

## KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON TETRAKIS(TETRAHYDROFURAN)VANADIUM(II)-BIS[HEXACARBONYLVANADAT(—I)], EIN BEISPIEL FÜR EINE LINEARE CARBONYLBRÜCKE

M. SCHNEIDER und E. WEISS \*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D 2 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Mai 1976)

### Summary

A single-crystal X-ray diffraction study of tetrakis(tetrahydrofuran)vanadium(II)-bis[hexacarbonylvanadate(—I)] has been carried out. The  $V^{2+}$  cation is coordinated by the oxygen atoms of the four THF molecules in a planar array. The axial positions of the octahedron are occupied by oxygen atoms of the two hexacarbonylvanadate(—I) anions.  $[V(THF)_4][V(CO)_6]_2$  is the first known compound with a linear M—C—O—M—carbonyl bridge between two transition metal atoms. The interaction of the  $V(CO)_6$  group with a second metal atom through the free electron pair of the *sp*-hybridized oxygen atom does practically not affect the IR spectrum. The distance V—O(CO) (2.079 Å) is shorter than the distance V—O(THF) (2.170 Å).

Crystal data: space group  $P\bar{1}$ ;  $a = 9.467(2)$ ,  $b = 10.312(2)$ ,  $c = 11.128(3)$  Å;  $\alpha = 83.29(2)^\circ$ ,  $\beta = 109.56(3)^\circ$ ,  $\gamma = 117.26(2)^\circ$ ;  $Z = 1$ . Using 3296 reflections, the structure has been refined anisotropically to  $R = 0.063$ .

### Zusammenfassung

Es wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung von Tetrakis(tetrahydrofuran)vanadium(II)-bis[hexacarbonylvanadat(—I)] durchgeführt. Das  $V^{2+}$ -Kation ist planar durch die Sauerstoffatome der vier THF-Ringe koordiniert. Die axialen Positionen des Oktaeders werden durch die Sauerstoffatome der beiden Hexacarbonylvanadat(—I)-Anionen besetzt.  $[V(THF)_4][V(CO)_6]_2$  ist das erste Beispiel eines Moleküls mit einer linearen M—C—O—M—Carbonylbrücke zwischen zwei Übergangsmetallatomen. Die Wechselwirkung einer  $V(CO)_6$ -Gruppe mit einem zweiten Metallatom über das freie Elektronenpaar des *sp*-hybridisierten Sauerstoffatoms hat praktisch keinen Einfluss auf das IR-Spektrum. Der Abstand V—O(CO) (2.079 Å) ist kürzer als der Abstand V—O(THF) (2.170 Å).

Kristalldaten: Raumgruppe  $P1$ ;  $a = 9.467(2)$ ,  $b = 10.312(2)$ ,  $c = 11.128(3)$  Å;

$\alpha = 83.29(2)^\circ$ ,  $\beta = 109.56(3)^\circ$ ,  $\gamma = 117.26(2)^\circ$ ;  $Z = 1$ . Die Struktur wurde mit 3296 Reflexen anisotrop bis zu einem  $R$ -Wert von 0.063 verfeinert.

## Einleitung

Hexacarbonylvanadium reagiert mit Lewis-Basen unter Valenzdisproportionierung. Dabei entsteht grundsätzlich Hexacarbonylvanadat(-I) neben kationischen Verbindungen des ein- bzw. zweiwertigen Vanadiums [1,2,3]. Das Reaktionsprodukt von  $V(CO)_6$  mit Tetrahydrofuran ist in der Literatur [1] als  $[V(THF)_6][V(CO)_6]_2$  beschrieben. Nach dem Umkristallisieren aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in  $CH_2Cl_2$  erhält man beim Kühlen auf  $-20^\circ C$  unter Abspaltung von 2 mol THF eine Verbindung der Zusammensetzung  $[V(THF)_4][V(CO)_6]_2$ , deren Kristallstruktur von uns bestimmt wurde.

## Experimentelles

Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen der quaderförmigen, dunkelgrünen Kristalle ergaben vorläufige Zellparameter, welche mit Hilfe eines automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometers verfeinert wurden.  $[V(THF)_4][V(CO)_6]_2$  kristallisiert triklin (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) mit den in Tab. 1 angegebenen Zellkonstanten.

Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde ein in eine Kapillare eingeschmolzener Kristall der Grösse  $0.2 \times 0.2 \times 0.4$  mm bis zu einem Beugungswinkel von  $\theta = 25^\circ$  nach der  $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Eine Zersetzung des Kristalls im Röntgenstrahl wurde nicht festgestellt.

Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturfaktoren geschah mit Hilfe des Programms DATRED [4]. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet, da  $\mu R$  nur 0.4 betrug. Insgesamt konnten 3296 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen werden.

TABELLE 1  
KRISTALLDATEN

Summenformel	$C_{28}H_{32}O_{16}V_3$
Molmasse	777.4
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Moleküle/Zelle	1
Berechnete Dichte	$1.420 \text{ g cm}^{-3}$
Zellkonstanten <sup>a</sup>	
<i>a</i>	9.467(2) Å
<i>b</i>	10.312(2) Å
<i>c</i>	11.128(3) Å
$\alpha$	$83.29(2)^\circ$
$\beta$	$109.56(3)^\circ$
$\gamma$	$117.26(2)^\circ$
Zellvolumen	$908.7 \text{ Å}^3$

<sup>a</sup> Messtemperatur  $18^\circ C$ , Mo- $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.70926 \text{ Å}$  (Graphit-Monochromator).

## Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Entscheidung zwischen den beiden möglichen triklinen Raumgruppen  $P1$  und  $P\bar{1}$  erfolgte mit einem  $N(Z)$ -Test zu Gunsten der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Programm  $N(Z)$  [5]).

Zur Ermittlung der Koordinaten der drei Schweratome wurde eine dreidimensionale Patterson-Synthese gerechnet (Programm FOUR [4]). Bei einer zentrosymmetrischen Struktur mit drei Schweratomen muss ein Vanadiumatom im Ursprung liegen. Es errechneten sich folgende Schweratomkoordinaten:

$$\begin{array}{lll} x_1 = 0.0 & y_1 = 0.0 & z_1 = 0.0 \\ x_2 = 0.27 & y_2 = 0.36 & z_2 = 0.71 \\ x_3 = -0.27 & y_3 = -0.36 & z_3 = -0.71 \end{array}$$

Durch Bildung der Differenzvektoren konnten die höchsten Maxima der Patterson-Synthese gedeutet werden. Zur Bestimmung der restlichen Atomkoordinaten (ausser Wasserstoff) wurde eine dreidimensionale Fourier-Synthese (Programm FOUR [4]) mit den Schweratomlagen gerechnet. Es zeigte sich, dass eine statistische Verteilung der verschiedenen THF-Konformeren vorlag. Die Struktur wurde mit je zwei Schwerpunktlagen der sehr langgestreckten Fourier-Maxima der THF-Kohlenstoffatome bis zu einem  $R$ -Wert von 0.063 verfeinert. Dabei wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet; lediglich für die Schwerpunkte der Elektronendichte-Ellipsoide der THF-Kohlenstoffatome wurden isotrope Temperaturfaktoren mit dem konstanten Wert 8.0 eingesetzt.

## Beschreibung der Molekülstruktur

Die Koordinaten der Atome, Temperaturfaktoren, interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 2–5 aufgeführt. Figur 1 zeigt die Molekülstruktur und Fig. 2 die Bindungsabstände.

Das im Ursprung liegende Vanadiumatom  $V(1)$  ist annähernd oktaedrisch koordiniert. Die vier Sauerstoffatome der THF-Ringe allein ergeben eine quadratische Koordination mit  $V-O$ -Abständen von 2.162(7) bzw. 2.177(9) Å. (Das Vanadium liegt im Symmetriezentrum. Durch Punktspiegelung erhält man die beiden weiteren Sauerstoffatome mit identischen Abständen.) Die beiden axialen Oktaederpositionen sind ungewöhnlicherweise durch je ein Carbonyl-Sauerstoffatom der beiden symmetrieverwandten  $V(CO)_6$ -Gruppen besetzt. Der Abstand  $V(1)$  zum Sauerstoff der Carbonylgruppe beträgt 2.079(5) Å. Dieser  $V-O$ -Ab-

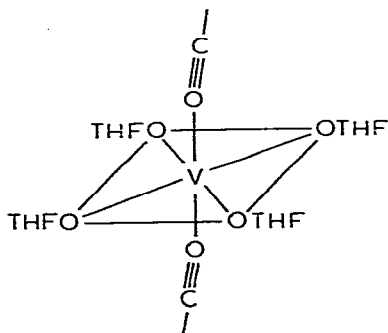


TABELLE 2

## ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z
V(1)	0.0	0.0	0.0
V(2)	0.2755(2)	0.3544(2)	0.7012(2)
O(1)	0.206(1)	0.098(1)	0.529(1)
O(2)	0.414(1)	0.602(1)	0.524(1)
O(3)	0.605(1)	0.332(1)	0.832(1)
O(4)	0.372(2)	0.593(1)	0.1898(1)
O(5)	0.139(1)	0.152(1)	0.895(1)
O(6)	0.928(1)	0.342(1)	0.568(1)
O(7)	0.223(1)	0.004(1)	0.137(1)
O(8)	0.011(1)	0.173(1)	0.103(1)
C(1)	0.229(1)	0.195(2)	0.590(1)
C(2)	0.361(2)	0.508(1)	0.584(1)
C(3)	0.486(2)	0.345(1)	0.784(1)
C(4)	0.333(2)	0.506(1)	0.822(1)
C(5)	0.190(1)	0.225(1)	0.818(1)
C(6)	0.061(2)	0.350(1)	0.616(1)
C(7)	0.382(3)	0.029(3)	0.094(3)
C(7')	0.370(3)	0.127(3)	0.155(2)
C(8)	0.512(3)	0.029(3)	0.218(2)
C(8')	0.497(4)	0.077(3)	0.268(3)
C(9)	0.395(4)	0.939(3)	0.323(3)
C(9')	0.434(4)	0.023(3)	0.331(3)
C(10)	0.222(3)	0.882(3)	0.226(3)
C(10')	0.251(3)	0.982(3)	0.272(3)
C(11)	0.989(3)	0.154(3)	0.236(3)
C(11')	0.887(3)	0.155(3)	0.164(3)
C(12)	0.047(4)	0.308(3)	0.274(3)
C(12')	0.942(3)	0.283(3)	0.249(3)
C(13)	0.149(3)	0.325(3)	0.126(3)
C(13')	0.031(3)	0.321(3)	0.052(3)
C(14)	0.996(3)	0.396(3)	0.144(3)
C(14')	0.106(3)	0.400(3)	0.223(3)

Die Atome C(7) bis C(14') sind die Schwerpunktlagen der Elektronendichte-Ellipsoide der THF-Kohlenstoffatome.

TABELLE 3

## TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})](\times 10^{-4})$$

Atom	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
V(1)	190(5)	137(4)	92(3)	56(4)	52(3)	32(3)
V(2)	247(5)	152(3)	135(2)	68(3)	103(3)	44(2)
O(1)	414(25)	304(20)	214(15)	142(19)	82(15)	-30(13)
O(2)	527(29)	274(18)	306(17)	167(19)	286(19)	151(14)
O(3)	300(24)	421(25)	277(17)	172(20)	12(15)	-62(16)
O(4)	838(44)	284(21)	255(18)	215(25)	208(23)	-31(15)
O(5)	280(16)	185(13)	142(9)	65(11)	105(10)	63(9)
O(6)	392(27)	409(24)	316(19)	238(22)	180(19)	197(17)
O(7)	224(15)	216(13)	122(8)	72(11)	29(9)	42(8)
O(8)	329(18)	159(12)	153(9)	79(12)	94(11)	-1(8)
C(1)	255(27)	256(27)	143(17)	96(22)	58(17)	45(17)
C(2)	376(32)	220(23)	212(19)	132(22)	183(21)	77(17)
C(3)	232(27)	287(26)	162(16)	121(22)	50(16)	6(15)
C(4)	452(39)	186(24)	220(22)	78(24)	190(24)	21(18)
C(5)	202(21)	155(17)	131(12)	58(15)	70(13)	28(12)
C(6)	321(34)	281(26)	193(19)	164(25)	117(21)	118(17)

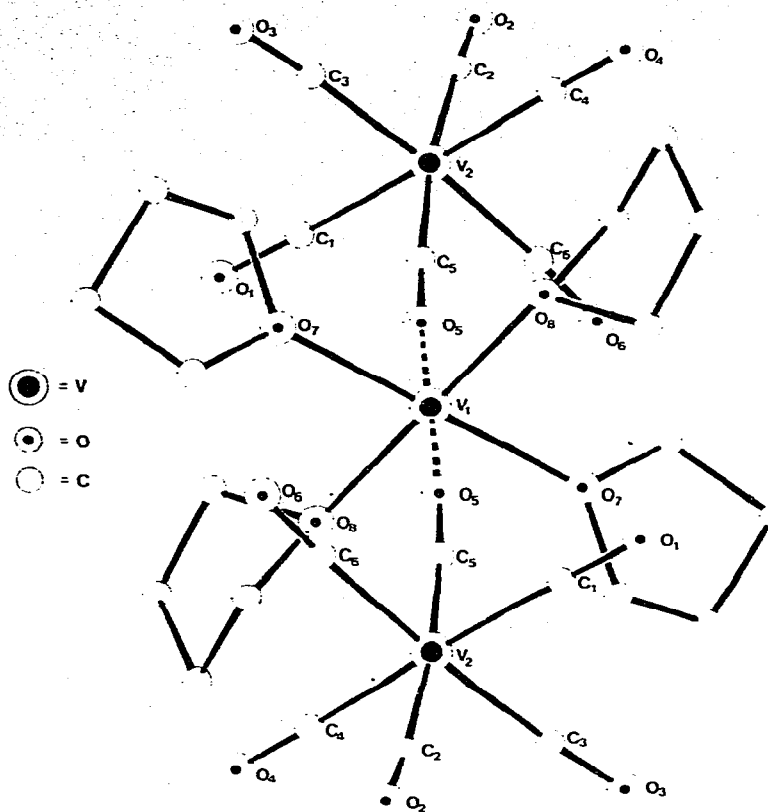


Fig. 1. Molekülstruktur von  $[V(\text{THF})_4][V(\text{CO})_6]_2$ .

TABELLE 4

BINDUNGSABSTÄNDE

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
<i>(a) Das Vanadium-Carbonylsystem</i>			
V(2)—C(1)	1.963(16)	C(1)—O(1)	1.168(21)
V(2)—C(2)	1.975(13)	C(2)—O(2)	1.132(16)
V(2)—C(3)	1.965(14)	C(3)—O(3)	1.159(16)
V(2)—C(4)	1.932(17)	C(4)—O(4)	1.147(21)
V(2)—C(5)	1.854(10)	C(5)—O(5)	1.157(12)
V(2)—C(6)	1.944(16)	C(6)—O(6)	1.180(20)
<i>(b) Umgebung des V<sup>2+</sup>-Kations</i>			
V(1)—O(5)	2.079		
V(1)—O(7)	2.163(8)		
V(1)—O(8)	2.177(10)		

Die C—C-Bindungsabstände in den THF-Ringen konnten nicht ermittelt werden, da ja die genauen Lagen der Kohlenstoffatome nicht berechnet wurden. Wie bereits mehrfach erwähnt, wurde nur mit Schwerpunktlagen der Ring-Kohlenstoffatome gerechnet.

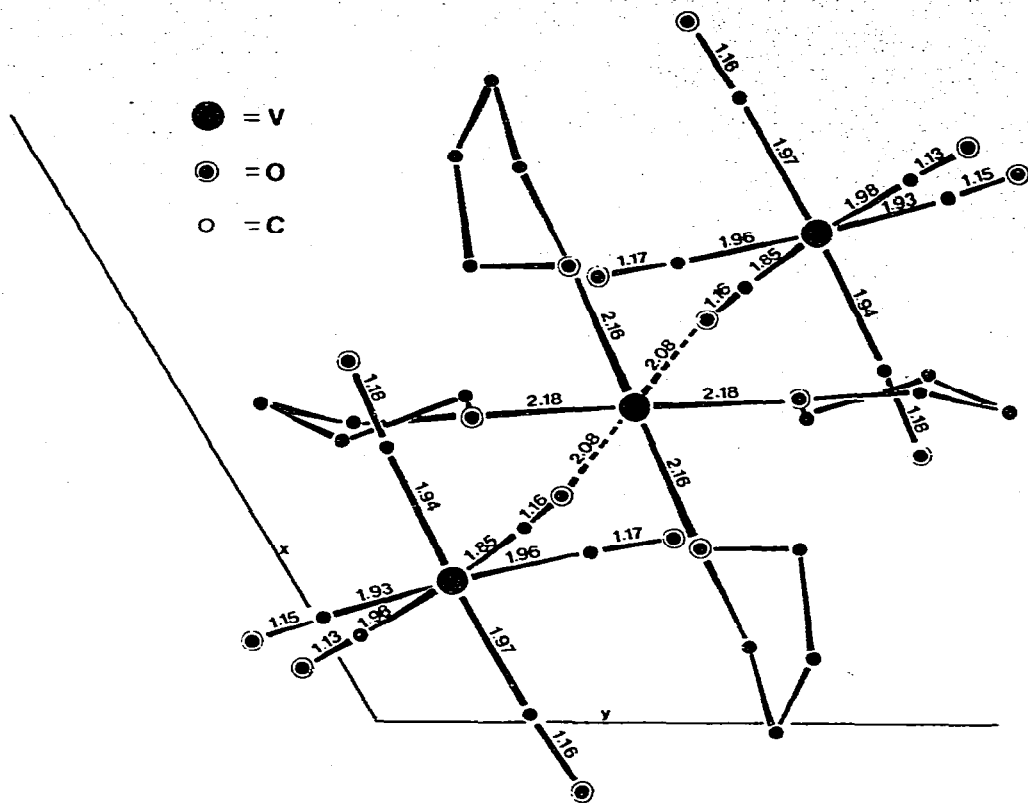


Fig. 2. Bindungsabstände (Å) von  $[V(THF)_4][V(CO)_6]_2$ .

stand ist also kürzer als der zwischen Vanadium und Sauerstoff der THF-Ringe. Die Verkürzung ist durch die unterschiedliche Hybridisierung der Sauerstoffatome erklärbar ( $sp$  bzw.  $sp^3$ ).

Die Koordination der Carbonylgruppe macht sich im Feststoff-IR-Spektrum

TABELLE 5  
BINDUNGSWINKEL

Atome	Winkel in °	Atome	Winkel in °
<i>(a) Das Vanadium-Carbonyl-System</i>			
V(2)—C(1)—O(1)	176.1(14)	C(1)—V(2)—C(2)	93.5(7)
V(2)—C(2)—O(2)	175.8(14)	C(1)—V(2)—C(3)	83.8(6)
V(2)—C(3)—O(3)	176.4(13)	C(1)—V(2)—C(4)	175.4(7)
V(2)—C(4)—O(4)	176.7(16)	C(1)—V(2)—C(5)	92.3(6)
V(2)—C(5)—O(5)	175.9(10)	C(1)—V(2)—C(6)	92.8(7)
V(2)—C(6)—O(6)	176.6(14)		
<i>(b) Umgebung des V<sup>2+</sup>-Kations</i>			
O(7)—V(1)—O(8)	93.3(3)	V(1)—O(5)—C(5)	167.7(9)
O(7)—V(1)—O(5)	90.4(3)		
O(8)—V(1)—O(5)	88.7(3)		

nicht bemerkbar; das  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ -Anion ergibt nur eine  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1859\text{ cm}^{-1}$  und verhält sich damit wie eine Gruppe der vollen  $O_h$ -Symmetrie.  $[\text{V}(\text{THF})_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$  ist das erste Beispiel einer Verbindung mit einer linearen Carbonylbrücke zwischen zwei Übergangsmetallatomen. Bisher ist dieser Koordinationstyp nur bei Komplexen mit den isoelektronischen  $\text{CN}^-$ - und  $\text{N}_2$ -Gruppen bekannt.

Die Winkel  $\text{O}(\text{CO})-\text{V}-\text{O}(\text{THF})$  mit  $89-91^\circ$  lassen erkennen, dass die O-Atome der Carbonylgruppen zentrisch über dem durch Vanadium und Sauerstoff der THF-Ringe aufgespannten Quadrat stehen. Dagegen liegen die CO-Gruppen nicht ganz in der Oktaederachse; die Abweichung beträgt  $12.3^\circ$ , entsprechend dem Winkel  $\text{V}-\text{O}-\text{C}$  von  $167.7(8)^\circ$ . Der Bindungsabstand  $\text{O}(5)-\text{C}(5)$  der koordinierten Carbonylgruppe differiert mit  $1.15(1)\text{ \AA}$  nicht signifikant von den  $\text{C}-\text{O}$ -Abständen der restlichen fünf CO-Gruppen von  $\text{V}(\text{CO})_6$  (im Mittel  $1.16(2)\text{ \AA}$ ). Auffallend ist nur der verkürzte  $\text{V}-\text{C}$ -Abstand dieser Gruppe. Er ist mit  $1.854(9)\text{ \AA}$  deutlich kürzer als der  $\text{V}-\text{C}$ -Abstand der restlichen fünf CO-Gruppen (im Mittel  $1.960(10)\text{ \AA}$ ).

Die beiden symmetrieverwandten  $\text{V}(\text{CO})_6$ -Gruppen sind erwartungsgemäss oktaedrisch gebaut. Die  $\text{V}-\text{C}$ - sowie  $\text{C}-\text{O}$ -Abstände wurden bereits angegeben. Alle  $\text{V}-\text{C}-\text{O}$ -Gruppierungen sind praktisch linear (Winkelung  $176-177^\circ$ ).

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen gedankt. Den Herren Dr. Kl. Hoffmann, K. Hoffmann und Dr. J. Kopf (Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg) verdanken wir die genannten Rechenprogramme.

## Literatur

- 1 W. Hieber, E. Winter und E. Schubert, Chem. Ber., 95 (1962) 3070.
- 2 F. Calderazzo, Inorg. Chem., 3 (1964) 1207.
- 3 F. Calderazzo, Inorg. Chem., 4 (1965) 223.
- 4 Kl. Hoffmann und J. Kopf, Unveröffentlichtes Programm, 1972.
- 5 J. Holst und J. Kopf, Unveröffentlichtes Programm, 1972.