahlung mit dem erhöhten Compton-Anteil und einem über den Kristall gestülpten, schützenden Glasröhrchen, das eine zusätzliche diffuse Streuquelle darstellt, weiter vorangetrieben.

Da die ungünstige Fehlerverteilung eine Abtrennung der schwächeren Reflexe vom vollen Datensatz nahelegte, wurde ein verkürzter Datensatz gebildet, für den die Intensitätsbedingung $I > 3\sigma(I)$ galt. Während der geblockt durchgeführten Verfeinerung erbrachte der volle Datensatz einzelne, nicht positiv definite Parametermatrizen, so dass die Diskussion der Struktur nur auf der Basis des verkleinerten Datensatzes möglich ist (Tab. 2 und 3). Der mit dem Weglassen der unsicher gemessenen Reflexe in den Datensatz eingeschleuste, systematische Fehler zwang dazu, auf die Fixierung der Wasserstofflagen zu verzichten. Auch auf die Interpretation der thermischen Parameter soll nicht näher eingegangen werden, da eine

TABELLE 3

ATOMPARAMETER (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern)

Atom	x/a	y/b	z/c
Molekül 1			
Mn	-0.1592(6)	0.6182(1)	0.0433(7)
C(1)	-0.1644(10)	0.6710(4)	-0.1425(11)
O(1)	-0.1652(9)	0.7079(3)	-0.2692(10)
C(2)	-0.3644(10)	0.5915(5)	-0.1897(11)
O(2)	-0.4747(9)	0.5679(4)	-0.3528(10)
C(3)	-0.3516(11)	0.6453(5)	0.1807(11)
O(3)	-0.4663(9)	0.6620(4)	0.2475(10)
C(4)	0.0343(9)	0.6573(4)	0.2941(10)
N	0.1471(9)	0.6807(3)	0.4392(10)
C(5)	0.2997(11)	0.7142(5)	0.6118(11)
C(6)	0.0750(11)	0.5707(6)	-0.0410(12)
C(7)	-0.0399(11)	0.5377(6)	0.0620(12)
C(8)	-0.0706(11)	0.5439(5)	0.2649(12)
Molekül 2			
Mn	0.1993(6)	0.8828(1)	-0.1643(7)
C(1)	0.3868(11)	0.9193(5)	0.0639(11)
O(1)	0.5535(9)	0.9269(4)	0.1906(10)
C(2)	0.3736(10)	0.8666(4)	-0.3022(11)
O(2)	0.4894(9)	0.8558(4)	-0.4056(10)
C(3)	0.2061(11)	0.8219(5)	0.0103(11)
O(3)	0.2064(10)	0.7847(4)	0.1267(11)
C(4)	-0.0045(11)	0.8479(5)	-0.4095(11)
N	-0.1099(10)	0.8253(4)	-0.5601(11)
C(5)	-0.2433(11)	0.7983(5)	-0.7749(11)
C(6)	0.0941(11)	0.9593(6)	-0.3718(12)
C(7)	0.0597(11)	0.9584(6)	-0.1374(12)
C(8)	-0.0641(11)	0.9167(6)	-0.0806(12)

Verzerrung des wahren Intensitätsverlaufs durch den dünntafeligen Habitus des Kristalls ähnliche Auswirkungen auf die abgeleiteten Parameter haben sollte [4,5].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemie, sind wir für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 M. Moll, H. Behrens, H.J. Seibold und P. Merbach, *J. Organometal. Chem.*, 248 (1983) 329. M. Moll und H.J. Seibold, *J. Organometal. Chem.*, 248 (1983) 343.
- 2 U. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Report 3794, Oak Ridge Tennessee 1965; Upd. 1971; Version TR440: W. Kehr, Universität Erlangen-Nürnberg.
- 3 B.J. Brisdon, D.A. Edwards, J.W. White und M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2129.
- 4 F.L. Hirschfeld und D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.*, A29 (1973) 510.
- 5 S.C. Abraham, *Acta Crystallogr.*, A25 (1969) 165.