

Die Struktur des Nickel-Clusters $\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ni}_4$

Gottfried Huttner* und Hans Lorenz

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 26. November 1973

Die Struktur der Verbindung $\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ni}_4$, Tetrakis(1–5- η -cyclopentadienyl)trihydrido-tetranickel (**1**), wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Der Komplex **1** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden; die Verfeinerung führte zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 0.064$. Die Verbindung enthält einen pseudotetraedrischen Verband von vier Nickelatomen, deren jedes einen planaren π -gebundenen Cyclopentadienylring trägt. Drei der vier Tetraederflächen des Nickel-Clusters sind von Wasserstoffatomen überbrückt, so daß der Komplex als ganzes annähernd trigonale Symmetrie besitzt. Der mittlere Ni–Ni-Abstand beträgt 246.4 pm. Im Kristall liegt eine teilweise Fehlordnung der metallgebundenen Wasserstoffatome und der Cyclopentadienylringe vor. Die magnetischen Eigenschaften von **1** werden im Hinblick auf die gefundene Struktur diskutiert.

The Structure of the Nickel-Cluster $\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ni}_4$

The structure of the compound tetrakis(1–5- η -cyclopentadienyl)trihydridotetranickel, $\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ni}_4$ (**1**), has been determined by X-ray diffraction. The complex **1** crystallizes in space group $C2/c$ with 8 molecules per unit cell. The structure has been solved by direct methods and has been refined to an agreement factor of $R_1 = 0.064$. The compound contains a pseudotetrahedral Ni_4 -cluster; each nickel atom is coordinated to a planar π -bonded cyclopentadienyl ring. Three of the four faces of the nickel tetrahedron are bridged by hydrogen atoms, so that the compound as a whole has idealized trigonal symmetry. The mean Ni–Ni-distance is 246.4 pm. A partial disorder of the metal bonded hydrogen atoms as well as the cyclopentadienyl rings is found for the crystal. The magnetic properties of **1** are discussed with respect to the observed structure.

Die Verbindung $\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ni}_4$ (**1**), die sich durch Reduktion von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ mit LiAlH_4 darstellen läßt¹⁾, ist in mehrfacher Hinsicht ungewöhnlich: Sie stellt eine Metallcluster-Verbindung dar, die nur Wasserstoff und Cyclopentadienylreste als Liganden enthält. Nahezu alle bislang bekannt gewordenen Cyclopentadienyl-Metallcluster-Verbindungen werden – mit einer Ausnahme^{1a)} – außer durch die Cyclopentadienyl-Liganden noch durch Carbonylgruppen oder Heteroliganden stabilisiert.

Aufgrund ihrer Zusammensetzung muß die Verbindung **1** in jedem Fall mindestens ein ungepaartes Elektron besitzen. Es lassen sich tatsächlich zahlreiche Strukturformeln anschreiben, in denen die formale Elektronenkonfiguration der Nickelatome um insgesamt nur ein Elektron von der Edelgaskonfiguration abweicht.

¹⁾ J. Müller, H. Dorner, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **85**, 1115 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 1005 (1973). – ^{1a)} J. Müller und H. Dorner, *Angew. Chem.* **85**, 867 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 843 (1973).

Wenn der Komplex **1** jedoch einen Tetraeder aus miteinander verknüpften Metallatomen, planare Cyclopentadienylringe und metallgebundene Wasserstoffatome enthält, dann wird in ihm die von der Edelgasregel geforderte Elektronenzahl um insgesamt drei Elektronen überschritten. Nach magnetischen Messungen kommen dem Molekül in der Tat drei ungepaarte Elektronen zu¹⁾.

Da der Komplex **1** aufgrund seiner Zusammensetzung höchstens idealisiert dreizählige Symmetrie aufweisen kann, dreifache Symmetrirentartung von Molekülorbitalen jedoch erst bei tetraedrischem Bau zu erwarten ist, müssen die obersten im Komplex mit Elektronen besetzten Orbitale zufällig entartet sein. Daß diese Entartung nicht durch eine Veränderung der Molekülgeometrie aufgehoben wird, erscheint bemerkenswert.

Die im folgenden beschriebene Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **1** sollte die Grundlage für eine weitere Diskussion der Bindungsverhältnisse in **1** schaffen.

Kristalldaten

Tetrakis(1-5- η -cyclopentadienyl)trihydridotetranickel, $H_3(C_5H_5)_4Ni_4$, Mol.-Masse 498.04, monoklin, $a = 2832 \pm 2$, $b = 923 \pm 1$, $c = 1503 \pm 1$ pm, $\beta = 102.77 \pm 0.08^\circ$, $V = (3831 \pm 10) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$; $d_{\text{önt}} = 1.726 \pm 0.005$, $d_{\text{gem}} = 1.78 \pm 0.05$ ²⁾ gcm⁻³; Raumgruppe $C2/c$ ³⁾, $F_{000} = 2040$.

Die Gitterkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen mehrerer verschieden orientierter Kristalle gewonnen ($MoK\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.069$ qm).

Sammeln der Meßdaten

Ein Kristallbruchstück mit den Abmessungen $0.25 \times 0.4 \times 0.5$ mm wurde unter Stickstoff in ein Markröhrchen eingeschmolzen und auf einem Weissenberg-Diffraktometer (Fabrikat Stoé) montiert. Im Bereich von $0 < \sin \vartheta / \lambda \leq 0.85$ wurden für die Schichten hkl ($0 \leq k \leq 8$) Reflexdaten gesammelt ($MoK\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Alle Intensitäten, deren Betrag größer war als ihre dreifache Standardabweichung, wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur in Strukturfaktoren umgerechnet. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Es ergaben sich 1227 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, die die Grundlage für die Strukturanalyse bilden.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Eine Lösung der Struktur nach der konventionellen Patterson-Methode erschien wegen der relativ großen Zahl gleicher Schweratome und der daraus resultierenden hohen Anzahl von Patterson-Vektoren wenig aussichtsreich. Zur Phasierung der Strukturamplituden wurde daher die Methode der symbolischen Addition⁴⁾ angewendet.

²⁾ Die Dichte wurde durch Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4 ermittelt. Der erhaltene Wert ist etwas zu hoch, da der Komplex **1** mit der Meßlösung reagiert.

³⁾ Die nach den beobachteten systematischen Auslöschungen ebenfalls mögliche azentrische Raumgruppe Cc erwies sich aufgrund der Ergebnisse der Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe $C2/c$ als sehr unwahrscheinlich. Etwaige Abweichungen von der durch $C2/c$ festgelegten Symmetrie sind sicher so klein, daß sie mit den herkömmlichen Rechenverfahren nicht analysiert werden können. Innerhalb der für die Struktur angegebenen Genauigkeitsgrenzen ist daher die Raumgruppe $C2/c$ eindeutig richtig.

Nach mehreren Versuchen konnte eine Kombination von fünf Startreflexen gefunden werden, mit denen die symbolischen Vorzeichen der Strukturfaktoren bestimmt wurden. Bei der Zuordnung von natürlichen Vorzeichen zu den Symbolen ergaben sich zwei gleich widerspruchsfreie Vorzeichensätze, die sich durch die in der Raumgruppe $C2/c$ erlaubte Ursprungsverschiebung um $y = 1/4$ und Umkehrung der Richtung der b -Achse ($y' = 1/2 - y$) ineinander überführen ließen. Eine Fourier-Synthese mit den mit Vorzeichen versehenen E -Werten ließ die vier Nickelatome eindeutig erkennen.

Drei Zyklen blockweiser Verfeinerung der Nickelparameter (ein Block für die 9 Skalenfaktoren und den allgemeinen Temperaturfaktor, je ein Block für die drei Lageparameter und den isotropen Temperaturfaktor jedes Atoms) brachten den R -Faktor auf 0.33.

Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese ließ die Lagen fast aller Kohlenstoffatome erkennen. Die wenigen fehlenden C-Atome wurden so eingesetzt, daß sie die gefundenen Ringfragmente zu pentagonaler Symmetrie ergänzten. Alle Atome wurden isotrop weiter verfeinert ($R = 0.13$). Drei Zyklen blockweiser Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren der Ni-Atome erbrachten eine Verbesserung des R -Faktors um 0.03, drei weitere Zyklen unter Zusammenfassung der Ni-Atome und der Atome eines Ringes zu je einem Block verringerten den Übereinstimmungsfaktor um 0.024 auf $R = 0.086$.

Bei diesem Verfeinerungsstand wurden die Positionen der Wasserstoffatome unter Annahme sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome berechnet ($d_{C-H} = 109$ pm) und Korrekturfaktoren für anomale Dispersion der Ni-Atome eingeführt ($f' = 0.4, f'' = 1.2$)⁶⁾. Ein weiterer Rechengang mit anisotropen Temperaturfaktoren für sämtliche Kohlenstoffatome senkte den R -Faktor auf 0.071. Zwei Verfeinerungen mit voller Matrix bei festgehaltenen H-Positionen und Skalenfaktoren ergaben einen R -Faktor von 0.064. Die Strukturfaktoren waren mit dem Gewichtsschema $w^{1/2} = 1/(0.056 \cdot F_o + 1)$ in die Rechnung eingesetzt worden, was einen hinreichend konstanten Wert für $|w^{1/2} \cdot \Delta F|$ im gesamten Bereich von F_o ergab. Die verwendeten Streufaktorkurven stammen aus einer Arbeit von *Hanson et al*⁷⁾. Rechnungen und Zeichnungen wurden an einem Telefunken TR 440-Rechner mit dem Programmsystem TUMXR aus dem eigenen Arbeitskreis durchgeführt (siehe aber l. c.⁴⁾).

Ergebnisse

Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 Bindungslängen und -winkel und Tab. 3 die Winkel zwischen verschiedenen Ebenen des Moleküls. In Tab. 5 werden Bindungsparameter und Elektronenkonfiguration vergleichbarer Nickel-Clusterverbindungen einander gegenüber gestellt. Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls, der auch die Bezeichnung der Atome zu entnehmen ist.

⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. *H. Vahrenkamp* für die Überlassung einer für den Betrieb am Telefunken-Rechner TR 440 modifizierten Version der Programme „Fame“ und „Magic“ von *Dewar* und *Stone* (l. c.⁵⁾).

⁵⁾ *R. B. K. Dewar* und *A. L. Stone*, FAME and MAGIC, Fortran Computer Programs for use in the Symbolic Addition Method. University of Chicago Press, Chicago 1966.

⁶⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 215, The Kynoch Press, Birmingham 1965.

⁷⁾ *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea* und *S. Skillman*, Acta Crystallogr. 17, 1040 (1965).

Tab. 1. Atomparameter

a) Lageparameter ^{a)}									
Atom	x/a	y/b	z/c	b) Anisotrope Temperaturparameter ^{a),b)}					
				b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Ni (1)	0,15931(8)	0,47815(24)	0,02965(12)	13,9(3)	78,5(20)	55,5(7)	-0,3(8)	6,8(4)	0,1(14)
Ni (2)	0,16697(7)	0,24207(24)	0,09747(12)	12,0(3)	72,5(32)	33,4(10)	4,2(3)	3,6(4)	7,7(14)
Ni (3)	0,11178(7)	0,25291(23)	-0,05467(12)	14,7(3)	81,7(31)	26,4(2)	-3,4(8)	4,2(4)	-5,1(14)
Ni (4)	0,08200(8)	0,31237(25)	0,08236(14)	13,1(3)	119,5(35)	36,3(10)	1,5(9)	4,3(4)	14,9(15)
C (11)	0,1283 (7)	0,7061 (23)	0,0549 (14)	17(3)	132(32)	75(13)	14(8)	-2(5)	-26(15)
C (12)	0,1239 (9)	0,6432 (22)	-0,0365 (16)	12(3)	110(5)	72(15)	-4(9)	-1(7)	44(17)
C (13)	0,1694 (7)	0,6308 (28)	-0,0906 (15)	33(5)	215(44)	58(13)	-24(12)	24(6)	2(18)
C (14)	0,2008 (7)	0,6173 (21)	0,0366 (15)	18(3)	69(26)	119(16)	-7(3)	20(6)	-24(16)
C (15)	0,1741 (7)	0,6639 (23)	0,1001 (14)	30(5)	87(32)	31(15)	-31(10)	2(7)	-37(17)
C (21)	0,2336 (8)	0,2430 (24)	0,1945 (15)	19(4)	109(37)	108(15)	-7(9)	-11(6)	-20(17)
C (22)	0,2394 (7)	0,1598 (28)	0,1198 (16)	11(3)	233(21)	76(16)	17(9)	6(5)	17(21)
C (23)	0,2075 (7)	0,0428 (25)	0,1067 (13)	22(3)	217(36)	44(10)	26(10)	8(5)	45(15)
C (24)	0,1939 (8)	0,0409 (23)	0,1733 (12)	29(4)	118(33)	60(11)	33(10)	10(6)	36(17)
C (25)	0,1978 (8)	0,1656 (30)	0,2318 (13)	23(4)	273(50)	55(12)	39(11)	10(5)	21(19)
C (31)	0,1314 (10)	0,0855 (35)	-0,1399 (15)	30(7)	349(66)	36(11)	32(15)	-5(6)	-54(23)
C (32)	0,0844 (9)	0,0649 (21)	-0,1223 (16)	38(6)	55(33)	118(15)	-33(11)	3(7)	-63(17)
C (33)	0,0942 (10)	0,1546 (29)	-0,1594 (15)	35(6)	189(43)	57(13)	16(12)	-1(6)	-16(13)
C (34)	0,0743 (13)	0,2551 (34)	-0,1798 (13)	59(8)	310(56)	19(9)	-41(17)	-17(7)	17(21)
C (35)	0,1275 (11)	0,2137 (47)	-0,1846 (16)	36(7)	739(117)	36(13)	-84(24)	29(8)	-121(35)
C (41)	0,0086 (9)	0,2839 (59)	0,0500 (21)	14(4)	995(179)	131(24)	-13(21)	21(8)	251(55)
C (42)	0,0179 (11)	0,3846 (44)	0,1182 (23)	31(6)	532(90)	168(27)	76(20)	50(11)	212(42)
C (43)	0,0465 (10)	0,3441 (30)	0,1873 (17)	35(6)	231(48)	92(17)	20(13)	44(9)	37(23)
C (44)	0,0568 (9)	0,2023 (30)	0,1398 (16)	36(5)	261(52)	98(15)	12(12)	43(9)	95(23)
C (45)	0,0307 (12)	0,1557 (47)	0,1038 (20)	51(8)	501(94)	120(20)	-124(24)	58(11)	-45(35)

c) Berechnete Lageparameter der Wasserstoffatome ^{c)}									
Atom	x/a	y/b	z/c	b) Nie Temperaturparameter sind definiert durch den Ausdruck $T = \text{diag}\{h^2 b_{11}, k^2 b_{22}, l^2 b_{33} + 2hk b_{12}, 2hl b_{13}, 2kl b_{23}\}$. Für die h, k, l -Atome wurde der isotrope Temperaturfaktor $h = 5 \cdot 10^{-4}$ m ² gesetzt. [C50773]ab, [C50773]ba					
H (11)	0,1012	0,7507	0,0892						
H (12)	0,0911	0,6372	-0,0905						
H (13)	0,1775	0,6038	-0,1161						
H (14)	0,2377	0,5777	0,0514						
H (15)	0,1981	0,6700	0,1729						
H (21)	0,2511	0,3455	0,2137						
H (22)	0,2656	0,1708	0,0733						
H (23)	0,2028	-0,0350	0,0515						
H (24)	0,1556	-0,0288	0,1825						
H (25)	0,1843	0,1757	0,2327						
H (31)	0,16, 8	0,1082	-0,1074						
H (32)	0,0751	-0,0309	-0,0650						
H (33)	0,0163	0,1599	-0,1477						
H (34)	0,0566	0,3447	-0,2377						
H (35)	0,1564	0,2715	-0,2072						
H (41)	-0,0117	0,2795	-0,0092						
H (42)	0,0012	0,4938	0,1085						
H (43)	0,0542	0,4179	0,2425						
H (44)	0,0775	0,1333	0,2460						
H (45)	0,0735	0,0163	0,07, 6						

a) Die einsteckelarten Bahnen beschreiben die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Nachkommastelle.
 b) Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck $T = \text{diag}\{h^2 b_{11}, k^2 b_{22}, l^2 b_{33} + 2hk b_{12}, 2hl b_{13}, 2kl b_{23}\}$.
 c) Für die h, k, l -Atome wurde der isotrope Temperaturfaktor $h = 5 \cdot 10^{-4}$ m² gesetzt. [C50773]ab, [C50773]ba

Tab. 2. Abstände und Winkel

Ni(1)-Ni(2)	245,9(3)	C(41)-C(42)	127(7)	Ni(4)-C(41)	205(2)	Ni(1)-Zentrum(I)	178,5
Ni(1)-Ni(3)	246,7(3)	C(42)-C(43)	122(4)	Ni(4)-C(42)	212(2)	Ni(2)-Zentrum(II)	177,4
Ni(1)-Ni(4)	248,4(3)	C(43)-C(44)	134(4)	Ni(4)-C(43)	207(2)	Ni(3)-Zentrum(III)	177,5
Ni(2)-Ni(3)	246,9(3)	C(44)-C(45)	140(4)	Ni(4)-C(44)	216(2)	Ni(4)-Zentrum(IV)	177,1
Ni(2)-Ni(4)	245,1(3)	C(45)-C(41)	142(6)	Ni(4)-C(45)	212(2)	Mittel	177,7
Ni(3)-Ni(4)	245,4(3)	Mittel	133	Mittel	210		
Mittel	246,4						
C(11)-C(12)	157(3)	Ni(1)-C(11)	217(2)	Ni(2)-Ni(1)-Ni(3)	60,1(1)		
C(12)-C(13)	141(4)	Ni(1)-C(12)	214(2)	Ni(2)-Ni(1)-Ni(4)	59,5(1)		
C(13)-C(14)	143(3)	Ni(1)-C(13)	213(2)	Ni(3)-Ni(1)-Ni(4)	59,4(1)		
C(14)-C(15)	141(3)	Ni(1)-C(14)	215(2)	Ni(1)-Ni(2)-Ni(3)	60,2(1)		
C(15)-C(11)	138(3)	Ni(1)-C(15)	214(2)	Ni(1)-Ni(2)-Ni(4)	60,8(1)		
Mittel	140	Mittel	215	Ni(3)-Ni(2)-Ni(4)	59,8(1)		
C(21)-C(22)	140(3)	Ni(2)-C(21)	212(2)	Ni(1)-Ni(3)-Ni(2)	59,7(1)		
C(22)-C(23)	139(3)	Ni(2)-C(22)	215(2)	Ni(1)-Ni(3)-Ni(4)	60,6(1)		
C(23)-C(24)	132(3)	Ni(2)-C(23)	216(2)	Ni(2)-Ni(3)-Ni(4)	59,7(1)		
C(24)-C(25)	138(3)	Ni(2)-C(24)	211(2)	Ni(1)-Ni(4)-Ni(2)	59,2(1)		
C(25)-C(21)	145(4)	Ni(2)-C(25)	214(2)	Ni(1)-Ni(4)-Ni(3)	60,0(1)		
Mittel	139	Mittel	214	Ni(2)-Ni(4)-Ni(3)	60,5(1)		
				Mittel	60,0		
C(31)-C(32)	139(4)	Ni(3)-C(31)	208(2)				
C(32)-C(33)	122(4)	Ni(3)-C(32)	202(2)				
C(33)-C(34)	132(4)	Ni(3)-C(33)	217(2)				
C(34)-C(35)	153(5)	Ni(3)-C(34)	218(2)				
C(35)-C(31)	140(5)	Ni(3)-C(35)	213(2)				
Mittel	139	Mittel	212				

C50/73, Tab. 2 fortg.

Strukturbeschreibung

Der Cluster enthält als zentrale Einheit einen Tetraeder aus vier Nickelatomen. Jedes der Ni-Atome trägt π -gebunden einen planaren Cyclopentadienylring. Über drei der vier Tetraederflächen befinden sich dreifach-brückenbildende Wasserstoffatome.

Die Metall-Metall-Abstände im Nickel-Tetraeder schwanken bis zu -1 und $+2$ pm statistisch signifikant um einen gemeinsamen Mittelwert von 246,4 pm. Es werden drei kürzere (Mittelwert 245,4 pm) und drei längere (Mittelwert 247,4 pm) Abstände beobachtet; die Verteilung von kurzen und langen Abständen entspricht jedoch nicht der durch die Zusammensetzung des Moleküls nahegelegten dreizähligen Symmetrie. Ähnliche Unregelmäßigkeiten wurden bereits an anderen tetraedrischen Metallclustern beobachtet, bei denen die Molekülzusammensetzung ideal tetraedrischen Bau erwarten läßt (zum Beispiel: $\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$, $\text{Fe}-\text{Fe}$ 252,0, Schwankung: $-1,4$ bis $+1,0$ pm⁸⁾; $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4]^+$, $\text{Fe}-\text{Fe}$ 248,4, Schwankung: $-1,7$ bis $+2,2$ pm⁹⁾). Die beobachteten Abweichungen einzelner Ni-Ni-Abstände vom gemeinsamen Mittelwert sind jedoch zu klein, um einen Hinweis auf die Lage der Wasserstoffatome zu geben. In der untersuchten Verbindung dürfte neben den Gitterkräften auch eine Fehlordnung der H-Atome als Ursache zu diskutieren sein.

⁸⁾ M. A. Neuman, Trinh-Toan und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3383 (1972).

⁹⁾ Trinh-Toan, W. P. Fehlhammer und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3389 (1972).

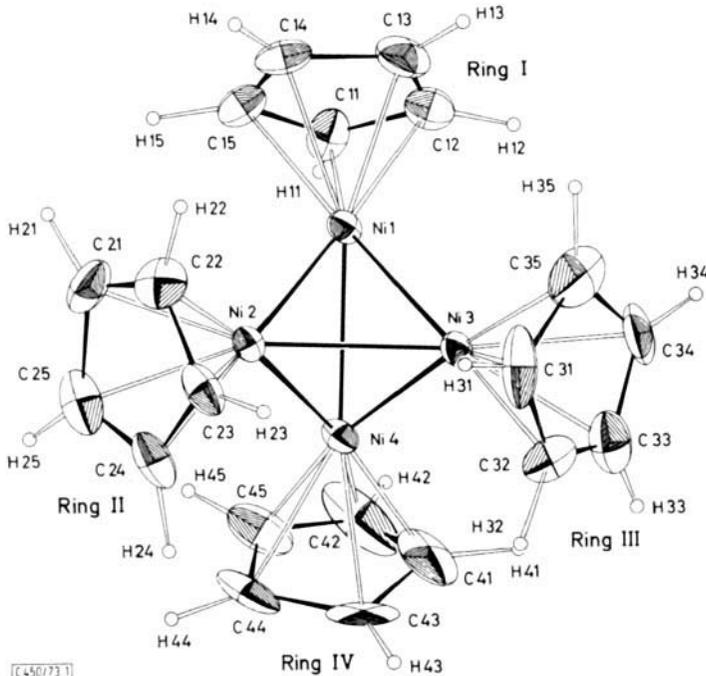


Abb. 1. Die Geometrie von Tetrakis(1–5- η -cyclopentadienyl)trihydrotetranickel. Die 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide aller Atome außer denen der Wasserstoffatome sind maßstabsgetreu gezeichnet. Die hydridischen Wasserstoffatome, die sehr wahrscheinlich über drei Tetraederflächen liegen, sind nicht eingezeichnet

Die Lage der Wasserstoffatome

Aufgrund chemischer Befunde kann man ausschließen, daß die drei H-Atome als isolierte Kationen gegenüber einem dreifach negativ geladenen Cluster-Anion auftreten¹⁾. Die Wasserstoffatome müssen nach aller Wahrscheinlichkeit an die Metallatome des Clusters gebunden sein. Für die Anordnung der H-Atome gibt es dann grundsätzlich vier verschiedene Möglichkeiten:

1) Im Komplex liegen drei lineare Ni–H–Ni-Bindungen neben drei direkten Ni–Ni-Bindungen vor. Man müßte dann drei ungewöhnlich lange (ca. 270–280 pm) und drei normale (ca. 230–240 pm) Ni–Ni-Abstände finden, da bei linearer Anordnung M–H–M die Metall-Metall-Abstände um ca. 40 pm gegenüber M–M-Einfachbindungen aufgeweitet werden¹⁰⁾.

2) Es gibt neben drei normalen Ni–Ni-Bindungen drei gewinkelte Ni^H–Ni-Bindungen, die etwa 20 pm länger sein sollten als Ni–Ni-Einfachbindungen (250–260 pm gegenüber 230–240 pm)^{11–13)}.

¹⁰⁾ L. B. Handy, J. K. Ruff und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6327 (1971).

¹¹⁾ M. I. Bruce, M. A. Cairns, A. Cox, M. Green, M. D. H. Smith und P. Woodward, Chem. Commun. **1970**, 735.

¹²⁾ M. Evans, M. Hursthouse, E. W. Randell, E. Rosenberg, L. Milone und M. Valle, Chem. Commun. **1972**, 545.

¹³⁾ A. W. Parkins, E. O. Fischer, G. Huttner und D. Regler, Angew. Chem. **82**, 635 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 633 (1970).

3) Drei aneinander angrenzende Dreiecksflächen des Metalltetraeders sind von H-Atomen zentral überbrückt. Alle Ni–Ni-Abstände sollten dann etwas aufgeweitet sein. Die Nickelatome, die auf einer Kante liegen, welche zwei überbrückten Flächen gemeinsam ist, sollten möglicherweise etwas längere Abstände zeigen als die, deren Verbindungskante nur an eine überbrückte Fläche angrenzt (240–250 pm)¹⁴⁾.

4) Die H-Atome könnten endständig an ein oder mehrere Ni-Atome gebunden sein. Die Ni–Ni-Abstände müßten dann von normaler Länge sein.

Von den beschriebenen Möglichkeiten läßt zunächst nur Alternative 4) sechs gleich lange Ni–Ni-Abstände erwarten, während 1) und 3) jeweils zwei Gruppen unterschiedlicher Bindungslängen zeigen müßten. Möglichkeit 4) kann jedoch mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden, da sie sterisch ungünstig ist; zudem müßte die Lage der C₅H₅-Ringe bezüglich des Metalltetraeders durch die H-Atome, die wie jeder andere Ligand eine Koordinationsstelle am Metall beanspruchen (vgl. HMn(CO)₅¹⁵⁾), deutlicher als gefunden beeinflußt werden. Auch ist der beobachtete mittlere Ni–Ni-Abstand von 246.4 pm für Ni–Ni-Einfachbindungen zu lang.

Mit den Alternativen 1) und 3) ist die gefundene Struktur nur dann vereinbar, wenn man eine Fehlordnung der Wasserstofflagen im Kristall annimmt. Möglichkeit 1) erscheint auch dann noch unwahrscheinlich, da der beträchtliche Unterschied zwischen fehlgeordneten „kurzen“ und „langen“ Ni–Ni-Bindungen zu ungewöhnlich hohen Schwingungsweiten, hoher Restelektronendichte und schlechtem Übereinstimmungsfaktor führen sollte, was nicht beobachtet wurde. Außerdem würde man eine ausgeprägt starke scheinbare Schwingungsamplitude für die Ringkohlenstoffatome in Richtung der Ni–C-Bindung erwarten. Auch das ist nicht der Fall.

Die gleichen Argumente lassen sich in etwas abgeschwächter Form auch gegen Alternative 2) anführen.

Die geringsten Abstandsschwankungen läßt eine Fehlordnung bei Strukturvorschlag 3) erwarten. Die beobachteten Schwingungsamplituden stimmen ebenso wie der mittlere Ni–Ni-Abstand am besten mit diesem Modell überein.

Die angenommene Fehlordnung der H-Atome läßt sich auch dadurch untermauern, daß in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese jedes Nickelatom im Sattelpunkt regelmäßig angeordneter Bereiche positiver (maximal $0.9 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$) und negativer (minimal $-1.1 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$) Restelektronendichte liegt. Die Bereiche hoher und niedriger Restelektronendichte liegen dabei systematisch nahezu inversionssymmetrisch um ein Nickelatom herum. Diese ungewöhnliche Strukturierung der Restelektronendichte läßt sich mit dem fehlgeordneten Modell eines Tetraeders mit drei in einem Scheitel zusammenlaufenden längeren Kanten und drei diesem Scheitel gegenüberliegenden kürzeren, die Basisfläche bildenden Kanten gut vereinbaren. Die charakteristische Struktur der Differenzelektronendichte in der Nähe der Ni-Atome bleibt auch erhalten, wenn man zur Berechnung Reflexe innerhalb bestimmter $\sin\theta$ -Bereiche auswählt, während sich dabei die Restelektronendichtemaxima und -minima im übrigen Kristallraum regellos verschieben. Die beobachteten Maxima und Minima müssen daher der Realität entsprechen und können kein Artefakt sein¹⁶⁾.

¹⁴⁾ M. R. Churchill, J. Wormald, J. Knight und M. J. Mays, Chem. Commun. 1970, 458.

¹⁵⁾ S. J. La Placa, W. C. Hamilton und J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3501 (1963).

Es ist zu erwarten, daß sich die Position der Wasserstoffatome in der Lage der Cyclopentadienylringe widerspiegelt. Die H-Atome sollten die Ringe von den wasserstoff-verbrückten Flächen wegdrücken¹⁷⁾. In einem isolierten Molekül $H_3(C_5H_5)_4Ni_4$ muß dann derjenige C_5H_5 -Ring, der an das Ni-Atom gebunden ist, das drei überbrückten Flächen gemeinsam ist, zu der diesem Ni-Atom gegenüberliegenden Fläche parallel liegen, da er von drei Seiten gleichmäßig abgestoßen wird. Die anderen drei Ringe müssen in Richtung der unverbrückten Fläche verschoben sein.

Falls die Fehlordnung der H-Atome im Kristall statistisch gleich verteilt wäre, müßte für alle vier C_5H_5 -Ringe eine scheinbare mittlere Lage beobachtet werden, die einer Mittelung über alle möglichen Ringpositionen und damit einer zu den jeweiligen Ni-Dreiecksflächen parallelen Lage der Ringe entspräche. Dies ist nicht der Fall; Tab. 3 zeigt, daß die Ringebenen mit den ihnen gegenüberliegenden Ni-Dreiecksflächen Winkel von 4.5 bis 10.1° bilden. Ebenso zeigt sich, daß die Winkel, die die Ringebenen mit den drei anderen Tetraederflächen bilden, deutlich unterschiedlich sind. Wäre jeder der Ringe zu einer der Ni-Dreiecksflächen parallel, so müßten die Winkel der Ringe mit den drei anderen Flächen jeweils gleich groß (70.5°) sein. Man beobachtet jedoch, daß die Basisfläche F(I)¹⁸⁾ mit den an sie angrenzenden Ringen im Mittel einen Winkel von 63.4° bildet, während für die anderen Ni-Dreiecksflächen entsprechende Winkel mit einem Mittelwert von 73° gefunden werden (Tab. 3).

Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß im Kristall bei den meisten Molekülen die Nickel-Dreiecksflächen II, III und IV von Wasserstoffatomen überbrückt sind, während die Fläche I kein Wasserstoffatom trägt.

Abb. 2a stellt das Molekül in der Projektion senkrecht zur Basisfläche I dar und zeigt, daß die an den Nickelatomen Ni(2), Ni(3) und Ni(4) gebundenen Cyclopentadienylringe mit fast allen Kohlenstoffatomen unterhalb der Basisfläche liegen. Entsprechende Projektionen senkrecht zu den anderen drei Tetraederflächen (Abb. 2b stellt dies für Fläche IV dar) lassen erkennen, daß die Ringkohlenstoffatome hier teils oberhalb und teils unterhalb der entsprechenden Ebene liegen. Auch diese Betrachtung spricht also für eine bevorzugte Bindung der Wasserstoffatome an die Nickel-Dreiecksflächen F(II), F(III) und F(IV).

Obwohl wegen der teilweisen Fehlordnung der H-Atome eine Unsicherheit in der Lage der C_5H_5 -Ringe zu erwarten war, ließen sich die mittleren Positionen der C-Atome gut bestimmen. Alle vier C_5H_5 -Ringe sind innerhalb der Fehlergrenzen eben (Tab. 4). Die maximale Abweichung eines Atoms aus der besten Ebene beträgt nur 4 pm und ist damit nicht größer als eine Standardabweichung.

Die Abstände der Ringkohlenstoffatome zu den an sie gebundenen Nickelatomen schwanken um maximal 6 pm ($\leq 3\sigma$) um den jeweiligen Mittelwert. Der mittlere Ni - C-Abstand im Molekül beträgt 213 pm und entspricht damit gut den in anderen Cyclopentadienyl-Nickel-Clustern gefundenen Werten (Tab. 5). Das gleiche gilt für die Abstände der Ni-Atome von den Ringebenen (Mittelwert 177.7 pm).

¹⁶⁾ S. J. La Placa und J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **18**, 511 (1965).

¹⁷⁾ Sterische Einflüsse ähnlicher Art auf die Lage von Carbonylgruppen wurden mehrfach beobachtet, siehe z. B. I. c. ¹⁴⁾.

¹⁸⁾ Zur Benennung der Flächen siehe Tab. 3, Fußnote!

Tab. 3. Winkel zwischen den Ebenen in Grad^{a),b)}

a) Winkel der Tetraederflächen untereinander

	F(II)	F(III)	F(IV)
F(I)	70,0	70,5	71,5
F(II)		71,2	70,0
F(III)			70,0

b) Winkel der Ringe mit den Tetraederflächen^{c)}

	F(I)	F(II)	F(III)	F(IV)
R(I)	(1,5)	73,7	70,8	67,5
R(II)	65,2	(5,3)	71,0	74,5
R(III)	63,3	76,9	(7,5)	71,7
R(IV)	61,6	73,4	76,7	(10,1)
Mittel	63,4	74,9	73,1	71,2

Fußnoten zu Tab. 3 :

a) Die Ebenen sind wie folgt definiert:

$$F(I) = M(2)-M(3)-M(4) \quad F(II) = M(1)-M(3)-M(4)$$

$$F(III) = M(1)-M(2)-M(4) \quad F(IV) = M(1)-M(2)-M(3)$$

$$R(I) = C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)$$

$$R(II) = C(21)-C(22)-C(23)-C(24)-C(25)$$

$$R(III) = C(31)-C(32)-C(33)-C(34)-C(35)$$

$$R(IV) = C(41)-C(42)-C(43)-C(44)-C(45)$$

b) Die Ebenen F(I) und F(II) liegen einander gegenüber, ebenso F(III) und F(IV) usw.

c) Die eingeklammerten Zahlen sind die Winkel einander gegenüberliegender Flächen. Sie wurden nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. C450773, Tab. 3

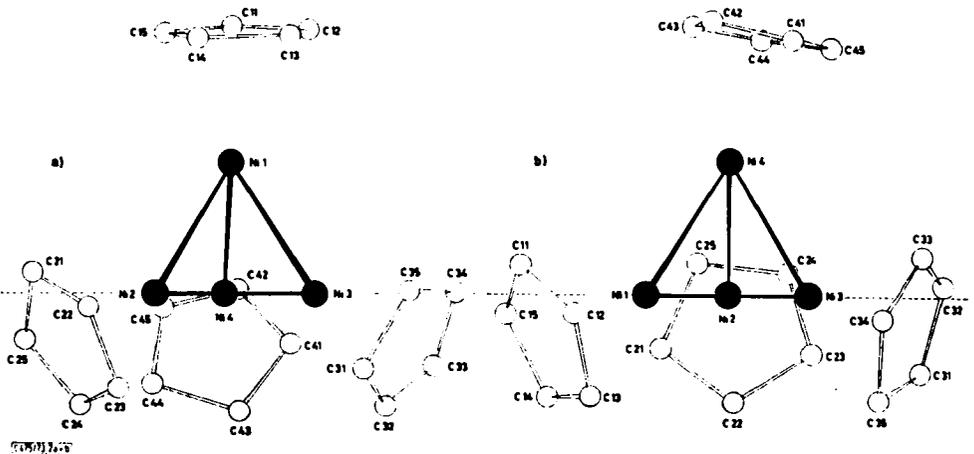


Abb. 2. Projektionen des Moleküls senkrecht zu F(I) (a) und F(IV) (b)

Tab. 4. Abweichungen der Ringkohlenstoffatome aus der jeweils besten Ebene

Ring I		Ring II		Ring III		Ring IV	
C (11)	1.3 pm	C (21)	-2.0 pm	C (31)	-0.6 pm	C (41)	3.4 pm
C (12)	-1.2 pm	C (22)	1.7 pm	C (32)	0.8 pm	C (42)	-4.0 pm
C (13)	0.6 pm	C (23)	-0.6 pm	C (33)	-0.6 pm	C (43)	2.6 pm
C (14)	0.2 pm	C (24)	-0.8 pm	C (34)	0.1 pm	C (44)	-0.2 pm
C (15)	-0.9 pm	C (25)	1.7 pm	C (35)	0.3 pm	C (45)	-1.8 pm

Eine Ansicht der Schwingungsellipsoide der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome gibt Abb. 3; sie zeigt, daß in den Ringen I und II die Bewegung der Atome längs der Ringtangente nicht ungewöhnlich groß ist und mit den Bildern übereinstimmt, die man bei anderen Cyclopentadienyl-Komplexen mit nicht fehlgeordneten Ringen beobachtet.

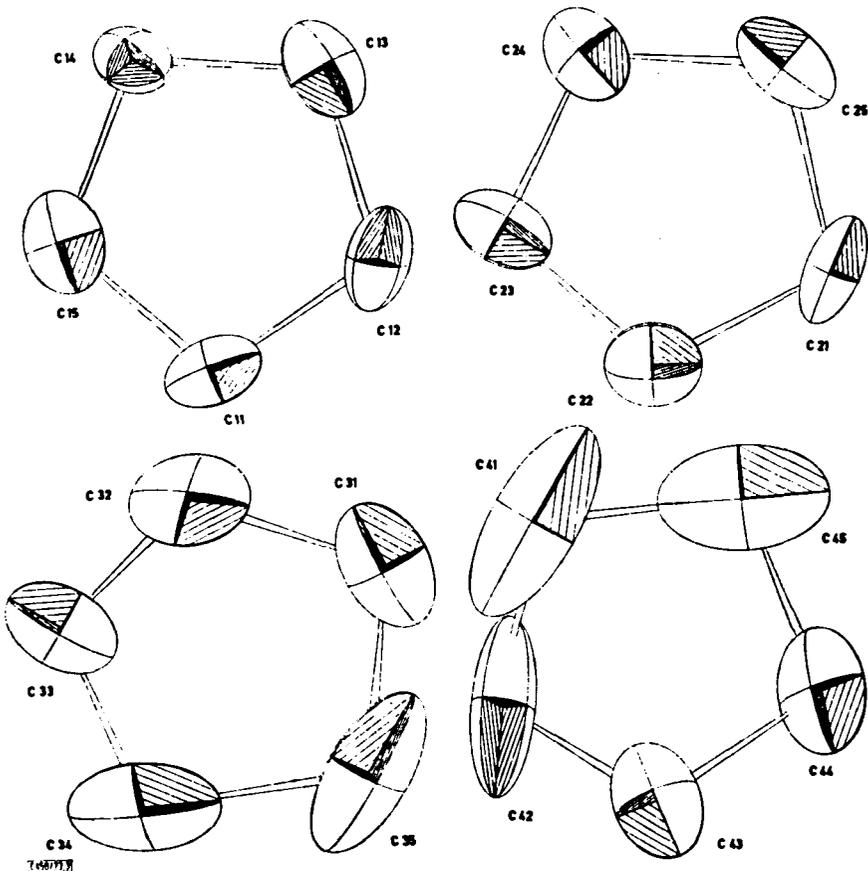


Abb. 3. Die Cyclopentadienylringe mit 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoiden

Tab. 5. Vergleich verschiedener Nickel-Cluster-Verbindungen

Verbindung	Ni—Ni	Abstände in pm Ni—Ring	Ni—CC ₃ H ₅ ^{a)}	Elektronen- konfiguration ^{b)}	Zahl der ungepaarten El.	Lit.
Ni ₂ (C ₃ H ₅)(C ₆ H ₅ C ₂ C ₆ H ₅)	232.9 (4)	172, 176	211	0	0	19)
Ni ₃ M ₂ (CO) ₁₆ ²⁻ M = Cr, Mo, W	232.7 (10)–235.0 (8)	—	—	+4	0	20)
Ni ₃ (C ₃ H ₅)(C ₄ H ₉ N)	233–236	174–181		+1	1	21)
Ni ₃ (C ₅ H ₅) ₃ (CO) ₂	239 (1)			+1	1	22)
Ni ₃ (C ₃ H ₅) ₃ S ₂	280.1 (5) ^{e)}		213	–1	1	23)
Ni ₅ (C ₃ H ₅) ₄ S ₄	249.5 (3)		214	0	0	24)
Ni ₄ (C ₃ H ₅) ₄ H ₃	245.1 (3)–248.4 (3)	177.7	210	+3	3	diese Arbeit

a) Mittelwerte.

b) Abweichung der Valenzelektronenzahl der jeweiligen Metall-Cluster-Einheit von der durch die Edelgasregel geforderten Zahl.

c) Nichtbindender Abstand.

Dementsprechend liegen auch die mittleren C—C-Abstände, die für diese Ringe gefunden werden (140 bzw. 139 pm) nur wenig unterhalb des für π -gebundene Cyclopentadienylringe beobachteten Mittelwertes von 141.9 pm²⁵⁾.

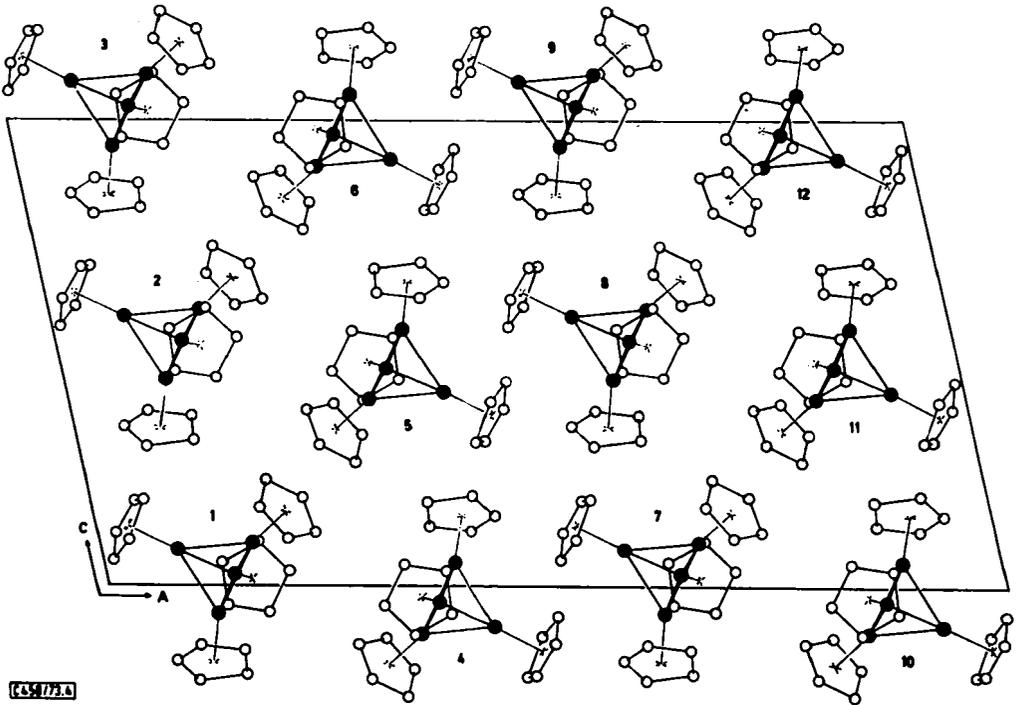


Abb. 4. Die Packung der Moleküle im Kristall^{a)}

a) Die Zahlen bezeichnen folgende Symmetrieeoperationen:

$$\begin{aligned}
 1 &= x, & y, & z \\
 2 &= x, & 1-y, & 1/2+z \\
 3 &= x, & y, & 1+z \\
 4 &= 1/2-x, & 1/2-y, & -z \\
 5 &= 1/2-x, & 1/2+y, & 1/2-z \\
 6 &= 1/2-x, & 1/2-y, & 1-z \\
 7 &= 1/2+x, & 1/2+y, & z \\
 8 &= 1/2+x, & 1/2-y, & 1/2+z \\
 9 &= 1/2+x, & 1/2+y, & 1+z \\
 10 &= 1-x, & 1-y, & -z \\
 11 &= 1-x, & y, & 1/2-z \\
 12 &= 1-x, & 1-y, & 1-z
 \end{aligned}$$

19) O. S. Mills und B. W. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **11**, 595 (1968).

20) J. K. Ruff, R. P. White jr. und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2159 (1971).

21) S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *Liebigs Ann. Chem.* **719**, 54 (1968).

22) A. A. Hock und O. S. Mills, in S. Kirschner (Hrsg.), *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, S. 640, Macmillan, New York 1961.

23) H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3273 (1968).

24) H. Vahrenkamp und L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **81**, 152 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 144 (1969).

25) P. J. Wheatley, *Perspectives in Structural Chemistry*, Bd. I, S. 9, J. Wiley & Sons, New York-London-Sidney 1967.

Die Schwingungsellipsoide der Ringe III und IV besitzen eine extrem hohe Amplitude in Richtung der Ringtangente. Zu der partiellen Fehlordnung, die aufgrund der Fehlordnung der Wasserstoffatome erwartet wurde, tritt hier eine statische oder dynamische Fehlordnung der Ringe hinzu, die in ihrer Auswirkung einer Rotation um die C_5 -Achse der Ringe entspricht. Eine Differenzelektronendichte-Synthese, bei der anstelle der anisotropen Temperaturparameter mittlere isotrope Temperaturfaktoren eingesetzt wurden, ließ zwischen den angegebenen Kohlenstoff-Positionen positive ResteElektronendichten bis zu $8 \cdot 10^{-7} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ erkennen und bestätigte so die angenommene partielle Rotationsfehlordnung dieser Ringe. Wie erwartet erscheinen sowohl die C-C-Abstände als auch die Ni-C-Abstände durch die Fehlordnung verkürzt²⁶⁾: C-C_{C(31)-C(35)} 138 pm, C-C_{C(41)-C(45)} 133 pm, Ni-C_{C(31)-C(35)} 212 pm, Ni-C_{C(41)-C(45)} 210 pm. Fehlordnungsphänomene ähnlicher Art wurden bereits in vielen Fällen beobachtet, unter anderem auch in tetraedrischen Cyclopentadienyl-Cluster-Molekülen⁹⁾.

Kristallbau

Im Kristall treten nur isolierte Moleküle auf. Keiner der intermolekularen Abstände ist kürzer als die Summe der van der Waals-Radien der jeweiligen Elemente. Abb. 4 gibt eine Vorstellung von der Packung der Moleküle im Kristall.

Wir danken Herrn Wiss. Rat Dr. J. Müller für die gute Zusammenarbeit und Herrn Dipl.-Chem. H. Dorner für seine Bemühungen zur Züchtung von Einkristallen. Die Bayerische Akademie der Wissenschaften ermöglichte diese Untersuchung durch Überlassung von Rechenzeit an der Anlage TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Fonds der Chemischen Industrie stellten wertvolle Sachmittel zur Verfügung.

²⁶⁾ W. R. Busing und H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **17**, 142 (1964), sowie dort zitierte Literatur.