Molekül- und Kristallstruktur von $C_7H_7Mo(CO)_2-SnCl_3$

The Crystal Structure of $C_7H_7Mo(CO)_2-SnCl_3$

M. L. ZIEGLER, H.-E. SASSE und B. NUBER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **30b**, 22–25 [1975]; eingegangen am 16. Oktober 1974)

X-ray, π -Cycloheptatrienyl Molybdenum Dicarbonyl Trichlorostannyl, Crystal Structure

The structure of the title compound has been determined from three dimensional X-ray data by Patterson and Fourier methods. The crystals are orthorhombic, with unit cell dimensions $a = 1181,50$ pm, $b = 943,68$ pm, $c = 1181,50$ pm, space group D_{2h}^{16} and $Z = 4$. Least squares refinement, by use of 1540 independent reflections measured on a diffractometer has reached $R = 5,9\%$.

There are discrete $C_7H_7Mo(CO)_2 SnCl_3$ molecules, the molybdenum-tin bond has been discussed together with the corresponding bonds in other $C_7H_7Mo(CO)_2 SnR_3$ compounds.

Einleitung

Über die Darstellung und Eigenschaften von Verbindungen der Reihe $C_7H_7Mo(CO)_2Sn(C_6H_5)_nX_{3-n}$ ($X=Cl, Br; n=0-3$) haben wir an anderer Stelle schon berichtet¹.

Von dieser Reihe wurden bisher die Strukturen von

$C_7H_7Mo(CO)_2Sn(C_6H_5)_2Cl$ (1) und

$C_7H_7Mo(CO)_2Sn(C_6H_5)_2Cl_2$ (2)

röntgenographisch bestimmt². Wir haben nun die Struktur von $C_7H_7Mo(CO)_2SnCl_3$ (3) ermittelt, da wir uns Aussagen über die Natur der Molybdän-Zinn-Bindung in Abhängigkeit von den Liganden² am Zinnatom erhofften.

Experimentelles

3 kristallisiert rhombisch, dabei kam aufgrund der systematischen Auslöschungen ($h0l$ für $h = 2n+1$, $0kl$ für $k+l = 2n+1$) sowohl die Raumgruppe $C_{2v}^2-Pna2_1$ als auch die Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnam (Aufstellung $a \bar{c} b$) in Frage. Im Verlauf der Röntgenstrukturanalyse erwies sich die letztere als richtig; dies wurde auch durch einen statistischen Test (DATFIX im X-RAY System 1970) bestätigt³. Da die allgemeinen Punktlagen in dieser Raumgruppe achtzählig sind und die Besetzungszahl $Z = 4$ ist, mußten in 3 spezielle Punktlagen

besetzt sein, d.h. 3 selbst mußte ein Symmetrielement besitzen. Als solches würde sowohl ein Symmetriezentrum als auch eine Symmetrieebene in Frage kommen, die Zusammensetzung von 3 schließt jedoch – von einer Statistik abgesehen – ersteres aus. Auf der Symmetrieebene liegen das Molybdän, das Zinn, ein Chloratom und ein Ringkohlenstoffatom ($x, y, 1/4; \bar{x}, \bar{y}, 3/4; 1/2-x, 1/2+y, 3/4; 1/2+x, 1/2-y, 1/4$).

Die Intensitäten von 1540 unabhängigen Reflexen wurden mit einem Automatischen Einkristalldiffraktometer ($\theta-2\theta$ Abtastung, 5-Wert-Messung) vermessen und in der üblichen Weise korrigiert; auf eine Absorptions- und Extinktionskorrektur wurde verzichtet.

In Tab. I sind die kristallographischen Daten von 3 aufgeführt. Die Atomkoordinaten, die in

Tab. I. Kristallographische Daten von $C_7H_7Mo(CO)_2SnCl_3$.

$a = 1181,50 \pm 0,65$ pm	
$b = 943,68 \pm 0,08$ pm	
$c = 1181,50 \pm 0,14$ pm	
$Z = 4$	
$V = 1316,60 \times 10^6$ pm ³	
Zahl der beobachteten unabhängigen Reflexe	1540
Gemessener θ -Bereich	$5,526 < 2\theta < 59,965$ ($J > 2,568 \cdot \sigma(J)$)
Röntgenstrahlung	Mo-K α
Auslöschungen	$h0l$ für $h = 2n+1$, $0kl$ für $k+l = 2n+1$
$d_{\text{röntg.}} = 2,36$ g/cm ³	

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. L. ZIEGLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270.

Tab. II enthalten sind, konnten aus 3d-Patterson-Synthesen und 3d-Fourier-Synthesen erhalten werden; sie wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate³ verfeinert. Die Verfeinerung mit isotropen und dann anisotropen thermischen Parametern ergab einen *R*-Wert von 5,9%.

Diskussion

3 besteht aus diskreten $C_7H_7Mo(CO)_2SnCl_3$ -Einheiten. In Tab. III sind die wichtigsten Bindungswinkel und Bindungsabstände in **3** angegeben, Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls, wobei die Bezeichnung der Atome der in den Tabellen entspricht.

Der Molybdän-Zinn-Abstand von $272,0 \pm 0,1$ pm ist nahezu identisch mit dem entsprechenden Abstand in $C_7H_7Mo(CO)_2Sn(C_6H_5)Cl_2$ (**2**) ($271,7 \pm 0,1$ pm)², er ist somit kürzer als der Mo-Sn-Abstand in $C_7H_7Mo(CO)_2Sn(C_6H_5)_2Cl$ (**1**) mit $273,9 \pm 0,1$ pm² und $C_7H_7Mo(CO)_2Sn(C_6H_5)_3$ (**4**) mit $276,1$ pm⁵. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2 verdeutlicht, in der die Summe der Elektronegativitäten der Liganden am Zinnatom gegen den Mo-Sn-

Abb. 1. ORTEP-Plot von $\pi-C_7H_7Mo(CO)_2SnCl_3$; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tab. II. a) Atomkoordinaten von $C_7H_7Mo(CO)_2SnCl_3$ (in Bruchteilen der Zellkanten).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sn	0,09469 (9)	0,79308 (9)	0,25000
Mo	0,09651 (11)	0,08133 (12)	0,25000
Cl(1)	0,01797 (28)	0,65442 (28)	0,40414 (23)
Cl(2)	0,27202 (40)	0,66975 (54)	0,25000
O (1)	0,89495 (76)	0,06345 (113)	0,42702 (80)
C (1)	0,96572 (96)	0,06605 (121)	0,36312 (93)
C (2)	0,13813 (132)	0,30162 (155)	0,32060 (178)
C (3)	0,19591 (142)	0,20708 (190)	0,39192 (150)
C (4)	0,26100 (128)	0,10667 (193)	0,36248 (145)
C (5)	0,29031 (143)	0,05034 (210)	0,25000

b) Thermische Parameter von $C_7H_7Mo(CO)_2SnCl_3$.

Der Temperaturfaktor mit den Größen β_{ij} lautet:

$T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$, die β_{ij} sind mit dem Faktor 10^3 multipliziert.

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sn	469 (7)	445 (9)	673 (9)	29 (7)	—	—
Mo	459 (8)	514 (12)	651 (11)	12 (9)	—	—
Cl(1)	904 (26)	623 (26)	387 (17)	69 (22)	58 (18)	55 (18)
Cl(2)	383 (29)	763 (51)	2935 (119)	175 (34)	—	—
O (1)	670 (69)	1652 (139)	723 (74)	110 (88)	155 (63)	—134 (90)
C (1)	587 (80)	797 (116)	457 (74)	164 (85)	—19 (66)	—192 (81)
C (2)	814 (121)	928 (159)	2100 (246)	—378 (123)	307 (143)	—765 (168)
C (3)	906 (138)	1481 (222)	1089 (157)	—502 (150)	—96 (125)	—36 (159)
C (4)	650 (111)	1676 (237)	1034 (151)	412 (140)	304 (107)	161 (159)
C (5)	212 (104)	647 (205)	3629 (593)	147 (122)	—	—

Bindungsabstand der Verbindungen 1–4 aufgetragen ist. Die Abb. bestätigt unsere Vermutung, daß sich ab einem bestimmten $\Sigma\chi$ die Mo–Sn-Bindungs-länge nicht mehr ändern würde^{2,5}.

Abb. 2. Mo–Sn-Abstände in Abhängigkeit von der Summe der Elektronegativitäten der Liganden am Zinnatom.

Die Zinn-Chlor-Abstände in 3 ($Sn-Cl(1) = 241,8 \pm 0,3$ pm, $Sn-Cl(1') = 241,8 \pm 0,3$ pm, $Sn-Cl(2) = 239,7 \pm 0,5$ pm) stimmen mit den entsprechenden Werten in 1 und 2 innerhalb der Fehlergrenzen überein (Tab. IV). Die Summe der Atomradien nach SLATER⁶ beträgt 245,0 pm. Die Winkel Mo–Sn–Cl liegen zwischen 118° und 123° , die Winkel Cl–Sn–Cl sind entsprechend reduziert ($93,72^\circ$ bzw. $97,66^\circ$), eine ähnliche Verzerrung des Tetraeders wurde auch beim $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SnCl_3$ beobachtet⁷.

Der Cycloheptatrienyl-Ring besetzt drei der Koordinationsstellen des oktaedrisch koordinierten Molybdän, die restlichen drei Koordinationsstellen werden von zwei Carbonylliganden und der $SnCl_3$ -Gruppe eingenommen. Der Abstand Mo–C(1) (Carbonyl) ist den entsprechenden Bindungslängen in 1 und 2 analog (Tab. IV). Der durchschnittliche

Tab. III. Wichtige Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (Grad).

Sn–Mo	272,0	0,1	Mo–C(1)	203,2	1,1
Sn–Cl(1)	241,8	0,3	Mo–C(2)	229,3	1,6
Sn–Cl(2)	239,7	0,5	Mo–C(3)	236,6	1,8
			Mo–C(4)	236,6	1,6
C(1)–O(1)	114,2	1,4	Mo–C(5)	230,8	1,7
C(2)–C(3)	140,4	2,5	Mo–C(Ring)	233,7	
C(3)–C(4)	126,9	2,4	C(Ring)–C(Ring)	142,1	
C(4)–C(5)	147,2	1,9	Cl(1)–Sn–Mo	122,96	0,07
C(2)–C(2')	166,7	3,0	Cl(1')–Sn–Mo	122,96	0,07
Sn–Mo–C(1)	85,59	0,33	Cl(2)–Sn–Mo	118,60	0,12
C(1)–Mo–C(1')	82,22	0,04	Cl(1)–Sn–Cl(2)	93,72	0,11
Sn–Mo–C(1')	85,59	0,33	Cl(1)–Sn–Cl(1')	97,66	0,10
Mo–C(1)–O(1)	177,16	1,05	Cl(2)–Sn–Cl(1)	93,72	0,11
C(2)–C(2')–C(3)	126,9	1,4			
C(2)–C(3)–C(4)	127,2	1,8			
C(3)–C(4)–C(5)	131,3	1,7			
C(4)–C(5)–C(4)	128,9	1,6			

Tab. IV. Vergleich einiger Bindungsabstände (pm) der Verbindungen $C_7H_7Mo(CO)_2Sn(C_6H_5)_2Cl$ (1), $C_7H_7Mo(CO)_2Sn(C_6H_5)Cl_2$ (2), $C_7H_7Mo(CO)_2SnCl_3$ (3).

	1	σ	2	σ	3	σ
Mo–Sn	273,9	0,1	271,7	0,1	272,0	0,1
Sn–Cl(1)	242,4	0,2	240,2	0,4	241,8	0,3
Sn–Cl(2)	242,4	0,2	239,9		233,7	
Mo–C(Ring)	232,1		231,2		233,7	
C(Ring)–C(Ring)	141,0		141,2		142,1	
Mo–C(1)	200,9	0,6	202,8	1,6	203,2	1,1
Mo–C(2)	201,6	0,6	203,2	1,6	203,2	1,1
C(1)–O(1)	113,2	0,8	113,2	2,1	114,2	1,2
C(2)–O(2)	113,5	0,8	112,0	2,1	114,2	1,2

Abstand von Molybdän zu den Ringkohlenstoffen beträgt 233,7 pm (1 232,1 pm, 2 231,2 pm), der durchschnittliche C-C-Abstand im Siebenring 142,1 pm (1 141,0 pm, 2 141,2 pm). Die Innenwinkelsumme zeigt mit $899,7^\circ$ an, daß der Ring eben ist. Die maximale Abweichung aus einer Ebene, die

durch die Atome C(3), C(3') und C(5) aufgespannt wurde, beträgt 4,36 pm (C(4)).

Der Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützten diese Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

¹ H.-E. SASSE, G. HOCH und M. L. ZIEGLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 263 [1974].

² H.-E. SASSE und M. L. ZIEGLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 129 [1973].

³ J. M. STEWART, F. A. KUNDELL und J. C. BALDWIN [1970]. The X-Ray System, version of 1970. Chemistry Department Univ. of Maryland, College Park, Maryland 20740, USA.

⁴ Eigene unveröffentlichte Arbeiten.

⁵ P. T. GREENE und R. F. BRYAN, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2261 und die dort angeführten Zitate.

⁶ J. C. SLATER, *J. Chem. Phys.* **41**, 3199 [1964].

⁷ P. T. GREENE und R. F. BRYAN, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1696.