

Kristall- und Molekülstruktur von *cis*-Tetracarbonyl(hexamethyltetraphosphan- P^1, P^4)molybdän(0)

William S. Sheldrick

Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH,
D-3300 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1

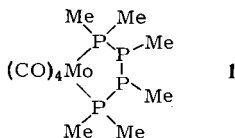
Eingegangen am 17. Dezember 1974

cis-Tetracarbonyl(hexamethyltetraphosphan- P^1, P^4)molybdän(0) (**1**) kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcn* mit $a = 8.045(3)$, $b = 15.766(4)$, $c = 14.471(3)$ Å. Die Struktur wurde aus 560 unabhängigen Diffraktometerdaten bestimmt und zu einem konventionellen *R*-Faktor von 0.066 verfeinert. Das Molekül besitzt eine kristallographische C_2 -Symmetrie mit oktaedrischer Koordination am Molybdänatom, das mit vier Carbonylgruppen und dem zweizähligen Hexamethyltetraphosphan-Liganden verbunden ist. Die Mo–C-Bindungslängen für die wechselseitig *trans*-ständigen [Mo–C 2.05(2) Å] und die jeweils zu einem Phosphoratom *trans*-ständigen Carbonylgruppen [Mo–C 2.02(2) Å] unterscheiden sich nicht wesentlich. Es wurde ein sehr kurzer (P)P–P(P)-Abstand von 2.142(12) Å gefunden, während die Bindungslänge (Mo)P–P(P) mit 2.200(9) Å innerhalb des normalen Bereichs für P–P-Bindungen (2.18–2.22 Å) liegt.

Crystal and Molecular Structure of *cis*-Tetracarbonyl(hexamethyltetraphosphane- P^1, P^4)molybdenum(0)

cis-Tetracarbonyl(hexamethyltetraphosphane- P^1, P^4)molybdenum(0) (**1**) crystallizes in the space group *Pbcn* with $a = 8.045(3)$, $b = 15.766(4)$, $c = 14.471(3)$ Å. The structure was elucidated from 560 independent diffractometer data and refined to a conventional *R*-factor of 0.066. The molecule possesses a crystallographic C_2 symmetry with octahedral coordination of the molybdenum to four carbonyl groups and the bidentate hexamethyltetraphosphane ligand. The two mutually *trans* carbonyl groups have a Mo–C bond length of 2.05(2) which is not significantly longer than that of 2.02(2) Å for the two carbonyl groups *trans* to phosphorus. A short (P)P–P(P) distance of 2.142(12) is observed, contrasting with that of 2.200(9) Å for (Mo)P–P(P), which falls within the range (2.18–2.22 Å) normally observed for the P–P bond.

Über Darstellung und spektroskopische Untersuchung von *cis*-Tetracarbonyl(hexamethylphosphan- P^1, P^4)molybdän(0) (**1**) wurde in der vorstehenden Arbeit berichtet¹⁾. Die Röntgenstrukturanalyse von **1** wurde durchgeführt, um die vorgeschlagene Struktur zu sichern und um detailliertere Informationen über die molekulare Geometrie zu erhalten.



¹⁾ O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. 108, 2232 (1975), vorstehend.

Diskussion

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **1** bestätigen die Interpretation der spektroskopischen Untersuchungen¹⁾. Das Molekül besitzt eine kristallographische

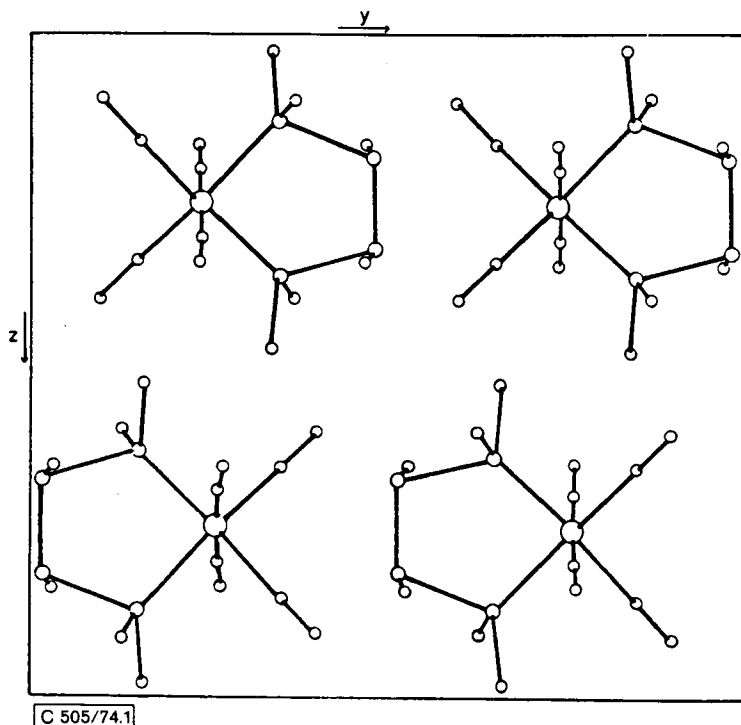


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle (in Richtung $-x$)

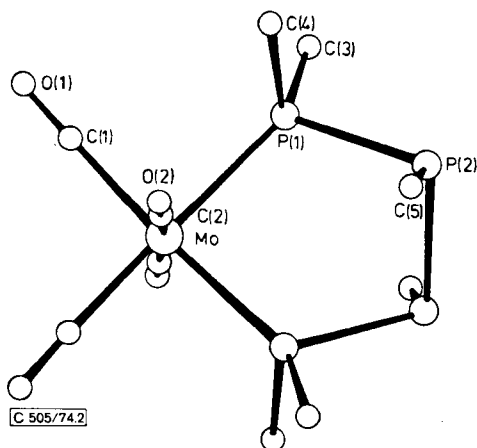


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Struktur von $(CO)_4Mo(-Me_2P-PMe-PMe-PMe_2-)$ (**1**)

C_2 -Symmetrie mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 1). Die Koordination um das Molybdänatom ist oktaedrisch mit vier Carbonylgruppen und dem zweizähligen Hexamethyltetraphosphan als Liganden (Abb. 2). Die erhaltenen Bindungslängen und -winkel sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tab. 1: Molekülgeometrie

a) Bindungslängen (Å)			b) Bindungswinkel (°)		
Mo - P(1)	2,489(6)	P(1) - P(2)	2,200(9)	P(1) - Mo - P(1)'	86,8(3)
P(2) - P(2)'	2,142(12)	Mo - C(1)	2,02(2)	P(1) - Mo - C(2)	93,4(7)
Mo - C(2)	2,05(2)	C(1) - O(1)	1,14(2)	P(2) - P(1) - Mo	117,9(3)
O(2) - O(2)	1,13(2)	P(1) - C(3)	1,90(2)	C(3) - P(1) - Mo	120,0(8)
P(1) - C(4)	1,88(2)	P(2) - C(5)	1,93(3)	C(4) - P(1) - Mo	115,3(6)
C(3) - H(31)	0,83	C(3) - H(32)	0,94	C(4) - P(1) - P(2)	101,5(7)
C(3) - H(33)	1,37	C(4) - H(41)	0,96	P(2)' - P(2) - P(1)	104,9(5)
C(4) - H(42)	1,13	C(4) - H(43)	1,02	C(5) - P(2) - P(2)'	92,2(10)
C(5) - H(51)	1,12	C(5) - H(52)	1,21	O(1) - C(1) - Mo	178(2)
C(5) - H(53)	0,60			O(2) - C(2) - Mo	179(3)
				C(1) - Mo - C(2)	91,8(9)
				C(3) - P(1) - Mo	120,0(8)
				C(3) - P(1) - P(2)	100,4(9)
				C(3) - P(1) - C(4)	98,3(9)
				C(5) - P(2) - P(1)	98,1(10)

Wie bei analogen Verbindungen $(CO)_4M(-Me_2X-CF_2-CFR-XMe_2-)$ ($M = Mo$ oder Cr , $X = P$ oder As , $R = H$ oder CF_3) bereits beobachtet wurde²⁾, ist der fünfgliedrige Chelatring nichteben mit einem $P(2)-P(2)$ -Winkel von $16,5^\circ$ relativ zur $P(1)MoP(1)$ -Ebene. Im Gegensatz zu den Beobachtungen an analogen Komplexen zeigen die $Mo-C$ -Bindungslängen für die in *trans*-Stellung zueinander und in *trans*-Stellung gegenüber dem Phosphor stehenden Carbonylgruppen keinen wesentlichen Unterschied. Wegen der im Vergleich zur PMe_2 -Gruppe höheren π -Acceptorfähigkeit der Carbonylgruppe wäre es zu erwarten, daß der $Mo-C$ -Abstand in *trans*-Stellung zum Phosphor kürzer ist als der gegenüber einer anderen Carbonylgruppe. Für $(CO)_4Mo(-Ph_2P-CH_2-PPh_2-)$ ³⁾ sind Mittelwerte von 1,93 bzw. 2,04 Å für diese Abstände beobachtet worden. Ein solcher Effekt wird jedoch bei $(CO)_4Mo(-Ph_2P-N\dot{A}t-PPh_2-)$ nicht gefunden⁴⁾. Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen ist zu erwähnen, daß die $Mo-P$ -Abstände von 2,489(6) Å in **1** etwas kürzer sind als die entsprechenden Werte von 2,535(3) und 2,501(2) Å in $(CO)_4Mo(-Ph_2P-CH_2-PPh_2-)$.

Ein besonderes Merkmal des $P-P$ -Abstands scheint, auf der Basis der bisher in der Literatur berichteten Werte, seine geringe Abhängigkeit (2,17–2,23 Å) von elektronischen Eigenschaften der Substituenten oder Änderungen der Oxidationszahl des Phosphors zu sein⁵⁾. In **1** wurden im Gegensatz dazu jedoch zwei verschiedene Bindungslängen beobachtet, wobei der $(P)P-P(P)$ -Abstand von 2,142(12) Å wesentlich kürzer als die bisher beobachteten Werte ist, während der $(Mo)P-P(P)$ -Abstand von 2,200(9) Å innerhalb des typischen Bereiches für $P-P$ -Bindungen liegt.

²⁾ W. R. Cullen, I. W. Nowell, P. J. Roberts, J. Trotter und J. E. H. Ward, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 560.

³⁾ K. K. Cheung, T. F. Lai und K. S. Mok, J. Chem. Soc. A **1971**, 1644.

⁴⁾ D. S. Payne, J. A. A. Mokuolo und J. C. Speakman, J. C. S. Chem. Commun. **1965**, 599.

⁵⁾ A. H. Cowley, Chem. Rev. **65**, 617 (1965).

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des *Ministeriums für Forschung und Technologie* im Rahmen des Technologie-Programmes gefördert. Die kristallographischen Berechnungen wurden mit dem Programmsystem von Dr. G. M. Sheldrick und eigenen Programmen durchgeführt. Ich danke Dr. O. Stelzer und Dipl.-Chem. E. Unger für die Überlassung der Kristalle von 1 sowie Frau A. Borkenstein für ihre Hilfe bei der Sammlung der röntgenographischen Daten und für die Anfertigung von Zeichnungen.

Experimenteller Teil

1 kristallisierte aus Hexan in Form von dünnen Blättchen, die hygroskopisch waren. Für die Röntgenuntersuchung wurde daher ein Kristall mit den Abmessungen $0.22 \times 0.03 \times 0.12$ mm in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen. 1 kristallisiert orthorhombisch, *Pbcn* mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 8.045(3)$, $b = 15.766(4)$, $c = 14.471(3)$ Å, $Z = 4$, $D_x = 1.53$ g · cm⁻³. Die Intensitätsdaten wurden mit einem automatischen Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) im $\Theta - 2\Theta$ -Betrieb gemessen unter Verwendung von monochromatischer MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Die Scan-Geschwindigkeit variierte linear zwischen 2.93°/min (150 z/s und weniger) und 8.37°/min (3500 z/s und mehr), wobei die Meßzeiten für Hintergrund und Reflex gleich waren. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationsfaktoren, nicht aber für Absorptionseffekte [$\mu(MoK_{\alpha}) = 13.3$ cm⁻¹] korrigiert. Nach der Datenreduktion resultierten 560 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$.

Die Lagen des Molybdänatoms und der zwei Phosphoratome konnten aus einer Patterson-Synthese direkt entnommen werden, die der leichteren Atome aus nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung dieser Parameter und der dazugehörigen anisotropen

Tabl. 2 Lageparameter der Atome

Atom	x/c	x/b	y/a	Atom	y/b	z/c
Mo	0,0	0,2384(2)	0,25	H(31)	0,321	0,390
P(1)	0,0649(8)	0,3531(4)	0,3625(4)	H(32)	0,257	0,431
P(2)	0,0017(16)	0,4842(3)	0,3240(4)	H(33)	0,218	0,447
O(1)	0,0564(26)	0,1512(12)	0,3475(16)	H(41)	0,057	0,358
O(1)	0,0883(21)	0,1039(9)	0,4047(11)	H(42)	-0,074	0,276
C(2)	0,2371(28)	0,2355(19)	0,1983(12)	H(43)	-0,143	0,372
O(2)	0,3671(17)	0,2324(16)	0,1689(11)	H(51)	-0,260	0,479
C(3)	0,2865(30)	0,3683(15)	0,4050(14)	H(52)	-0,246	0,545
C(4)	-0,0397(27)	0,3432(11)	0,4779(13)	H(53)	-0,256	0,458
C(5)	-0,2366(40)	0,4743(19)	0,3309(16)			

Tab. 3. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) in der Form:
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{31}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{31}	U_{12}
Mo	45(1)	48(2)	53(1)	0	1(3)	0
P(1)	60(6)	59(4)	51(4)	-8(3)	-10(4)	13(4)
P(2)	124(5)	51(4)	114(5)	-22(5)	-22(9)	-0(9)
C(1)	45(18)	45(15)	97(23)	-15(14)	-19(16)	-2(12)
O(1)	90(15)	58(11)	116(16)	25(10)	-42(12)	2(10)
C(2)	82(15)	90(17)	33(10)	18(12)	2(11)	4(17)
O(2)	72(11)	185(20)	91(13)	24(14)	26(10)	2(15)

Temperaturfaktoren [mit Ausnahme von C(3)–C(5)] nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu Zuverlässigkeitswerten von 0.069 für $R_G = [\Sigma w \Delta^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$ ($\Delta = F_o - F_c$) und 0.068 für $R_w = \Sigma w^{1/2} \Delta / \Sigma w^{1/2} F_o$, wobei das Gewichtsschema auf der statistischen Varianz der Intensitäten basierte. Wegen der geringen Datenmenge und der erheblichen thermischen Bewegung der Atome C(3)–C(5) war die Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren für diese Atome nicht gerechtfertigt. In einer Differenz-Fourier-Synthese konnten die Methyl-Wasserstoffatome lokalisiert werden. Mit den so bestimmten Lagen der Wasserstoffatome als feste Parameter mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor wurden die endgültigen Zuverlässigkeitswerte von 0.047 (R_G), 0.051 (R_w) und 0.066 (R) berechnet. Komplexe Neutralatom-Formfaktoren wurden für alle Atome verwendet^{6, 7)}. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt mit den anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 3. Die folgenden endgültigen isotropen Temperaturfaktoren (mit Standardabweichungen in Klammern) wurden berechnet: C(3) 0.109(9), C(4) 0.084(8), C(5) 0.171(13), H 0.089(25) Å².

⁶⁾ D. T. Cromer, Acta Crystallogr. **18**, 17 (1965).

⁷⁾ D. T. Cromer und J. T. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).