

ÜBER DIE STRUKTUR VON π -AROMATEN-ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN*

H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Februar 1968)

SUMMARY

The spectroscopic and theoretical results on axially symmetric bis(π -cyclopentadienyl)metal complexes known at present can be understood only by assuming the ring ligands to be formally monodentate 6π -electron donors in linear molecules.

Benzene on the other hand can act as tri- or in a few special cases as monodentate ligand in its sandwich complexes. These exceptions are complexes with $3d^5$ -configured central metals.

ZUSAMMENFASSUNG

Die derzeit vorliegenden spektroskopischen und theoretischen Ergebnisse an axial-symmetrischen Bis(π -cyclopentadienyl)metall-Komplexen sind nur verständlich, wenn die Ringliganden als formal einzähnige 6π -Elektronen-Donoren in einem jeweils linearen Molekül aufgefaßt werden.

Dagegen folgt für Benzol in seinen Doppelkegel-Komplexen drei- bzw. in wenigen Ausnahmefällen einzähnige Bindungsbetätigung. Diese Ausnahmen bilden die Komplexe mit $3d^5$ -konfiguriertem Zentralmetall.

EINLEITUNG

Die Bindungs- und Symmetrieverhältnisse der π -gebundenen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie etwa Benzol oder $C_5H_5^-$, waren seit dem Bekanntwerden der Aromaten-Übergangsmetall-Komplexe immer wieder Gegenstand theoretischer Betrachtungen. Über die Art der Metall-Ring-Bindungsbeziehungen entwickelten sich zwei grundsätzlich verschiedene Vorstellungen, die man für Bis(π -Aromat)-metall-Komplexe vereinfacht als pseudo-oktaedrisches bzw. axial-symmetrisches Modell bezeichnen kann. Bei letzterem resultieren je nach den von den Autoren zugrundegelegten Energien und Besetzungszahlen der Molekülbahnfunktionen Bindungen wechselnder Bindungsordnung zwischen Zentrallmetall und Ringliganden,

* LII. Mitteilung der Reihe: Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen; LI. Mitteilung: siehe Ref. 1. Zugleich XII. Mitteilung der Reihe: Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen; XI. Mitteilung: siehe Ref. 1.

während bei dem ersten Modell drei koordinative Bindungen von einem jeden Ringliganden zum Metall ausgebildet sein sollen*³⁻⁶.

Beiden Auffassungen gemeinsam ist das Bemühen, mit einem einzigen Modell sämtliche π -Aromaten-metall-Komplexe beschreiben zu wollen.

Die bisher publizierten theoretischen Vorstellungen erklären jedoch nicht alle experimentellen Befunde befriedigend. So zeigen die Bis(π -cyclopentadienyl)-metall-Komplexe des Chrom(II) und Kobalt(II) entgegen den bisherigen Theorien keine Jahn-Teller-Verzerrung, die jedoch bei den sehr ähnlich gebauten Komplexen Bis(π -hexamethylbenzol)kobalt(0) und [Bis(π -hexamethylbenzol)eisen(I)]⁺ wirklich nachgewiesen werden konnte^{7,8}. Des weiteren sind ohne eine ausdrückliche Berücksichtigung der allein durch die Ligandensymmetrien verursachten Unterschiede in den Bindungsverhältnissen der Komplexe mit Cyclopentadienyl- bzw. Benzol-Liganden die Ergebnisse einer Reihe von magnetischen Resonanzexperimenten schwer verständlich, so etwa die außergewöhnlichen Verschiebungen der Ringprotonensignale in den ¹H-KMR-Spektren⁹⁻¹¹, die Aufspaltungen dieser Signale bei der Substitution der Ringliganden mit einer Methylgruppe^{12,13}, sowie verschiedene EPR-Befunde an Komplexen des Titan(III)¹⁴, Chrom(I)¹⁵ oder Rhodium(II)¹⁶. Nach allem ist offensichtlich, daß die Beschreibung verschiedenartiger Komplextypen auch verschiedenartige Modellvorstellungen verlangt. Eine zwanglose Deutung aller experimentellen Befunde gelingt, wenn man in den π -Aromaten-Übergangsmetall-Komplexen:

- (a) das Benzol (Bzl), von wenigen weiter unten näher erläuterten Ausnahmen abgesehen, als "drei-zähligen" 6π -Elektronendonoriganden, im Gegensatz dazu aber
- (b) das Cyclopentadienyl-Anion, $C_5H_5^-$ (Cp), (ebenso das $C_7H_7^+$) als formal nur "ein-zähligen" 6π -Elektronendonoriganden ansieht. (Dabei soll die Zähligkeit eines Liganden, wie üblich, die Zahl der von ihm besetzten Koordinationsstellen am Zentralatom bedeuten.)

Damit werden Bis(π -benzol)metall-Komplexe zu ψ -oktaedrischen, sechsfach koordinierten Verbindungen, die Bis(π -cyclopentadienyl)metall-Komplexe zu rotationssymmetrischen (" ψ -linearen"), zweifach koordinierten Verbindungen.

DISKUSSION

1. Energieniveauschema

Da die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften dieser Komplexverbindungen aus dem Verhalten der (teilweise ungepaarten) energiereichsten Elektronen im Ligandenfeld der rotationssymmetrisch zur Molekülachse angebrachten aromatischen π -Systeme resultieren, wird im folgenden das verwendete Energieniveauschema kurz diskutiert¹⁷. In Fig. 1 ist ein derartiges Schema für die rotationssymmetrischen Bis(π -cyclopentadienyl)metall-Komplexe nach den derzeit zugänglichen experimentellen und theoretischen Ergebnissen wiedergegeben¹.

Durch die Wechselwirkung von Linearkombinationen der Metallbahnfunktionen der Rassen σ_g , σ_u , π_u , und π_g (die Klassifizierung der Rassen erfolgt nach der Gruppe $D_{\infty h}$) mit Ligandenkombinationen entsprechender Symmetrie, entstehen sechs

* Für eine zusammenfassende Diskussion der älteren Literatur siehe Ref. 2.

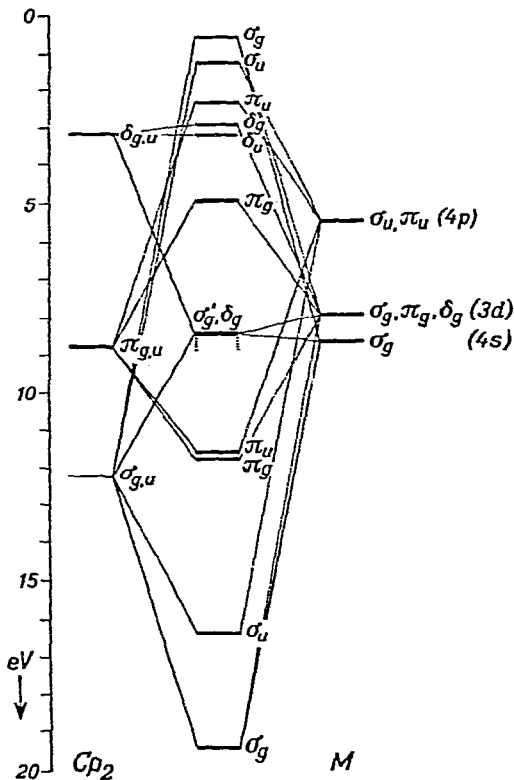


Fig. 1. Energieniveau-Diagramm für axialsymmetrische Bis(π-cyclopentadienyl)metall-Komplexe (nach Ref. 1).

bindende Molekülbahnfunktionen der genannten Rassen, die insgesamt mit 12, überwiegend von den Liganden gelieferten Elektronen aufgefüllt werden. Voraussetzung zur Bildung dieser stabilen abgeschlossenen 12er-Schale ist demnach, daß jeder Ligand als 6π-Elektronendonator auftritt. Entscheidend für die untersuchten spektroskopischen Eigenschaften sind jedoch die Elektronen in den nichtbindenden bzw. lockernden Molekülbahnfunktionen der Rassen σ'_g , δ_g , π_g , die in der Reihe der Bis(π-cyclopentadienyl)metall-Komplexe systematisch mit Elektronen besetzt werden bis schließlich im $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ein bzw. zwei Elektronen in den lockernden Bahnfunktionen der Rasse π_g untergebracht werden. Da aus den magnetischen Daten folgt*, daß die nichtbindenden σ_g und δ_g nahezu entartet sein müssen, liegen für die Komplexe VCp_2 , CrCp_2 , $(\text{FeCp}_2)^+$, CoCp_2 bzw. NiCp_2 die folgenden elektronischen Grundzustände vor; [(σ'_g, δ_g) soll nahezu entartete Molekülzustände beschreiben]:

$$^4(\sigma'_g, \delta_g); \quad ^3(\sigma'_g, \delta_g); \quad ^2(\sigma'_g, \delta_g); \quad ^2(\pi_g); \quad ^3(\pi_g).$$

Durch die π-Wechselwirkung zwischen Liganden- und Metallbahnfunktionen besitzen die lockernden π_g -Bahnfunktionen einen erheblichen "Ligandenanteil", der na-

* Magnetische Momente: VCp_2 : 3.78; CrCp_2 : 3.2; $(\text{FeCp}_2)^+$: 2.26 (Pikrat); CoCp_2 : 1.76; NiCp_2 : 2.82 B.M.

türlich im Rahmen der Ligandenfeldtheorie nicht in Erscheinung treten würde. In den ψ -oktaedrischen Bis(π -benzol)metall-Komplexen ist die angenäherte Entartung der den (σ'_g, δ_g)-Funktionen entsprechenden a_{1g}^+ - und e_{2g} -Funktionen offensichtlich nicht mehr gegeben*.

2. Symmetrie und Zähigkeit der Ringliganden

Auf der Grundlage unseres Postulats werden zunächst die spektroskopischen Befunde an den Metallkomplexen des Benzols sowie seiner substituierten Derivate diskutiert. Das "axial-symmetrische Modell" mit der Symmetrie D_{nh} {bei Bis(π -aromaten)metall-Komplexen der allgemeinen Formel $[(CH)_n]_2M$ } nähert sich mit steigendem n dem exakt rotationssymmetrischen Grenzfall $D_{\infty h}$ linearer Drei-Massen-Moleküle, wie z.B. CO_2 usw. Das "axial-symmetrische Modell" müßte demnach die hier interessierenden Komplexe mit steigendem n zunehmend besser beschreiben, d.h. Bis(π -benzol)metall-Komplexe besser als Bis(π -cyclopentadienyl)metall-Komplexe. Diese Vorstellung widerspricht jedoch in wesentlichen Punkten den experimentellen Befunden. Danach ist nämlich von den Überlappungsmöglichkeiten eines formal ein-, zwei- bzw. drei-zähligen Benzolliganden mit Zentralmetallbahnfunktionen gleicher Symmetrie die eines dreizähligen Liganden energetisch bevorzugt. Dies läßt sich aus Symmetrieüberlegungen ohne weiteres verstehen, da sich die Ligandensymmetrie der deutlichen Tendenz des Zentralmetalls bzw. -ions zu angenähert oktaedrischer Koordination anpassen kann. Nur in diesem Fall fällt eine dreizählige Symmetrieachse des Ringliganden ($C_3H_3, C_6H_6, C_9H_9, \dots$) mit der Molekülachse zusammen. Demgegenüber fallen bei Metallkomplexen mit D_{5h} bzw. D_{7h} -Symmetrie die 3-zähligen Achsen der Koordinationsoktaeder der Zentralatome mit 5- bzw. 7-zähligen Symmetrieachsen der Ringliganden in der Molekülachse zusammen, so daß hier keine oktaedrische Koordination erfolgt. Ein experimenteller Beweis für die Richtigkeit dieser Überlegungen ist zunächst für die paramagnetischen Bis(π -benzol)metall-Komplexe mit bahnentartetem Grundzustand möglich. Bei ihnen müßte nämlich bei ψ -oktaedrischer Anordnung der als drei-zählige Liganden wirkenden Benzolringe eine Jahn-Teller-Verzerrung eintreten. Tatsächlich findet man in den EPR-Spektren des Bis(π -hexamethylbenzol)eisen(I)-Kations⁸ und des Bis(π -hexamethylbenzol)kobalt(0)⁷ drei Hauptachsenwerte des g -Tensors, weshalb das jeweilige Molekül nicht mehr ψ -oktaedrisch sein kann, sondern höchstens 2-zählige Symmetrieachsen besitzt**.

Völlig in Übereinstimmung damit folgt aus den IR-Spektren des diamagnetischen $(\pi-C_6H_6)_2Cr(0)$ ¹⁸ Dreizähligkeit der Benzol-Liganden und für das gesamte Molekül ψ -oktaedrische Struktur bzw. Koordination. Diese energetisch begünstigte Anordnung des Benzolligandensystems mit "Dreiersymmetrie" wird aber, wie aus den IR-Spektren hervorgeht^{19,20}, aufgegeben, wenn das Zentralatom oder -ion in der $3d^5$ -Konfiguration vorliegt, z.B. als Cr^I oder V^0 , deren Bis(π -benzol)metall-Kom-

* Magnetische Momente: $(CrBzI_2)^+ : 1.73$; $VBzI_2 : 1.68$ B.M.

** Auf dieser Grundlage läßt sich vorhersagen, daß die bislang nicht isolierten Komplexe $(\pi-C_5H_5)V$ - $(\pi-C_6H_6)$, $(\pi-C_5H_5)Fe(\pi-C_6H_6)$ oder etwa $(\pi-C_6H_6)Cr(\pi-C_7H_7)$ in ihren EPR-Spektren ebenfalls drei Hauptachsenwerte der g -Tensoren zeigen müssen. Die chemische Instabilität dieser Komplexe beruht demnach möglicherweise auf dieser nach dem Jahn-Teller-Theorem zu erwartenden Verzerrung des gesamten Moleküls aus der axial-symmetrischen Anordnung hinaus.

plexe D_{6h} -Symmetrie aufweisen und in der hier gewählten Einteilung als ψ -lineare Moleküle anzusehen sind.

ψ -Oktaedrische $3d^5$ -Bis(π -aromat)metall-Komplexe könnten entweder im ${}^2A_{1g}$ - oder ${}^2E_{2g}$ -Grundzustand vorliegen. Im zweiten Fall kann wegen des Jahn-Teller-„Effektes“ maximal C_{2h} -Symmetrie erreicht werden, was aber in krassem Widerspruch zu den IR- und EPR-Messungen steht. Somit liegt entweder ein ${}^2A_{1g}$ -Grundzustand vor oder das ψ -lineare Molekül ist (wie später ausgeführt wird) nicht anfällig für Jahn-Teller-Verzerrungen*.

Qualitativ läßt sich dies im Rahmen der Hypothese von den Valenzzuständen verstehen, da die Anregungsenergie in einen oktaedrischen Valenzzustand für ein freies, $3d^5$ -konfiguriertes und somit kugelsymmetrisches Zentralmetallion bzw. -atom sicher größer ist als für andere weniger symmetrische $3d^n$ -Konfigurationen (mit $n \neq 0, 10$). Dementsprechend stellt sich für die $3d^5$ -konfigurierten Bis(π -benzol)metall-Komplexe eine der Symmetrie $D_{\infty h}$ entsprechende um die Molekülachse völlig rotationssymmetrische Verteilung der Bindungselektronen ein.

Wie postuliert, müssen dagegen die axial-symmetrischen Komplexe des Cyclopentadienyl-Anions in der Symmetrie $D_{\infty h}$ als formal lineare Doppelkegelkomplexe mit „einzähnigen“ Cyclopentadienylliganden vorliegen, d.h. daß für diese ψ -linearen Moleküle in der Nähe des Zentralmetalls ein axial-symmetrisches Ligandenfeld besteht mit einer für das EPR-Experiment exakt rotationssymmetrischen Verteilung der Bindungselektronen. Das Metall „spürt“ sozusagen überhaupt nicht, welche Eigensymmetrie der Ligand besitzt, sondern nur, daß eine Koordinationsrichtung (die Achse des Kegels zwischen Metall und Ring) beansprucht wird (=formal einzähniger Ligand).

Im Gegensatz zu den oben diskutierten ψ -oktaedrischen Komplexen des Benzols sollte auch bei bahnentartetem Grundzustand—etwa im Bis(π -cyclopentadienyl)-kobalt(II) oder -chrom(II)—kein Jahn-Teller-„Effekt“ wirksam werden. Nur bei Annahme der Wirkung eines axialen Ligandenfeldes am paramagnetischen Zentralatom können die vorliegenden spektroskopischen und röntgenographischen Ergebnisse vor allem an den weiter unten erwähnten, substituierten Komplexen zwanglos erklärt werden.

Aus diesem reinen Symmetrieargument folgt für alle zunächst linearen Cyclopentadienylkomplexe mit bahnentartetem Grundzustand eine deutliche Störung der ursprünglichen Symmetrie bei der Substitution eines der Ringprotonen z.B. durch eine Methylgruppe. Das heißt, daß bei einem bahnentartetem Grundzustand des nunmehr nicht linearen (substituierten) Moleküls eine Jahn-Teller-Verzerrung auftreten muß. Diese Vorhersage läßt sich aus den ${}^1\text{H}$ -KMR-Spektren methylsubstituierter Bis(cyclopentadienyl)metall-Komplexe bestätigen^{12,13}. Tatsächlich finden sich für $\text{Co}(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ sowie für $\text{Cr}(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ mit jeweils bahnentartetem Grundzustand im ${}^1\text{H}$ -KMR-Spektrum zwei verschiedene, intensitätsgleiche Ringprotonensignale. Die *sehr große* chemische Verschiebung zwischen den beiden Signalen läßt auf eine erhebliche Störung der axialen Symmetrie schließen. In beiden Fällen ist der Schwerpunkt der Signale durch den induktiven Effekt der Methylgruppe geringfügig nach höheren Feldern verschoben. Dagegen beobachtet man für

* $\text{V}(\text{CO})_6$ zeigt bei 4°K Jahn-Teller-Verzerrung und dementsprechend 2 Hauptachsenwerte des g -Tensors²¹.

das $\text{Ni}(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ sowie für das $\text{V}(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ ¹², die beide in einem nicht bahnentarteten Grundzustand vorliegen, erwartungsgemäß nur ein Ringprotonensignal. Ganz ähnlich weist auch die axial-symmetrische diamagnetische Verbindung $\text{Fe}(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ sowie das freie Methylcyclopentadienyl-Anion nur ein Signal für die Ringprotonen auf. Abgesehen von der Anzahl der an der Bindung beteiligten Elektronen ergibt sich aus den Untersuchungen eine gewisse Ähnlichkeit der Bindungseigenschaften von Carbonylgruppen und Cyclopentadienylringen. Um diese Verhältnisse, die die Problematik von Koordinationszahl und Zähigkeit eines Liganden betreffen, näher zu untersuchen, wurden gemischte paramagnetische Cyclopentadienylmetall-carbonyle synthetisiert, in denen formal einer der Cyclopentadienylring-Liganden gegen drei CO-Gruppen ausgetauscht ist. Von besonderem Interesse war dabei die paramagnetische Verbindung (π -Cyclopentadienyl)chrom(I)-tricarbonyl, die bei pseudo-tetraedrischer Symmetrie einen bahnentarteten Grundzustand besitzen muß. Für sie muß nach dem Jahn-Teller-Theorem eine verzerrte Anordnung der Liganden resultieren. Die EPR-spektroskopischen Untersuchungen¹⁵ (3 *g*-Faktoren) weisen darauf hin, daß die Ringkohlenstoffatome nicht mehr parallel zur Ebene der C-Atome der drei Carbonylgruppen liegen. Wäre der Cyclopentadienylring als "dreizähliger" Ligand aufzufassen, so dürfte im Hinblick auf das symmetrische CrCp_2 keine Verzerrung eintreten.

Weiterhin können die anomal großen Werte der Nullfeldaufspaltungsparameter dieser Verbindungsklasse, die für ψ -oktaedrische Komplexe ganz ungewöhnlich groß wären, als zusätzlicher Hinweis auf die lineare Struktur der Bis(π -cyclopentadienyl)metall(II)-Komplexe herangezogen werden.

Zusammenfassend bietet sich folgendes Bild der Bindung in Doppelkegel-Komplexen bzw. axial-symmetrischen Ring-Metall-Gruppierungen, d.h. in π -Komplexen:

Alle sechs π -Elektronen eines aromatischen Ringliganden bilden die koordinative Bindung durch Auffüllen der stark bindenden Molekülbahnfunktionen (12er-Schale bei Doppelkegel-Komplexen). Aus Symmetriegründen ergibt sich für Cyclopentadienyl-Komplexe formale Einzähligkeit, so daß niedere effektive Koordinationszahlen, z.B. 2 für das lineare Ferrocen oder 4 für das pseudotetraedrische $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-TiX}_2$ resultieren. Daraus wird die leicht erfolgende Erhöhung der Koordinationszahlen etwa bei der Protonierung von Doppelkegel-Komplexen verständlich. Die zwischen dem Metallion und einem Ringliganden angeordnete "Elektronenwolke", die durch einen axial-symmetrischen Kegel mit der Symmetrie $C_{\infty v}$ beschrieben werden kann, ergibt sicher eine Bindungsordnung größer als eins. Die Stärke der tatsächlichen Überlappung geht jedoch aus unseren Symmetrieargumenten nicht hervor.

DANK

Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER und Herrn Dr. E. A. REINSCH, Frankfurt sind wir für anregende Diskussionen dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sei für großzügige Unterstützung gedankt.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *Z. Naturforsch.*, B 23 (1968) 298.
- 2 G. WILKINSON UND F. A. COTTON, *Progr. Inorg. Chem.*, 1 (1959) 1.
- 3 J. P. DAHL UND C. J. BALLHAUSEN, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab*, 6, *Mat.-fys. Medd.*, 33 (1961) No. 5.
- 4 R. D. FISCHER, *Theor. Chim. Acta*, 1 (1963) 418.
- 5 B. J. NICHOLSON UND H. C. LONGUET-HIGGINS, *J. Mol. Phys.*, 9 (1965) 461.
- 6 J. A. LEVY UND L. E. ORGEL, *J. Mol. Phys.*, 3 (1961) 583.
- 7 E. O. FISCHER UND H. H. LINDNER, noch unveröffentl. Ergebnisse.
- 8 H. BRINTZINGER, G. PALMER UND R. H. SANDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 623.
- 9 H. M. MCCONNELL UND S. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 314; 28 (1958) 749.
- 10 H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 105.
- 11 H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *Z. Naturforsch.*, B, 21 (1966) 809.
- 12 M. F. RETTIG UND R. S. DRAGO, *Chem. Commun.*, (1966) 891.
- 13 H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *Z. Naturforsch.*, B, 22 (1967) 891.
- 14 H. J. KELLER, eigene unveröffentl. Ergebnisse.
- 15 H. J. KELLER, *Z. Naturforsch.*, B, 23 (1968) 133.
- 16 H. J. KELLER UND H. WAWERSIK, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 185.
- 17 E. RUCH, *Tagungsber. Chemische Ges. DDR*, Hauptjahrestagung 1955. Akademie-Verlag, Berlin, 1956; *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 913.
- 18 H. P. FRITZ UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 121.
- 19 H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH UND R. FORNERIS, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 1068.
- 20 E. O. FISCHER, H. P. FRITZ, J. MANCHOT, E. PRIEBE UND R. SCHNEIDER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1418.
- 21 D. NÖTHE, unveröffentl.

J. Organometal. Chem., 13 (1968) 505-511