

## Synthese und Kristallstruktur von $[\{(CO)_5CrPhP\}_2Se_3]$

Synthesis and Crystal Structure of  $[\{(CO)_5CrPhP\}_2Se_3]$

Kurt Merzweiler\* und Hans-Jörg Kersten

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-W-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **47b**, 1649–1651 (1992); eingegangen am 15. Juni 1992

Phosphorus Chalcogen Heterocycles, Crystal Structure

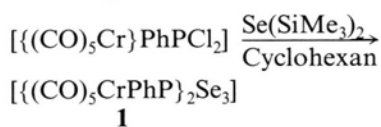
The reaction of  $[\{(CO)_5Cr\}PhPCl_2]$  with  $Se(SiMe_3)_2$  leads to the formation of  $[\{(CO)_5CrPhP\}_2Se_3]$  (**1**). **1** contains a  $P_2Se_3$ -heterocycle which is coordinated to two  $\{(CO)_5Cr\}$  units. **1** was characterized by NMR spectroscopy ( $^{31}P$ ,  $^{77}Se$ ) and single crystal X-ray diffraction.

### Einleitung

Kürzlich konnten wir zeigen, daß die Reaktion von  $[\{(CO)_5Cr\}Ph_2PCl_2]$  mit  $Se(SiMe_3)_2$  zu Komplexen führt, die P–Se–P-Struktureinheiten enthalten [1]. Wir dehnten diese Untersuchungen nun auf Komplexe difunktioneller Phosphane  $[\{(CO)_5Cr\}R_2PCl_2]$  aus, mit dem Ziel, Phosphor-Chalkogen-Heterocyclen in der Koordinationssphäre von Metallen zu synthetisieren. Im folgenden berichten wir über die Umsetzung von  $[\{(CO)_5Cr\}PhPCl_2]$  mit  $Se(SiMe_3)_2$ .

### Ergebnisse und Diskussion

Eine Lösung von  $[\{(CO)_5Cr\}PhPCl_2]$  in Cyclohexan reagiert mit  $Se(SiMe_3)_2$  innerhalb mehrerer Tage unter langsamem Farbwechsel von gelb nach orangerot. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus *n*-Heptan oder Ether erhält man  $[\{(CO)_5CrPhP\}_2Se_3]$  (**1**) in Form orangeroter, stäbchenförmiger Kristalle.



### Kristallstrukturuntersuchung

Zur Klärung des molekularen Aufbaus von **1** führten wir eine röntgenographische Strukturbestimmung durch. In Tab. I sind die kristallographischen Daten zusammengefaßt. Tab. II enthält die wichtigsten Bindungsparameter von **1**. In Tab. III sind die Lageparameter und äquivalenten isotropen Temperaturparameter aufgelistet.

In Abb. 1 ist die Struktur von **1** dargestellt. Danach enthält **1** einen zentralen  $P_2Se_3$ -Ring, in welchem die beiden P-Atome P1 und P2 über ein Selenatom (Se1) und eine  $Se_2$ -Einheit (Se2, Se3) miteinander verbunden sind. Nach den in Tab. II angegebenen Ring-Torsionswinkeln liegt der  $P_2Se_3$ -Heterocyclen in Halbsesselkonformation vor. Die Phosphoratome besitzen in **1** eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre, die aus zwei Selenatomen, einer Phenylgruppe und dem Chromatom einer  $\{(CO)_5Cr\}$ -Einheit gebildet wird. Bezüglich des  $P_2Se_3$ -Ringes nehmen die sterisch anspruchsvolleren  $\{(CO)_5Cr\}$ -Einheiten äquatoriale Positionen ein, während die Phenylreste axial angeordnet sind.

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1**\*

| Verbindung                                     | $[\{(CO)_5CrPhP\}_2Se_3]$ ( <b>1</b> )                |
|--|---|
| Raumgruppe                                     | $P2_1/c$  |
| Meßtemperatur                                  | 213 K   |
| Gitterkonstanten                               |   |
| <i>a</i>                                       | 914,6(4) pm   |
| <i>b</i>                                       | 2304(1) pm  |
| <i>c</i>                                       | 1393,4(8) pm  |
| $\beta$  | 101,26(5)°  |
| Zellvolumen                                    | $2,879 \times 10^9$ pm <sup>3</sup>                   |
| Formeleinheiten Z                              | 4   |
| Dichte (ber.)                                  | 1,94 g/cm <sup>3</sup>                                |
| Strahlung                                      | MoK $\alpha$  |
| $2\theta$ max.                                 | 54°   |
| Zahl der unabh. Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$   | 5514  |
| Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ | 40,12 cm <sup>-1</sup>                                |
| Strukturaufklärung                             | direkte Methoden                                      |
| Verfeinerung                                   | Cr, P, Se, C, O anisotrop, H-Lagen berechnet, isotrop |
| Zahl der verfeinerten Parameter                | 354   |
| R-Wert   | 0,056   |

Meßgerät: Siemens AEDII; verwendete Rechenprogramme: SHELX [6], SCHAKAL [7]

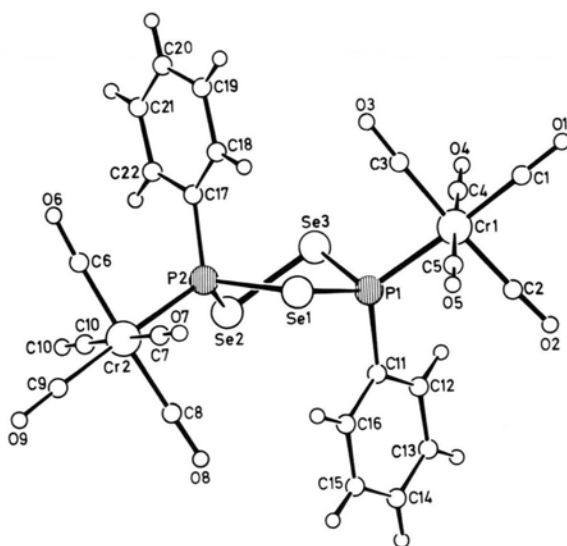
\* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. K. Merzweiler.

\* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56650, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Tab. II. Wichtigste Bindungsparameter in **1**. Standardabweichungen in Klammern.

| Bindungslängen (pm) |                   |        |          |
|---------------------|-------------------|--------|----------|
| Se1–P1              | 228,2(2)          | Se1–P2 | 228,6(2) |
| Se2–Se3             | 231,7(1)          | Se2–P2 | 226,0(2) |
| Se3–P1              | 226,5(2)          |        |          |
| Cr–P                | 231,9(2)–233,5(2) |        |          |
| Cr–C                | 187,5(9)–192,9(9) |        |          |
| C–O                 | 112(1)–116(1)     |        |          |
| P–C                 | 182,2(7)–182,3(7) |        |          |
| C–C                 | 137(1)–141(1)     |        |          |
| Bindungswinkel (°)  |                   |        |          |
| P1–Se1–P2           | 104,5(1)          |        |          |
| Se3–Se2–P2          | 95,7(1)           |        |          |
| Se2–Se3–P1          | 96,3(1)           |        |          |
| Se1–P1–Se3          | 102,1(1)          |        |          |
| Se1–P2–Se2          | 101,6(1)          |        |          |
| Torsionswinkel (°)  |                   |        |          |
| P2–Se1–P1–Se3       | –17,2(1)          |        |          |
| P1–Se1–P2–Se2       | –21,6(1)          |        |          |
| P2–Se2–Se3–P1       | –61,2(2)          |        |          |
| Se3–Se2–P2–Se1      | 50,8(1)           |        |          |
| Se2–Se3–P1–Se1      | 48,1(1)           |        |          |

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall.

In **1** findet man P–Se-Abstände von 226,0(2)–228,6(2) pm, die mit den Werten der offenkettigen P–Se-Verbindungen  $[\{(CO)_5CrPh_2P\}_2Se]$  (227,3(2) pm),  $[\{(CO)_5Cr\}(Ph_2P)_2Se]$  (226,7(2)–229,7(2) pm)

Tab. III. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $pm^2 \times 10^4$ ] von  $[\{(CO)_5CrPh_2P\}_2Se_3]$  (**1**) ( $U_{eq} = 1/3 \sum \sum (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$ ).

| Atom | $x/a$      | $y/b$      | $z/c$       | $U_{eq}$  |
|------|------------|------------|-------------|-----------|
| Se1  | 0,52876(8) | 0,29014(3) | 0,02316(5)  | 0,0331(2) |
| Se2  | 0,80580(8) | 0,28447(3) | –0,12032(5) | 0,0349(2) |
| Se3  | 0,59767(8) | 0,23430(3) | –0,20018(5) | 0,0343(2) |
| Cr1  | 0,2754(1)  | 0,16930(5) | –0,10103(8) | 0,0333(3) |
| Cr2  | 0,8361(1)  | 0,40798(5) | 0,0626(1)   | 0,0354(3) |
| P1   | 0,5181(2)  | 0,20572(8) | –0,0635(1)  | 0,0291(5) |
| P2   | 0,6783(2)  | 0,34952(8) | –0,0472(1)  | 0,0303(5) |
| O1   | –0,0422(7) | 0,1269(4)  | –0,1529(5)  | 0,080(3)  |
| O2   | 0,3668(8)  | 0,0458(3)  | –0,0412(5)  | 0,069(3)  |
| O3   | 0,1620(7)  | 0,2891(3)  | –0,1719(5)  | 0,063(2)  |
| O4   | 0,2966(7)  | 0,1379(3)  | –0,3108(4)  | 0,064(2)  |
| O5   | 0,2385(8)  | 0,1989(4)  | 0,1061(5)   | 0,082(3)  |
| O6   | 0,6836(8)  | 0,5143(3)  | –0,0415(5)  | 0,069(3)  |
| O7   | 0,6192(8)  | 0,4138(3)  | 0,2032(5)   | 0,064(3)  |
| O8   | 0,9715(8)  | 0,2966(3)  | 0,1642(6)   | 0,074(3)  |
| O9   | 1,0497(8)  | 0,4812(3)  | 0,2069(6)   | 0,076(3)  |
| O10  | 1,0610(8)  | 0,4063(4)  | –0,0724(7)  | 0,088(3)  |
| C1   | 0,0776(9)  | 0,1432(4)  | –0,1313(6)  | 0,050(3)  |
| C2   | 0,3353(9)  | 0,0925(4)  | –0,0623(6)  | 0,045(3)  |
| C3   | 0,2068(8)  | 0,2441(4)  | –0,1450(6)  | 0,044(3)  |
| C4   | 0,2934(8)  | 0,1500(4)  | –0,2315(6)  | 0,042(2)  |
| C5   | 0,2540(9)  | 0,1877(4)  | 0,0306(6)   | 0,051(3)  |
| C6   | 0,742(1)   | 0,4750(4)  | –0,0020(6)  | 0,046(3)  |
| C7   | 0,6979(9)  | 0,4110(4)  | 0,1508(6)   | 0,045(3)  |
| C8   | 0,9210(9)  | 0,3388(4)  | 0,1258(6)   | 0,094(4)  |
| C9   | 0,968(1)   | 0,4542(4)  | 0,1513(7)   | 0,053(3)  |
| C10  | 0,977(1)   | 0,4068(4)  | –0,0212(7)  | 0,058(3)  |
| C11  | 0,6727(7)  | 0,1622(3)  | 0,0015(5)   | 0,032(2)  |
| C12  | 0,6945(8)  | 0,1072(3)  | –0,0370(6)  | 0,040(2)  |
| C13  | 0,8081(9)  | 0,0717(4)  | 0,0080(7)   | 0,049(3)  |
| C14  | 0,9032(9)  | 0,0901(4)  | 0,0919(6)   | 0,051(3)  |
| C15  | 0,8861(9)  | 0,1443(4)  | 0,1316(6)   | 0,052(3)  |
| C16  | 0,7714(8)  | 0,1798(4)  | 0,0864(5)   | 0,043(2)  |
| C17  | 0,5520(8)  | 0,3847(3)  | –0,1477(5)  | 0,033(2)  |
| C18  | 0,4044(8)  | 0,3961(3)  | –0,1447(6)  | 0,043(3)  |
| C19  | 0,317(1)   | 0,4279(4)  | –0,2177(7)  | 0,057(3)  |
| C20  | 0,377(1)   | 0,4498(4)  | –0,2938(6)  | 0,056(3)  |
| C21  | 0,524(1)   | 0,4388(4)  | –0,2977(6)  | 0,059(3)  |
| C22  | 0,612(1)   | 0,4071(4)  | –0,2251(6)  | 0,050(3)  |

und  $[\{(CO)_4Cr\}(Ph_2P)_2Se]$  (227,9(3)–228,0(3) pm) vergleichbar sind [1].

Die Se–Se-Bindungslänge in **1** beträgt 231,7(1) pm. Ähnliche Se–Se-Abstände wurden in trigonalem Selen (237,3(5) pm) [2] und metallorganischen Polyseleniden, z. B.  $[Cp_2TiSe_3]$  (233,8–235,4 pm) [3] ermittelt.

#### NMR-spektroskopische Untersuchungen

**1** ergibt im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett-Signal bei  $\delta = 161,6$  ppm, das von zwei  $^{77}Se$ -

Satellitenpaaren flankiert wird. Die Kopplungskonstanten  $J^{31\text{P}-77\text{Se}}$  betragen 345 und 310 Hz. Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum findet man für die beiden chemisch unterschiedlichen Arten von Se-Atomen zwei Signalgruppen; ein Triplett bei  $\delta = 569,4$  ppm ( $J^{31\text{P}-77\text{Se}} = 345$  Hz) und ein Dublett bei  $\delta = 659,6$  ppm ( $J^{31\text{P}-77\text{Se}} = 310$  Hz). Aufgrund dieses Kopplungsmusters läßt sich das Triplettssignal dem Brücken-Atom Se1 zuordnen, während das Dublett den Selenatomen der  $\text{Se}_2$ -Einheit (Se2, Se3) entspricht. Die aus dem  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum ermittelten Kopplungskonstanten  $J^{31\text{P}-77\text{Se}}$  stimmen mit den Daten des  $^{31\text{P}}$ -NMR-Spektrums überein.

### Experimenteller Teil

Alle Lösungsmittel wurden durch Destillation über Na/Benzophenon gereinigt. Sämtliche Reaktionen wurden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

$\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  [4] und  $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}\text{PhPCl}_2$  [5] erhielten wir nach Literaturverfahren.

NMR-Spektren: Bruker WH 300 ( $^{31\text{P}}$ , 121,29 MHz); Bruker AM 400 ( $^{77}\text{Se}$ , 76,3 MHz,  $\delta(\text{Me}_2\text{Se}) = 0$  ppm).

### Darstellung von 1

Zu einer gerührten Lösung von 5,2 g (14 mmol)  $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}\text{PhPCl}_2$  in 150 ml Cyclohexan gibt man 3,2 g (14 mmol)  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ . Dabei beobachtet man einen langsamen Farbwechsel von gelb nach orangerot. Nach 10 d Reaktionszeit werden die flüchtigen Bestandteile abkondensiert und der Rückstand aus *n*-Heptan oder Diethylether umkristallisiert. Dabei fällt **1** in Form orangeroter Kristallnadeln aus.

Ausbeute: 30% (bezogen auf  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ , Fp.: 425 K (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Se}_3$  (837,13)

Ber. C 31,57 H 1,20%,

Gef. C 31,84 H 1,19%.

IR-Spektrum (KBr):  $\nu_{\text{CO}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2063 (st), 1995 (Sch), 1950 (sst, br), 1947 (Sch).

- [1] K. Merzweiler und H.-J. Kersten, Z. Naturforsch. **46b**, 1025 (1991).  
 [2] P. Cherin und P. Unger, Inorg. Chem. **6**, 1589 (1967).  
 [3] D. Fenske, J. Adel und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **42b**, 931 (1987).  
 [4] M. Schmidt und H. Ruf, Z. Anorg. Allg. Chem. **321**, 270 (1963).

- [5] W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).  
 [6] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986).  
 [7] E. Keller, SCHAKAL, a FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).