

PHOSPHIN-STABILISIERTE CARBONYLNITROSYLVANADIUM- VERBINDUNGEN: DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $V(CO)_3(NO)(PMe_3)_2$

JAN SCHIEMANN und ERWIN WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Januar 1982)

Summary

The crystal structure of $V(CO)_3(NO)(PMe_3)_2$ has been determined from X-ray data collected at 170 K (space group $P2_1/n$, $Z = 4$, $R = 0.063$). The molecule has a pseudooctahedral structure with CO groups in *meridional* and phosphine ligands in *cis* positions.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von $V(CO)_3(NO)(PMe_3)_2$ wurde aus bei 170 K gesammelten Röntgendaten bestimmt (Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $R = 0.063$). Das Molekül besitzt pseudooktaedrische Struktur mit CO-Gruppen in *meridionalen* und Phosphin-Liganden in *cis*-ständigen Positionen.

In einer vorhergehenden Veröffentlichung [1] beschrieben wir die Darstellung verschiedener Carbonylnitrosylvanadium-Verbindungen des Typs $V(CO)_{5-n}(NO)L_n$ (L = Mono- und Diphosphine, Diarsine, Phosphite). Für einen ersten Vertreter dieser Reihe wurde die Struktur des $V(CO)_3(NO)(PMe_3)_2$ röntgenographisch bestimmt.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

$C_9H_{18}O_4NP_2V$. a 960.6(8), b 1192.9(11), c 1377.5(11) pm, β 95.48(6)°, V 1571.5×10^6 pm³, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, ρ (rönt.) 1.30 g cm⁻³, μ (Mo- K_α) 8.7 cm⁻¹.

Ein Kristall (0.2 × 0.4 × 0.05 mm, aus Hexan-Lösung) wurde bei 170 K bis $\Theta = 20^\circ$ vermessen und ergab 1148 symmetrieunabhängige und signifikante ($F \geq 3\sigma$) Reflexe. Die Struktur wurde mittels Direkt-Methoden (MULTAN [2]) gelöst und anisotrop (ausser H-Atome) bis $R = 0.063$ (ungew.) verfeinert (SHEL-X [3]).

TABELLE 1. ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN FÜR V(CO)₃(NO)(PMe₃)₂

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}(U)$	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V	0,0749(2)	0,3145(2)	0,7259(1)	0,028(1)	0,034(1)	0,026(9)	-0,004(1)	-0,004(1)	0,000(1)
P(1)	0,2083(3)	0,2650(2)	0,5920(2)	0,029(2)	0,032(2)	0,031(2)	-0,009(1)	-0,002(1)	0,004(1)
P(2)	-0,1631(3)	0,2543(3)	0,6559(2)	0,028(2)	0,048(2)	0,033(2)	-0,007(2)	-0,004(1)	-0,007(2)
C(1)	0,0454(11)	0,4578(11)	0,6525(8)	0,031(6)	0,050(9)	0,036(7)	-0,016(7)	-0,013(5)	0,009(6)
O(1)	0,0282(9)	0,5432(7)	0,6161(7)	0,068(6)	0,036(6)	0,071(6)	0,012(5)	-0,012(5)	0,012(5)
C(2)	0,0945(12)	0,1670(12)	0,7923(9)	0,040(7)	0,060(9)	0,039(7)	-0,002(7)	-0,007(6)	0,000(7)
O(2)	0,1030(11)	0,0865(8)	0,8360(7)	0,104(8)	0,049(6)	0,057(6)	-0,017(5)	0,008(6)	0,014(6)
C(3)	0,2534(12)	0,3591(8)	0,7795(7)	0,036(7)	0,024(6)	0,027(6)	-0,003(5)	-0,000(5)	0,003(5)
O(3)	0,3630(9)	0,3909(7)	0,8165(6)	0,042(5)	0,060(6)	0,058(6)	-0,009(5)	-0,008(4)	-0,012(5)
N	-0,0007(10)	0,3709(8)	0,8309(7)	0,045(6)	0,032(6)	0,051(7)	-0,002(5)	-0,007(5)	-0,010(5)
O(4)	-0,0435(9)	0,4063(8)	0,9044(6)	0,071(6)	0,078(7)	0,033(5)	-0,024(5)	0,026(5)	-0,014(5)
C(4)	0,2973(15)	0,3400(12)	0,5225(10)	0,070(9)	0,062(10)	0,049(8)	0,003(8)	0,022(8)	0,024(9)
C(5)	0,3551(14)	0,1482(11)	0,6406(10)	0,053(8)	0,044(8)	0,073(9)	0,015(8)	0,020(8)	0,022(7)
C(6)	0,1288(17)	0,1459(17)	0,4947(13)	0,063(10)	0,109(16)	0,085(11)	-0,070(11)	-0,002(9)	-0,009(11)
C(7)	-0,2163(20)	0,2605(40)	0,5291(14)	0,068(13)	0,480(48)	0,058(11)	0,028(23)	-0,045(10)	-0,116(22)
C(8)	-0,2170(26)	0,1211(22)	0,6802(40)	0,110(18)	0,115(23)	0,541(74)	0,149(32)	-0,140(28)	-0,068(16)
C(9)	-0,2964(18)	0,3315(38)	0,7035(25)	0,036(11)	0,427(53)	0,302(37)	-0,310(36)	0,005(14)	-0,018(19)
H(1)	0,363(11)	0,303(10)	0,468(8)	0,049(32)					
H(2)	0,345(12)	0,386(11)	0,569(9)	0,037(40)					
H(3)	0,224(17)	0,391(15)	0,469(12)	0,114(62)					
H(4)	0,407(13)	0,202(11)	0,695(9)	0,058(43)					
H(5)	0,316(12)	0,089(10)	0,671(8)	0,036(39)					
H(6)	0,409(10)	0,137(8)	0,598(7)	0,019(29)					
H(7)	0,097(9)	0,217(7)	0,459(6)	0,035(25)					
H(8)	0,092(19)	0,071(16)	0,527(13)	0,068(75)					
H(9)	0,198(14)	0,093(13)	0,468(9)	0,076(45)					
H(10) ^a	-0,210	0,333	0,505	0,425(151)					
H(11)	-0,156	0,211	0,496	0,551(120)					
H(12)	-0,309	0,232	0,517	0,241(79)					
H(13)	-0,158	0,067	0,662	0,298(87)					
H(14)	-0,221	0,116	0,753	0,148(113)					
H(15)	-0,331	0,111	0,653	0,289(80)					
H(16)	-0,295	0,326	0,770	0,194(72)					
H(17)	-0,288	0,411	0,685	0,265(106)					
H(18)	-0,387	0,308	0,672	0,165(63)					

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp[-2\pi^2(a^*{}^2 U_{11} + b^*{}^2 U_{22} + c^*{}^2 U_{33} + 2a^*b^*hkU_{12} + 2a^*c^*hiU_{13} + 2b^*c^*kU_{23})]; U_{ij} \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2.$$

Die isotropen Temperaturfaktoren (H-Atome) haben die Form:

$$T = \exp[-8\pi^2 U(\sin^2 \Theta)/\lambda^2]; U \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2.$$

^a Da einer der beiden PMe₃-Liganden auch bei 170 K noch erhebliche Torsionsschwingungen bzw. Fehlordnung zeigt, war die Verfeinerung ihrer H-Atomlagen nicht sinnvoll. Es wurden daher für die Atome H(10) bis H(18) berechnete Lagen verwendet und diese bei den Verfeinerungszyklen fixiert.

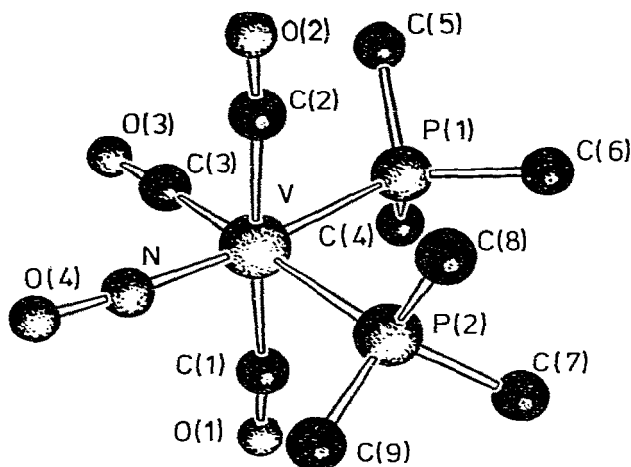


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von $V(CO)_3(NO)(PMe_3)_2$.

TABELLE 2

ATOMABSTÄNDE UND WINKEL FÜR $V(CO)_3(NO)(PMe_3)_2$

Atom	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
V—P(1)	252.5(3)	P(1)—V—P(2)	96.9(1)	V—C(3)—O(3)	177(1)
V—P(2)	250.0(3)	P(1)—V—C(1)	90.3(3)	V—N—O(4)	176(1)
V—C(1)	199.3(14)	P(1)—V—C(2)	88.6(4)	V—P(1)—C(4)	115.2(4)
V—C(2)	198.3(14)	P(1)—V—C(3)	83.4(3)	V—P(1)—C(5)	111.8(4)
V—C(3)	187.8(11)	P(1)—V—N	173.1(3)	V—P(1)—C(6)	123.5(5)
C(1)—O(1)	114.0(13)	C(1)—V—C(2)	176.0(5)	V—P(2)—C(7)	122.3(7)
C(2)—O(2)	113.3(14)	C(1)—V—C(3)	92.1(4)	V—P(2)—C(8)	118.2(9)
C(3)—O(3)	118.7(12)	C(1)—V—N	92.2(4)	V—P(2)—C(9)	112.2(7)
V—N	180.9(10)	P(2)—V—C(1)	88.3(3)	C(4)—P(1)—C(5)	101.4(6)
N—O(4)	120.4(11)	P(2)—V—C(2)	88.1(3)	C(4)—P(1)—C(6)	101.3(8)
P(1)—C(4)	182.8(14)	P(2)—V—C(3)	179.5(3)	C(5)—P(1)—C(6)	100.4(8)
P(1)—C(5)	183.2(12)	P(2)—V—N	89.6(3)	C(7)—P(2)—C(8)	100(2)
P(1)—C(6)	182.3(13)	C(2)—V—C(3)	91.6(5)	C(7)—P(2)—C(9)	101(2)
P(2)—C(7)	177.4(17)	C(2)—V—N	89.4(4)	C(8)—P(2)—C(9)	100(2)
P(2)—C(8)	171.5(24)	C(3)—V—N	90.1(4)		
P(2)—C(9)	175.5(21)	V—C(1)—O(1)	176(1)		
C—H	98(8)	V—C(2)—O(2)	175(1)		
	(Mittelwert)				

Dabei gelang auch die Unterscheidung von NO- und CO-Gruppen. Ausgehend vom Modell $V(CO)_4(PMe_3)_2$ ergaben sich nämlich für das C-Atom einer CO-Gruppe anomale anisotrope Temperaturfaktoren, welche sich normalisierten, nachdem für dieses Atom mit der N-Streukurve gerechnet wurde.

Atomparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1, Atomabstände und Winkel in Tab. 2 angegeben.

Diskussion

Das Molekül ist pseudooktaedrisch mit einer *meridionalen* Anordnung der CO-Gruppen und *cis*-ständigen Phosphin-Liganden. Die maximale Abweichung

von den idealen Oktaederwinkeln (90° bzw. 180°) beträgt 7° . Alle V—CO- und V—NO-Gruppen sind annähernd linear.

Die V—N-Bindung ist erwartungsgemäss kürzer als die V—C-Bindungen. Durch den elektronischen Einfluss der Phosphin-Gruppen erfolgt eine Verkürzung (10 bis 11 pm) der hierzu *trans*-ständigen V—C-Bindung [C(3)] im Vergleich zu den beiden *cis*-CO-Gruppen [C(1) und C(2)].

Einer der beiden Phosphin-Liganden [P(2)] zeigt auch bei 170 K starke Torsionsschwingungen bzw. Fehlordnung (vgl. Tab. 1). Daher beobachtet man eine scheinbare Verkürzung der zugehörigen P(2)—C-Abstände. Entsprechendes Verhalten zeigen auch andere Trimethylphosphin-Komplexe [4].

Dank

Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeiten durch Sachbeihilfen. Herrn Dr. E. Keller, Univ. Freiburg danken wir für die Überlassung des Plot-Programms SCHAKAL.

Literatur

- 1 J. Schiemann, E. Weiss, F. Näumann und D. Rehder, *J. Organometal. Chem.*, **232** (1982) 219.
- 2 MULTAN 78, Programmsystem nach G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst.*, **A 27** (1971) 368.
- 3 SHEL-X, G. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 4 E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 65.