

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON ZWEI METALLCARBONYL- DERIVATEN DES PH_3 : $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{PH}_3)_3$ UND $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PH}_3)$

GOTTFRIED HUTTNER und SIEGFRIED SCHELLE

Anorganisch Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, 8000 München 2, Arcisstr. 21 (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juni 1972)

SUMMARY

The structures of two carbonylphosphine complexes of chromium were determined by X-ray analysis. *cis*-Tricarbonyltriphosphinechromium(0), $[(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{Cr}]$, crystallizes in space group $P2_1/m$ with $a=6.90\pm 0.01$, $b=11.29\pm 0.02$, $c=6.41\pm 0.01$ Å, $\beta=93.80\pm 0.08^\circ$, $Z=2$. The structure was solved by conventional methods and refined by least squares ($R_1=0.056$). The idealized octahedral molecule shows approximate C_{3v} symmetry. The mean Cr-P-distance is 2.346 ± 0.003 Å. Pentacarbonylphosphinechromium, $[(\text{CO})_5(\text{PH}_3)\text{Cr}]$, crystallizes in spacegroup $Pnma$ with $a=12.23\pm 0.02$, $b=11.33\pm 0.02$, $c=6.61\pm 0.01$ Å, $Z=4$. Cell dimensions and structural parameters are very similar to those of hexacarbonylchromium(0). In the crystal the PH_3 group is disordered over three mutually *cis*-positions of the coordination octahedron.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Strukturen von zwei Carbonyl-phosphin-Komplexen des Chroms wurden röntgenographisch bestimmt. *cis*-Tricarbonyl-triphosphinchrom(0), $[(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3\text{Cr}]$, kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit $a=6.90\pm 0.01$, $b=11.29\pm 0.02$, $c=6.41\pm 0.01$ Å, $\beta=93.80\pm 0.08^\circ$, $Z=2$. Die Struktur wurde mit konventionellen Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert ($R_1=0.056$). Das Molekül ist idealisiert oktaedrisch gebaut und besitzt annähernd die Symmetrie C_{3v} . Die Cr-P-Abstände betragen im Mittel 2.346 ± 0.003 Å.

Pentacarbonyl-phosphinchrom(0), $[(\text{CO})_5(\text{PH}_3)\text{Cr}]$, kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$ mit $a=12.23\pm 0.02$, $b=11.33\pm 0.02$, $c=6.61\pm 0.01$ Å, $Z=4$. Die Abmessungen der Elementarzelle und der Gitteraufbau sind denen des Hexacarbonylchrom(0) sehr ähnlich. Die PH_3 -Gruppe ist im Kristall über drei zueinander *cis*-ständige Oktaederpositionen fehlgeordnet.

EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit systematischen Strukturuntersuchungen an Komplexen des Typs $(\text{CO})_n\text{Cr}(\text{PH}_3)_{6-n}$ ^{1,2} wurde der Bau der von Fischer und Mitarbeitern

dargestellten Komplexe *cis*-Tricarbonyl-(triphosphin)chrom(0)³, [(CO)₃(PH₃)₃Cr] (I) und Pentacarbonyl-(phosphin)chrom(0)⁴, [(CO)₅(PH₃)Cr] (II) röntgenographisch bestimmt. Über die Struktur von I wurde bereits kurz berichtet¹.

STRUKTURBESTIMMUNG

Experimentelles

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Kristalldaten beider Verbindungen. Die Zellkonstanten wurden Präzessionsaufnahmen entnommen; die Messung der Intensitäten wurde mit einem Zweikreis-Diffraktometer (Fa. Stoë) durchgeführt. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Reflexintensitäten in Struktur-faktoren umgerechnet. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN

	Verbindung	
	[(CO) ₃ (PH ₃) ₃ Cr] (I)	[(CO) ₅ (PH ₃)Cr] (II)
Zellkonstanten		
<i>a</i>	6.90(1) Å	12.23(2) Å
<i>b</i>	11.29(2) Å	11.33(2) Å
<i>c</i>	6.41(1) Å	6.61(1) Å
β	93.80(8) Å	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>Pnma</i>
<i>D</i> _{gem.}	1.590(8) g cm ⁻³	1.638(8) g cm ⁻³
<i>D</i> _{ber.}	1.589(8) g cm ⁻³	1.641(8) g cm ⁻³
<i>Z</i>	2	4
Abmessungen des Kristalls	0.3 · 0.3 · 0.4 mm	0.2 · 0.3 · 0.3 mm
Drehachse	<i>b</i>	<i>a</i>
Gemessene Schichten	0 ≤ <i>n</i> ≤ 13	0 ≤ <i>n</i> ≤ 12
Zahl der unabhängigen, von Null verschiedenen Intensitäten	1016	457

Lösung der Strukturen

Die Strukturen wurden nach der Schweratommethode gelöst. Bei I liess eine Patterson-Synthese die Lage aller Phosphoratome und des Chromatoms erkennen. Eine Fourier-Synthese ergab dann die Lage aller Atome ausser Wasserstoff. Die Verfeinerung der Lage- und isotropen Temperaturparameter sowie der Skalenfaktoren der einzelnen Schichten brachte in vier Rechengängen den Übereinstimmungsfaktor auf $R_1 = 0.095$. Die Anpassung in einem anisotropen Modell führte nach weiteren vier Zyklen zu $R_1 = 0.066$. Eine Differenz-Fourier-Synthese ergab jetzt die Lagen aller Wasserstoffatome. Die Verfeinerung aller Parameter einschliesslich der Lageparameter der Wasserstoffatome führte in zwei Zyklen zum endgültigen Strukturmodell ($R_1 = 0.056$).

Bei II ergab die Analyse der Patterson-Synthese nur die Lage des Chromatoms, die Lage des Phosphoratoms liess sich nicht eindeutig ableiten. Eine Fourier-Synthese deutete an, dass das Phosphoratom über drei zueinander *cis*-ständige Oktaeder-

positionen fehlgeordnet war; sie ergab eindeutig die Lage der drei von der Fehlordnung nicht betroffenen Carbonyl-Gruppen. Zwischen den C- und O-Positionen der fehlgeordneten CO-Gruppen traten jeweils etwa gleich starke Peaks auf, die dem fehlgeordneten Phosphoratom zugeschrieben werden konnten.

Teile des gefundenen Modells wurden nun verwendet um Fourier-Synthesen auch in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pn2_1a$ zu berechnen, mit der die gefundenen Auslöschungsgesetze ebenfalls vereinbar waren. Alle aus diesen Synthesen abgeleiteten Strukturmodelle unterschieden sich nicht merklich von der in der Raumgruppe $Pnma$ gefundenen Struktur. Allen weiteren Rechnungen liegt daher die Raumgruppe $Pnma$ zugrunde. Die Verfeinerung der Lagebesetzungszahlen, lbz, der fehlgeordneten Carbonylgruppen und der Phosphoratom führte mit und ohne Berücksichtigung der Nebenbedingung [$\Sigma \text{lbz}(\text{Phosphor}) = 1$ und $\Sigma \text{lbz}(\text{Kohlenstoff}) = \Sigma \text{lbz}(\text{Sauerstoff}) = 2$] zu Besetzungszahlen, die innerhalb der Fehlergrenzen $1/3$ für P und $2/3$ für O und C betragen.

Zur weiteren Verfeinerung wurde die Orientierung und Lage eines Modell-

TABELLE 2

PARAMETER VON TETRACARBONYL-(TRIPHOSPHIN)CHROM(0)

1) Lageparameter^a

Atom	x/a	y/b	z/c
Cr(1)	0.2532(2)	0.25	0.0610(2)
P(1)	0.5441(3)	0.25	0.2738(4)
P(2)	0.1323(2)	0.1017(1)	0.2729(2)
C(1)	0.0273(11)	0.25	-0.1079(12)
C(2)	0.3538(8)	0.1355(5)	-0.1050(8)
O(1)	-0.1155(9)	0.25	-0.2160(12)
O(2)	0.4150(8)	0.0679(5)	-0.2190(8)
H(11)	0.70(2)	0.25	0.24(2)
H(12)	0.61(1)	0.151(9)	0.38(2)
H(21)	-0.03(1)	0.040(8)	0.20(2)
H(22)	0.25(1)	0.036(9)	0.39(2)
H(23)	0.03(1)	0.154(9)	0.45(2)

2) Anisotrope Temperaturparameter [$\cdot 10^4$]^{a,b}

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr	111(2)	37(1)	113(2)	0	12(1)	0
P(1)	133(3)	73(2)	227(5)	0	-20(4)	0
P(2)	181(3)	55(1)	188(3)	-13(2)	25(2)	22(2)
C(1)	153(12)	54(5)	188(15)	0	-3(12)	0
C(2)	186(10)	61(4)	183(10)	9(5)	14(9)	-18(5)
O(1)	213(14)	106(6)	345(20)	0	-91(14)	0
O(2)	355(15)	108(5)	301(14)	55(7)	45(11)	-65(7)

^a Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

^b Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp[-(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hk B_{12} + 2hl B_{13} + 2kl B_{23})]$.

moleküls [oktaedrische Koordination, $d(\text{Cr-P})=2.3$, $d(\text{Cr-C})=1.9$ und $d(\text{Cr-O})=3.0$ Å, $\text{Cr-C-O}=180^\circ$] nach der "rigid body"-Methode angepasst; danach wurden einzelne Atomparameter zur Verfeinerung freigegeben. Wegen der hohen Korrelation zwischen den Parametern der C-, O- und P-Atome der fehlgeordneten Positionen konnte keine eindeutige Lösung erhalten werden. Eine befriedigende Lösung wurde mit den in Tab. 4. wiedergegebenen Parametern erhalten, für die eine Differenz-Fourier-Synthese Restelektronendichten von minimal -0.8 und maximal (an der Stelle des Chroms) 1.9 eÅ^{-3} ergab ($R_1=10\%$).

DISKUSSION

Tricarbonyl-(triphosphin)chrom(0)

Figur 1 zeigt die Struktur des Moleküls, dessen kristallographische Symmetrie C_s (Spiegelebene *m* in Fig. 1) durch eine nicht kristallographische dreizählige Drehachse zur Symmetrie C_{3v} ergänzt wird. Die Ligand-Metall-Ligand-Winkel des annähernd oktaedrisch gebauten Moleküls weichen höchstens um 1.2° (entsprechend 6 Standardabweichungen) von den idealen Oktaederwinkeln ab. Die Cr-C-Abstände sind mit einem Mittelwert von $1.838(7)$ Å wesentlich kürzer als in Hexacarbonylchrom(0) ($1.909(3)$ Å⁵). Die Cr-P-Abstände zeigen mit $2.346(3)$ Å einen Doppelbindungsanteil in der Cr-P-Bindung an, der vor allem durch Vergleich mit den Cr-P-Abständen in anderen Phosphin-Chrom-Carbonyl-Derivaten deutlich wird². Die P-H-Abstände und Winkel schwanken erwartungsgemäss beträchtlich (Tab. 3); die Mittelwerte betragen: $d(\text{P-H})=1.38$ Å und $\angle \text{H-P-H}=108^\circ$. Die Fehler sind im einzelnen jedoch so gross, dass aus einem Vergleich mit den entsprechenden Werten des freien

TABELLE 3

ABSTÄNDE UND WINKEL IN TRICARBONYL-(TRIPHOSPHIN)CHROM(0)^a

Atome	Abstand (Å) oder Winkel (°)	Atome	Abstand (Å) oder Winkel (°)
Cr(1)-P(1)	2.348(3)	P(1)-H(11)	1.2(2)
Cr(1)-P(2)	2.344(3)	P(1)-H(12)	1.4(1)
Cr(1)-C(1)	1.836(7)	P(2)-H(21)	1.4(1)
Cr(1)-C(2)	1.839(6)	P(2)-H(22)	1.3(1)
C(1)-O(1)	1.165(10)	P(2)-H(23)	1.5(1)
C(2)-O(2)	1.155(8)		
P(1)-Cr(1)-P(2)	89.3(1)	H(11)-P(1)-H(12)	80(6)
P(1)-Cr(1)-C(1)	179.4(12)	H(12)-P(1)-H(13)	100(6)
P(1)-Cr(1)-C(2)	89.7(2)	H(21)-P(2)-H(22)	112(6)
P(2)-Cr(1)-C(1)	91.2(2)	H(22)-P(2)-H(23)	95(6)
P(2)-Cr(1)-C(2)	89.7(2)	H(21)-P(2)-H(23)	95(6)
C(1)-Cr(1)-C(2)	89.9(3)	Cr(1)-P(1)-H(11)	132(7)
Cr(1)-C(1)-O(1)	179.6(9)	Cr(1)-P(1)-H(12)	122(4)
Cr(1)-C(2)-O(2)	176.0(6)	Cr(1)-P(2)-H(21)	119(4)
P(2)-Cr(1)-P(3)	91.2(1)	Cr(1)-P(2)-H(22)	121(4)
C(2)-Cr(1)-C(3)	89.4(3)	Cr(1)-P(2)-H(23)	108(4)

^a Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

Phosphins ($d(\text{P}-\text{H})=1.419 \text{ \AA}$ ⁶, $\angle \text{H}-\text{P}-\text{H}=93.4^\circ$ ⁷) keine sicheren Folgerungen gezogen werden können. Die Packung der Moleküle im Kristall ist in Fig. 2 dargestellt. Die kürzesten Kontaktabstände (*I*, *II*, *III* in Fig. 2) betragen: *I* = $\text{H}(23)-\text{O}(1)_{x,y,z+c} = 2.65 \text{ \AA}$, *II* = $\text{H}(22)-\text{O}(2)_{x,y,z+c} = 2.75 \text{ \AA}$, *III* = $\text{H}(12)-\text{O}(2)_{-x,-b-y,-z} = 2.75 \text{ \AA}$.

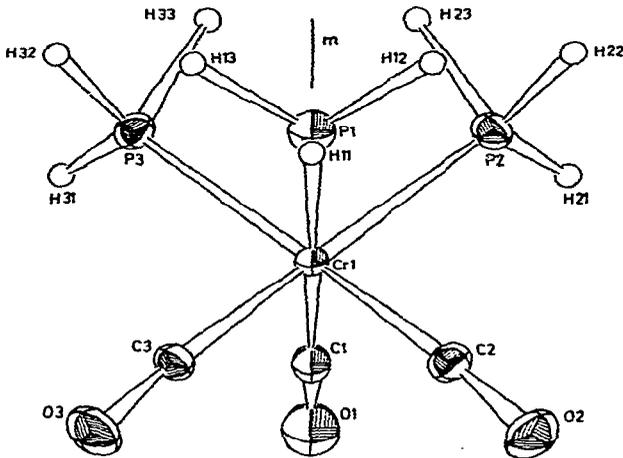


Fig. 1. Die Struktur von Tricarbonyl-(triposphin)chrom(0).

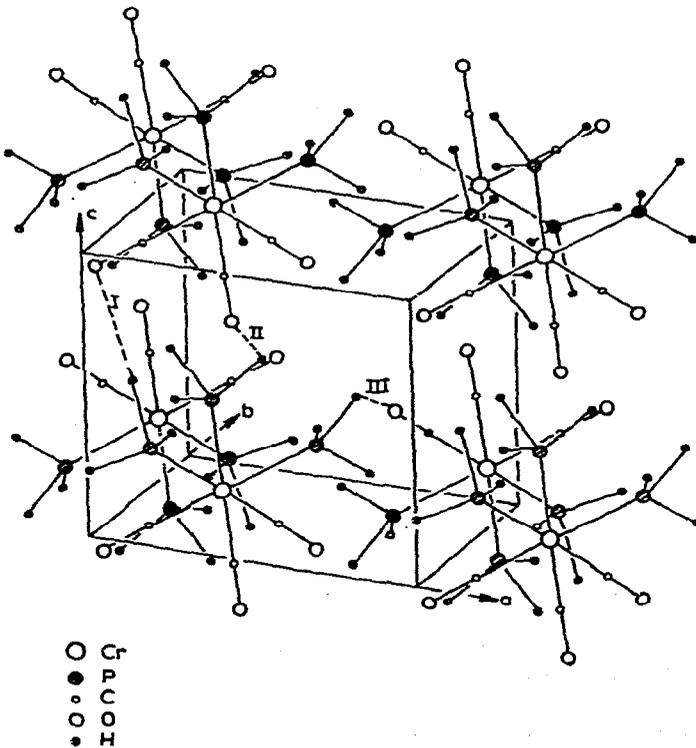


Fig. 2. Kristallstruktur von *cis*-Tricarbonyl-(triposphin)chrom(0).

Pentacarbonyl-(phosphin)chrom(0)

Der Gitteraufbau von Pentacarbonyl-(phosphin)chrom(0) (II) zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem des Hexacarbonylchrom(0). Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe *Pnma* mit annähernd den gleichen Zellkonstanten*. Die Lageparameter einzelner Atome sind einander sehr ähnlich (siehe Tab. 4).

TABELLE 4

VERGLEICH DER LAGEPARAMETER VON PENTACARBONYL-(PHOSPHIN)CHROM(0) UND HEXACARBONYLCHROM(0)^a

Atom ^b	$PH_3Cr(CO)_5$			$Cr(CO)_6$		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Cr(1)	0.1322	0.25	0.0675	0.1278	0.25	0.0638
C(1)	0.2181	0.25	0.3055	0.2173	0.25	0.3117
O(1)	0.2720	0.25	0.4470	0.2712	0.25	0.4634
C(2)	0.0630	0.25	-0.1870	0.0392	0.25	-0.1923
O(2)	-0.0024	0.25	-0.3183	-0.0135	0.25	-0.3375
C(10)	0.0403	0.1330	0.1787	0.0320	0.1288	0.1830
O(10)	-0.0160	0.0620	0.2416	-0.0266	0.0567	0.2494
C(11)	0.2300	0.1355	-0.0270	0.2227	0.1275	-0.0534
O(11)	0.2776	0.0563	-0.1060	0.2781	0.0540	-0.1274
P(1)	0.0220	0.25	-0.2240			
P(2)	0.2390	0.1010	-0.0800			

^a A. Whitaker und J. W. Jeffery⁵.

^b Die Fehlordnung erstreckt sich über die Positionen C(2), O(2) und C(11), O(11) (Lagebesetzung je 2/3) und die Atome P(1) und P(2) (Lagebesetzung je 1/3).

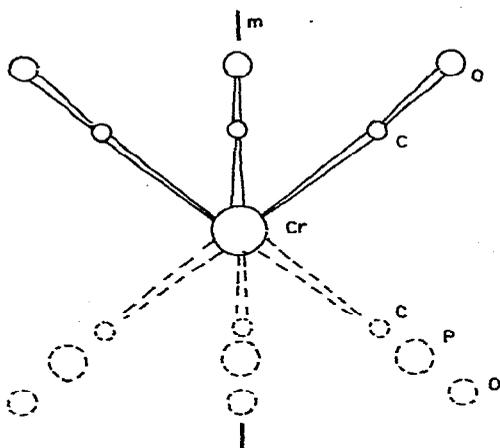


Fig. 3. Die Molekülstruktur von Pentacarbonyl-(phosphin)chrom(0). (Fehlgeordnete Positionen gestrichelt gezeichnet. m entspricht der kristallographischen Spiegelebene $y=1/4$.)

* Die Gitterkonstanten von $Cr(CO)_6$ betragen: $a=11.77(1)$, $b=11.09(1)$ und $c=6.332(6)$ Å (Siehe ref. 5). Die Gitterkonstanten des Phosphinkomplexes sind in Tab. 1 angegeben.

Die Phosphingruppe ist über drei zueinander *cis*-ständige Oktaederpositionen symmetrisch fehlgeordnet (siehe Fig. 3). Obwohl PH_3 ein grösseres Molekülvolumen hat als CO dürften daher die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen PH_3 und CO einerseits und CO und CO andererseits einander sehr ähnlich sein. Fig. 3 gibt eine Vorstellung von der Struktur des Moleküls. Die einzelnen Abstände konnten aufgrund von Korrelationseffekten nicht zuverlässig bestimmt werden. Eine befriedigende Übereinstimmung liess sich mit den in Tab. 4 angegebenen Lageparametern erhalten ($R_1 = 10\%$).

Fig. 4 zeigt den Bau der Kristalle von Pentacarbonyl-(phosphin)chrom(0) in einer Projektion auf die *a,b*-Ebene. Wie in Hexacarbonylchrom(0)⁵ bilden die Metallatome in der Projektion Muster mit annähernd hexagonaler Symmetrie. Die Lage der drei von der Fehlordnung betroffenen Oktaederpositionen im Kristall wird in dieser Projektion ebenfalls deutlich.

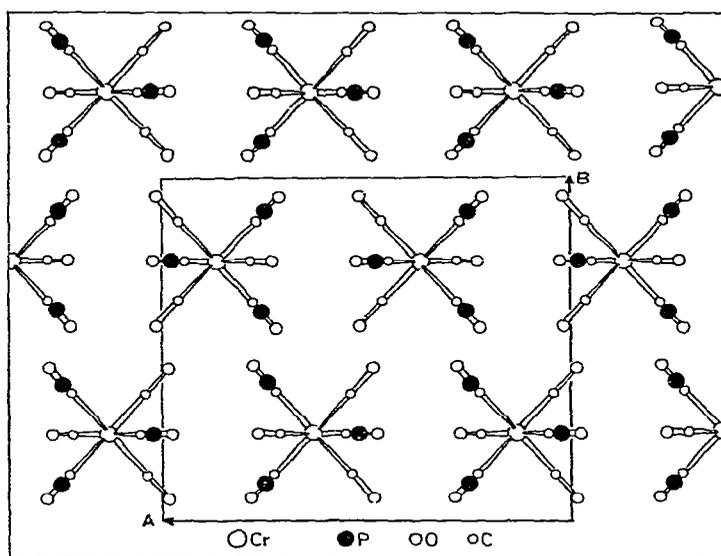


Fig. 4. Der Kristallbau von Pentacarbonyl-(phosphin)chrom(0). (In den angedeuteten Oktaederpositionen sind die Carbonylgruppen jeweils zu einem Drittel durch Phosphin ersetzt.)

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für sein Interesse und für die Förderung dieser Arbeit mit Institutsmitteln. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, hat diese Untersuchung durch Sachmittel gefördert. Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sind wir für die Überlassung von Rechenzeit an den Anlagen TR4 und TR440 des Leibniz-Rechenzentrums dankbar.

LITERATUR

- 1 G. Huttner und S. Schelle, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) P9.
- 2 G. Huttner und S. Schelle, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1 (1971) 69.

- 3 E. O. Fischer, E. Louis und C. G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 397; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 377.
- 4 E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt und J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2547.
- 5 A. Whitaker und J. W. Jeffery, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 977.
- 6 L. S. Bartell und R. C. Hirst, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 449.
- 7 M. H. Sirvetz und R. E. Weston Jr., *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 898.