

NOTE

NEUTRONENBEUGUNG AN BIS(BENZOL)CHROM, $(C_6H_6)_2Cr$. VERFEINERUNG DER STRUKTUR

E. FÖRSTER, G. ALBRECHT,

Fachbereich Angewandte Physik der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (D.D.R.)

W. DÜRSELEN,

Fachbereich Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (D.D.R.)

UND E. KURRAS

Institut für Organische Katalyseforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Rostock (D.D.R.)

(Eingegangen den 21. März, 1969)

Das Ziel unserer neutronographischen Untersuchung von Bis(benzol)-chrom-Kristallen bestand darin, eine Aussage über die Symmetrie der Benzol-liganden und über die Lage der Wasserstoffatome zu machen. In einer ersten Kurzmittteilung¹ haben wir bereits die Darstellung der Kristalle, das Experiment und einen Vergleich der experimentellen Daten mit Modellvorschlägen anderer Autoren^{2,3,4} beschrieben.

Unsere experimentellen Daten entstammen den [100]-, [110]- und [111]-Kristallzonen geeignet ausgewählter Kristalle. Es wurde über mehrfach gemessene Reflexe und über kristallographisch gleichwertige Reflexe gemittelt. Einige starke Reflexe niedriger Millerscher Indizes zeigten sekundäre Extinktion und wurden bei der Strukturverfeinerung weggelassen. Durch ein "Trial-and-error"-Verfahren wurden auf der Grundlage der Modelle^{2,3,4} in einem ersten Schritt die Wasserstoffkoordinaten (wegen deren relativer Unsicherheit), die isotropen thermischen Parameter für Cr, C, H und ein Winkel, der die Stellung des Gesamtmoleküls relativ zu einer festen Kristallachse angibt, variiert. Die beste Übereinstimmung ergab sich für die etwas modifizierten Daten von Ibers². Es konnte noch kein sicherer Ausschluss einer der möglichen Ligandensymmetrien (D_{6h} oder D_{3d}) vorgenommen werden. Die Angabe des CH-Abstandes und seiner Richtung relativ zum Kohlenstoffring ist insofern unsicher, als nur eine diskontinuierliche Variation der Kohlenstoffparameter (von Modell zu Modell) vorgenommen wurde.

Die weitere Verfeinerung wurde durch mehrere Least-squares-Zyklen erhalten. Die Rechnung erfolgte mit einem Full-matrix-Programm; die Gewichtungsfaktoren wurden nach einem Vorschlag von Cruickshank⁵ eingegeben. Zur Berechnung der Strukturparameter fanden Neutronen-Streuamplituden von Bacon⁶ Verwendung. Die 18 optimierten Parameter setzen sich aus einem Skalenfaktor, dem isotropen thermischen Parameter für Chrom und je drei Koordinatenangaben sowie einem iso-

tropen thermischen Parameter für die beiden unabhängigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zusammen. Als Ausgangspunkt für diese Verfeinerung wurde je ein Modell mit D_{3d} - bzw. D_{6h} -Symmetrie entsprechend den bereits modifizierten Angaben von Ibers zugrundegelegt. Die Rechnung ergab ein Konvergieren der beiden Modelle zu einem D_{3d} -Modell. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

TABELLE 1

STRUKTURDATEN VON BIS(BENZOL)CHROM

	Röntgen ^a	Röntgen ^b		Verfeinerung ^c		Verfeinerung ^{1, b}	
	D_{3d}	D_{3d}^a	D_{6h}	D_{3d}	D_{6h}	D_{3d}	Mittlere Fehler ^c
<i>Abstände (Å)</i>							
C ₁ -C ₂	1.436	1.407	1.387	1.412	1.392	1.42 ₄	0.055
C ₁ -C ₂	1.366	1.386	1.387	1.381	1.392	1.40 ₆	0.05
Cr-C ₁	2.143	2.138		2.127	2.125	2.09 ₅	0.032
Cr-C ₂	2.132	2.132		2.126	2.125	2.13 ₇	0.032
Cr-H ₁				2.97	2.93	2.93 ₉	0.04
Cr-H ₂				2.94	2.93	2.91 ₉	0.05
C ₁ -H ₁	1.12			1.04	1.06	1.08 ₁	0.05
C ₂ -H ₂	1.10			1.07	1.06	1.01 ₅	0.10
<i>Entfernung von mittlerer C-Ebene (Å)</i>							
Cr	+1.614	+1.616		+1.604	+1.605	+1.57 ₅	0.025
C ₁	-0.013	-0.004				+0.03 ₈	0.025
C ₂	+0.013	+0.004				-0.03 ₈	0.025
H ₁	+0.03					+0.03 ₈	0.05
H ₂	+0.06					-0.06 ₅	0.12
<i>Isotrope thermische Parameter (Å²)</i>							
B_{Cr}						0.78	
B_{C_1}						3.21	
B_{C_2}						3.44	
B_{H_1}						5.80	
B_{H_2}						7.90	
R_1^d						0.030	
R_2^d						0.0015	

^a Nach Verfeinerung, ohne Berücksichtigung der H-Atome. ^b Vorliegende Arbeit. ^c Mittlerer Fehler nach Cruickshank⁷ aus der inversen Matrix berechnet.

$$^d R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}, \quad R_2 = \frac{\sum w \cdot (F_0 - F_c)^2}{\sum w \cdot F_0^2}$$

Besonders fallen die unterschiedlichen Cr-C-Abstände und die unterschiedlichen B -Werte für die unabhängigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome auf. Obwohl der mittlere Fehler der Cr-C-Bindungsabstände nur etwas kleiner als deren Differenz ist, legen beide Effekte ein D_{3d} -Modell mit nicht-ebenen Benzolliganden nahe (siehe Fig. 1). Dementsprechend zeigen auch zugehörige C- und H-Atome gleichsinnige Abweichungen von der mittleren Ringebene. Im Vergleich mit den bisher bekannt gewordenen Strukturvorschlägen fallen weiterhin der kleinere Cr-

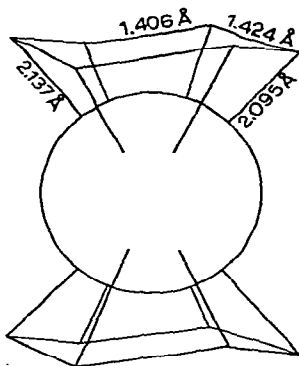


Fig. 1. Schematische Darstellung des $(C_6H_6)_2Cr$ -Moleküls nach Verfeinerung.

Ring-Abstand und der vergrößerte mittlere C-C-Abstand auf. Unsere Ergebnisse bestätigen die Annahme von D_{3d} -Symmetrie und vergrößerten C-C-Abständen von etwa 1.42 \AA für $(C_6H_6)_2Cr$ nahe, zu der Fritz und Fischer⁸ durch Vergleich der Resultate mehrerer Methoden der Strukturaufklärung mit ihren spektroskopischen Untersuchungen im fernen Infrarot gelangten.

LITERATUR

- 1 G. ALBRECHT, E. FÖRSTER, D. SIPPEL, F. EICHORN UND E. KURRAS, *Z. Chem.*, 8 (1968) 311.
- 2 J. A. IBERS, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 3129.
- 3 F. A. COTTON, W. A. DOLLASE UND J. S. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1543.
- 4 F. JELLINEK, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 43.
- 5 J. S. ROLLETT (Ed.), *Computing Methods of Crystallography*, Pergamon Press, Oxford, 1965, S. 114.
- 6 G. E. BACON, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford, 1962, S. 31.
- 7 D. W. J. CRUICKSHANK, *Fourier Synthesis and Structure Factors in International Tables for X-ray Crystallography, Vol. II*, Kynoch Press, Birmingham, 1959, S. 330.
- 8 H. P. FRITZ UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 121.

J. Organometal. Chem., 19 (1969) 215–217