

*Journal of Organometallic Chemistry*, 205 (1981) 381–394  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## DER EINFLUSS ZUNEHMENDER METHYLSUBSTITUTION AUF DIE LADUNGSVERTEILUNG UND MOLEKÜLGEOMETRIE IN FERROCENEN

DIETER SCHMITZ,

*Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

JÖRG FLEISCHHAUER, URSULA MEIER, WOLFGANG SCHLEKER,

*Lehrgebiet für Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Prof. Pirlet Strasse 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

und GÜNTER SCHMITT \*

*Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Worringerweg 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. Juli 1980)

### Summary

It follows from IEHT-calculations on ferrocene and methylferrocenes that the net charges at the iron atoms are positive and decrease with increasing methyl substitution from 0.442 for ferrocene and 0.409 for octamethylferrocene. The X-ray structural analysis of octamethylferrocene as well as MINDO/3-calculations of tetramethylcyclopentadienyl-anion and tetramethylcyclopentadienyl-radical coincide in the result that fourfold methyl substitution induces different C—C bond lengths in cyclopentadienyl rings. The characteristic of the geometry of the octamethylferrocene molecule are rationalized by energetic considerations.

### Zusammenfassung

Aus IEHT-Rechnungen an Ferrocen und Methylferrocenen folgt, dass die Überschussladungen am Eisenatom positiv sind, mit zunehmender Methylsubstitution der Cyclopentadienylringe jedoch von Ferrocen (0.442) zu Oktamethylferrocene (0.409) abnehmen. Die Röntgenstrukturanalyse von Oktamethylferrocen sowie MINDO/3-Rechnungen am Tetramethylcyclopentadienyl-anion und Tetramethylcyclopentadienylradikal zeigen übereinstimmend, dass durch vierfache Methylsubstitution unterschiedliche C—C-Bindungslängen in Cyclopentadienylringen induziert werden. Die Besonderheiten der Molekül-

geometrie im Oktamethylferrocen können auf Basis energetischer Betrachtungen verstanden werden.

## 1. Einleitung

Bei allen Betrachtungen über die Stabilität und Reaktivität von Metallocenverbindungen besitzt die Frage nach der Ladungsdichte am Metallatom grundlegende Bedeutung. Zahlreiche Untersuchungen haben sich bereits mit diesem Problem beschäftigt. Dabei stand überwiegend das Ferrocenmolekül im Vordergrund des Interesses. Die hierzu mitgeteilten Ergebnisse unterscheiden sich zum Teil drastisch voneinander.

So fanden 1961 Shustorovich und Dyatkina [1] mit einer semiempirischen SCF (self-consistent-field)-Methode vom Pariser-Parr-Typ eine Überschussladung von +0.682 am Eisenatom. Zur Rechnung benutzten sie Slateratomorbitale am Eisen mit einem Slaterkoeffizienten von  $\xi = 1$  für die 4s- und 4p- bzw.  $\xi = 2$  für die d-Orbitale. Bei der Untersuchung der Feinstruktur der Röntgen-K-Absorptionsspektren von Ferrocen ermittelten Vainshtein et al. [2] eine Überschussladung von +0.7. Dahl und Ballhausen [3] behandelten 1961 Ferrocen mit derselben Methode und derselben Geometrie wie Shustorovich und Dyatkina [1]. Sie benutzten jedoch stärker kontrahierte Atomorbitale für das Fe, die den von Watson [4] ermittelten selbstkonsistenten Orbitalen für den

TABELLE 1

### NEUERE BERECHNUNGEN DER ÜBERSCHUSSLADUNG AM EISENATOM IM FERROCEN

Jahr	Autoren	Basisfunktion <sup>a</sup> am Fe	Methode <sup>a</sup>	Überschussladung
1967	Schachtschneider et al. [12]	STO's [21,22]	IEHT	+0.23
1969	Hillier et al. [13]	STO's [21,22]	SCCEI	+1.02
1971	Gleiter et al. [14]	STO's [21,22]	IEHT	+0.3
1972	Coutière et al. [15]	GTO's	ab initio <sup>b</sup>	+1.23
1973	Barends et al. [16]	STO's [26]	Hartree-Fock- Slater-Methode [23]	+1.25
1976	Armstrong et al. [17]	STO's	CNDO/1 [24]	-0.61
1976	Kirchner et al. [18]	STO's	IEHT [19]	+0.27
1978	Brown et al. [20]	STO's [21,22]	SCCC [26]	+0.748
1978	Clack et al. [29]		INDO [30]	-0.640

<sup>a</sup> STO: Slater type orbital. GTO: Gauss type orbital. IEHT: Iterative extended Hückel theory. SCCEI: Self-consistent charge and configuration. CNDO: Complete neglect of differential overlap. SCCC: Self-consistent charge and configuration. INDO: intermediate neglect of differential overlap. <sup>b</sup> Es handelt sich um eine Eindeterminanten-Hartree-Fock-Rechnung.

Grundzustand des Eisens sehr ähnlich sind. Mit Hilfe der Mulliken'schen Populationsanalyse [5] finden sie eine negative Überschussladung am Fe von  $-0.69$ .

In den folgenden Jahren versuchten Shustorovich et al. [6,7] experimentelle Untersuchungen am Ferrocen [2,8,9] mit ihren berechneten Daten in Einklang zu bringen und gegen die Ergebnisse von Dahl und Ballhausen [3] abzusetzen. 1967 fanden Armstrong et al. [10] mit einer semiempirischen SCF-Methode die Überschussladungen  $+1.0055$ ,  $+0.4964$  und  $+0.4562$  am Eisen. Sie benutzten drei verschiedene Sätze von sogenannten ES-STO's (effective single-sized Slater type orbitals). Die beiden letzten Werte erhielten sie unter alleiniger Berücksichtigung von  $3d$ -Orbitalen. Bei diesen Rechnungen wurden erstmals auch die  $\sigma$ -Orbitale der beiden Fünfringe berücksichtigt. Diese Ergebnisse unterschieden sich nicht wesentlich von einer nicht-iterativen Rechnung von Lohr [11]. In Tabelle 1 sind neuere Berechnungen der Überschussladungen am Fe in Ferrocen zusammengestellt.

Wir möchten nun über Ergebnisse berichten, die wir, in Fortführung früherer Betrachtungen im Zusammenhang mit der basenkatalysierten Luftoxidation von Methylferrocenen [31,32], bei semiempirischen Berechnungen mittels der Iterativen extended-Hückel-Theorie (IEHT) an Ferrocen (1), Methylferrocen (2), 1,1'-Dimethylferrocen (3) und *sym*-Oktamethylferrocen (4) erhielten. Hierbei war es das Ziel, den Einfluss zunehmender Methylsubstitution in den Cyclopentadienylliganden auf die Überschussladung am Eisen zu untersuchen.

Besonderes Interesse besass die Verbindung 4. Für sie wurde zunächst eine Strukturbestimmung durchgeführt.

## 2. Ermittlung der Kristallstruktur und der Molekülgeometrie von *sym*-Oktamethylferrocen

Die Kristallstruktur von *sym*-Oktamethylferrocen, leicht zugänglich nach einem früher beschriebenen Verfahren [33], wurde an einem quaderförmigen Einkristallbruchstück von  $0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$  ermittelt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung auf einer Vierkreisanlage der Firma Nonius, Delft (Niederlande). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Im Bereich  $2\theta < 60^\circ$  konnten 935 symmetrieunabhängige Reflexe beobachtet werden, deren Intensitätswerte über denen des dreifachen Untergrundes lagen. Die Lösung der Struktur erfolgte mit konventionellen Methoden. Least-squares-Verfeinerungen führten zu einem abschliessenden Gütefaktor von  $R = 0.039$ . Alle Wasserstoffatome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen gefunden werden. Ihre Parameter konnten verfeinert werden. In den Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse der Berechnungen zusammengefasst; die Tabellen 4 und 5 enthalten alle relevanten interatomaren Abstände sowie Bindungswinkel. Fig. 1 zeigt die Geometrie eines *sym*-Oktamethylferrocenmoleküls.

Als Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung ergab sich, dass *sym*-Oktamethylferrocen monoklin mit  $a$  853.6(2) pm,  $b$  783.0(1) pm,  $c$  1268.0(3) pm und  $\beta$   $113.20(1)^\circ$  in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert.

Bezüglich der Strukturdaten besteht im Prinzip Übereinstimmung mit den von Struchkov et al. [34] gefundenen Werten. Hinsichtlich der Geometrie

TABELLE 2

STRUKTURPARAMETER VON *sym*-OKTAMETHYLFERROCEN <sup>a</sup>

Atom	Koordinaten		
	x	y	z
Fe	0	0	0
C(1)	0.0965(5)	0.4092(6)	0.6656(3)
C(2)	0.0849(5)	0.5909(6)	0.3801(3)
C(3)	0.8562(5)	0.3032(6)	0.5194(3)
C(4)	0.0007(7)	0.2401(5)	0.5058(5)
C(5)	0.1500(5)	0.3040(6)	0.5930(3)
C(6)	0.2115(6)	0.4984(9)	0.7728(3)
C(7)	0.1933(5)	0.5004(9)	0.3288(3)
C(8)	0.6736(6)	0.2599(7)	0.4479(5)
C(9)	0.3315(6)	0.2609(8)	0.6156(4)
H(1)	0.323(6)	0.536(7)	0.775(4)
H(2)	0.994(5)	0.334(6)	0.957(3)
H(3)	0.328(5)	0.277(6)	0.049(3)
H(4)	0.299(7)	0.468(8)	0.379(4)
H(5)	0.139(6)	0.395(8)	0.290(4)
H(6)	0.356(7)	0.142(8)	0.642(4)
H(7)	0.599(6)	0.361(7)	0.427(4)
H(8)	0.243(6)	0.070(7)	0.335(4)
H(9)	0.841(7)	0.116(7)	0.714(4)
H(10)	0.628(6)	0.168(7)	0.470(4)
H(11)	0.665(7)	0.306(9)	0.889(5)
H(12)	0.764(7)	0.418(8)	0.711(4)
H(13)	0.403(7)	0.140(8)	0.135(4)

<sup>a</sup> Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an.

TABELLE 3

ANISOTROPE UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN IN *sym*-OKTAMETHYLFERROCEN <sup>a</sup>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Fe	3.46(3)	3.79(4)	2.84(2)	-0.06(2)	1.15(2)	-0.16(4)
C(1)	5.03(21)	4.22(23)	3.23(18)	-0.19(75)	1.33(16)	0.51(21)
C(2)	5.18(18)	4.18(23)	3.62(15)	0.53(24)	2.27(11)	0.88(23)
C(3)	4.38(20)	4.39(24)	4.12(18)	-0.70(22)	1.36(13)	0.50(24)
C(4)	5.79(17)	3.96(20)	3.89(16)	0.49(221)	2.11(11)	0.47(24)
C(5)	4.23(20)	4.27(23)	4.57(19)	0.90(22)	1.46(16)	1.16(24)
C(6)	7.34(26)	7.29(30)	3.17(17)	-1.36(43)	0.49(14)	-1.13(70)
C(7)	7.68(19)	7.20(30)	6.58(17)	1.37(167)	5.13(13)	-0.45(40)
C(8)	4.05(20)	8.17(41)	6.03(25)	-1.93(29)	0.66(14)	0.08(4)
C(9)	4.59(20)	8.73(42)	6.86(25)	2.79(30)	2.42(16)	2.15(40)
H(1)	6.7(1.4)					
H(2)	5.0(1.1)					
H(3)	4.4(1.1)					
H(4)	9.3(1.7)					
H(5)	8.0(1.6)					
H(6)	8.9(1.7)					
H(7)	6.6(1.3)					
H(8)	7.2(1.5)					
H(9)	8.9(1.7)					
H(10)	7.3(2.0)					
H(11)	10.8(2.0)					
H(12)	8.9(1.7)					
H(13)	8.1(1.6)					

<sup>a</sup> ( $10^4 \times \exp - (2\pi^2 h^2 a^{*2} U_{11} \dots + 2\pi^2 2hka^* b^* U_{12})$ ). Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 4  
 BINDUNGSLÄNGEN IN *sym*-OKTAMETHYLFERROCEN

Atome	<i>d</i> (pm)	Atome	<i>d</i> (pm)	Atome	<i>d</i> (pm) <sup>a</sup>
Fe—C(1)	205.7	C(1)—C(2)	142.4	C(6)—H(1)	107
Fe—C(2)	205.2	C(1)—C(5)	143.9	C(6)—H(8)	102
Fe—C(3)	204.5	C(2)—C(3)	143.4	C(6)—H(9)	113
Fe—C(5)	204.9	C(3)—C(4)	140.4	C(7)—H(4)	105
Fe—C(4)	203.6	C(5)—C(4)	140.7	C(7)—H(5)	110
Fe—C(6)	321.1	C(1)—C(6)	150.0	C(7)—H(12)	108
Fe—C(7)	320.3	C(2)—C(7)	150.1	C(8)—H(7)	106
Fe—C(8)	320.8	C(3)—C(8)	150.2	C(8)—H(10)	102
Fe—C(9)	322.1	C(5)—C(9)	149.9	C(8)—H(11)	104
Fe—Ring	165.3	C(4)—H(2)	91	C(9)—H(3)	96
				C(9)—H(6)	107
				C(9)—H(13)	108

<sup>a</sup> Die C—H-Abstände sind auf thermische Schwingung korrigiert.

ergeben sich jedoch signifikante Unterschiede. Diese sind vor allem dadurch gekennzeichnet, dass die C—C-Abstände innerhalb eines Cyclopentadienylringes im Gegensatz zu Befunden von Struchkov et al. [34] nicht alle gleich sind. Vielmehr existieren drei verschieden lange C—C-Abstände, nämlich C(1)—C(2), C(2)—C(3) und C(1)—C(5) sowie C(4)—C(5) und C(3)—C(4). Das C(4)-Atom weicht derart von der fünfzähligen Achse des Cyclopentadienylringes ab, dass es in Richtung auf den Schwerpunkt des Ringes hin verschoben ist. Hieraus resultiert auch der relativ kurze Fe—C(4)-Abstand von 203.6 pm. Entsprechend dieser Verschiebung des C(4)-Atoms liegen drei deutlich unterschiedliche Winkel innerhalb des Ringes vor (vgl. Tab. 5). Der Cyclopentadienylring ist im Rahmen der Fehlergrenze planar, der Abstand vom Eisenatom zum Ring beträgt 165.3 pm. Die vier Methylkohlenstoffatome liegen nicht in der Ringebene, sondern in einer dazu parallelen Ebene. Der Abstand vom Eisenatom zu dieser Ebene beträgt 172.1 pm. Die Winkel zwischen den C<sub>Cp</sub>—

TABELLE 5  
 BINDUNGSWINKEL IN *sym*-OKTAMETHYLFERROCEN

Winkel	$\alpha$	Winkel	$\alpha$	Winkel	$\alpha$
C(1)—C(2)—C(3)	107.9	C(1)—C(6)—H(1)	116	C(2)—C(7)—H(4)	117
C(2)—C(1)—C(5)	107.9	C(1)—C(6)—H(8)	112	C(2)—C(7)—H(5)	112
C(2)—C(3)—C(4)	107.2	C(1)—C(6)—H(9)	111	C(2)—C(7)—H(12)	110
C(1)—C(5)—C(4)	106.8	H(1)—C(6)—H(8)	99	H(4)—C(7)—H(5)	101
C(3)—C(4)—C(5)	110.2	H(1)—C(6)—H(9)	106	H(4)—C(7)—H(12)	98
		H(8)—C(6)—H(9)	112	H(5)—C(7)—H(12)	119
C(2)—C(1)—C(6)	126.0				
C(5)—C(1)—C(6)	126.1	C(3)—C(8)—H(7)	113	C(5)—C(9)—H(3)	103
C(1)—C(2)—C(7)	125.5	C(3)—C(8)—H(10)	117	C(5)—C(9)—H(6)	111
C(3)—C(2)—C(7)	126.6	C(3)—C(8)—H(11)	111	C(5)—C(9)—H(13)	112
C(2)—C(3)—C(8)	125.7	H(7)—C(8)—H(10)	115	H(3)—C(9)—H(6)	86
C(1)—C(5)—C(9)	128.0	H(7)—C(8)—H(11)	112	H(3)—C(9)—H(13)	113
C(4)—C(3)—C(8)	127.1	H(1)—C(8)—H(11)	87	H(6)—C(9)—H(13)	127

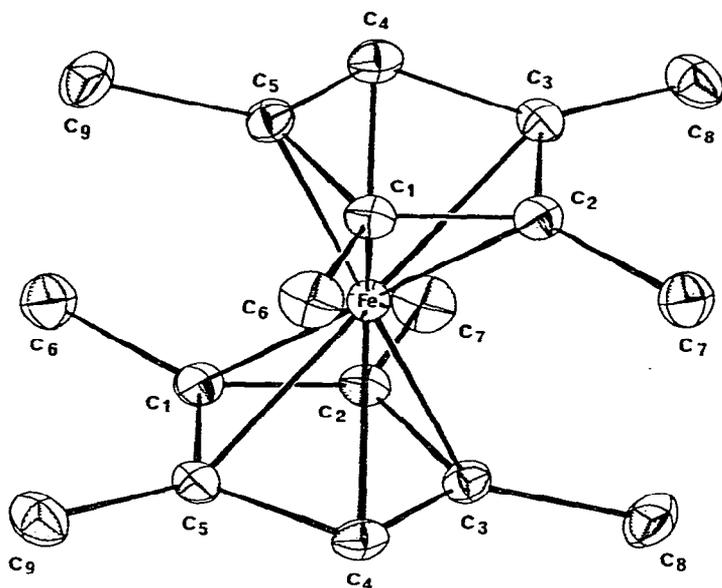


Fig. 1. Geometrie des *sym*-Oktamethylferrocens.

$C_{\text{Methyl}}$ -Bindungen und der Cp-Ebene betragen bei C(1)–C(6)  $2.0^\circ$ , bei C(2)–C(7)  $1.6^\circ$ , bei C(3)–C(8)  $2.7^\circ$  und bei C(5)–C(9)  $3.6^\circ$  vom Eisenatom weg. Je zwei H-Atome der Methylgruppen sind zum Eisen hin gerichtet (mittlerer Fe–H-Abstand 344(6) pm), entsprechend zeigt je ein H-Atom vom Eisen weg mit einem mittleren Fe–H-Abstand von 399 pm.

Die Lagen der H-Atome waren nicht genau genug bestimmbar, so dass die einzelnen, in Tab. 4 angegebenen C–H-Abstände mit relativ grossen Fehlern behaftet sind. Dennoch stimmt der Mittelwert aller C–H-Abstände (104(8) pm) relativ gut mit dem zu erwartenden Wert von 110 pm überein. Alle in Tab. 4 aufgelisteten C–H-Abstände sind auf thermische Schwingung korrigiert.

Zur Untersuchung der Frage, ob die geometrischen Besonderheiten in den Cp-Ringen durch die Anwesenheit der Methylsubstituenten oder durch die Tatsache bewirkt werden, dass zwei vielfach methylsubstituierte Cp-Ringe über ein Eisenatom miteinander gekoppelt sind, wurden die Geometrien des Tetramethylcyclopentadienylanions (5) durch Energieminimierung mit der MINDO/3-Methode [43] ermittelt. Die Berechnungen erfolgten unter Zugrundelegung von  $C_{2v}$ -Symmetrie für das C-Atomgerüst. Die freie Drehbarkeit der Methylgruppen wurde nicht eingeschränkt. Es wurden jedoch für sie tetraedrische Winkel und ein C–H-Bindungsabstand von 109 pm festgesetzt.

Die in Fig. 2 dargestellten Berechnungsergebnisse zeigen, dass im tetramethylsubstituierten Cyclopentadienylringsystem unterschiedliche C–C-Bindungsabstände zu erwarten sind. Die für 5 berechneten Bindungslängen weichen im Mittel nur um 1.5 pm von den röntgenographisch ermittelten ab (vgl. Tab. 4). Auch die für 5 errechneten Winkel stimmen in der Tendenz mit den experimentell gefundenen überein. Insbesondere wird die Vergrößerung des Ringwinkels am C(4)-Atom bestätigt (vgl. Fig. 2 und Tab. 4). Demgegenüber ist

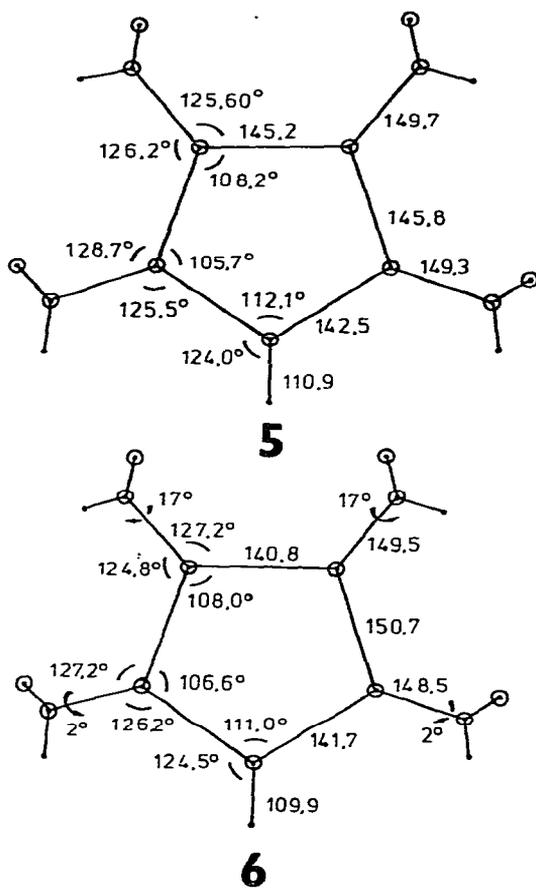


Fig. 2. MINDO/3-Minimierungsgeometrien für das Tetramethylcyclopentadienylanion (5) und das Tetramethylcyclopentadienylradikal (6). (Bei 5 liegt von jeder Methylgruppe ein H Atom in der Ringebene (Diederwinkel  $< 0.5^\circ$ ). Bei 6 sind die Methylgruppen leicht aus der gestaffelten Lage gedreht (Diederwinkel  $2^\circ$  bzw.  $17^\circ$ ).

die Übereinstimmung der für 6 berechneten Daten mit den entsprechenden, röntgenographisch erhaltenen Werten weniger gut. Dies legt den Schluss nahe, dass der  $\text{Cp}(\text{CH}_3)_4$ -Anteil in 4 eher den Charakter eines Anions als eines Radikals besitzt.

Durch MINDO/3-Rechnungen an 5 mit mehr Freiheitsgraden als zuvor (Methyl-C-Atomlagen variable) konnte kein Herausdrehen der Methyl-C-Atome aus der Ringebene ermittelt werden. Die für 4 experimentell gefundene Tatsache, dass die C-Atome der Methylgruppen nicht in der Ringebene, sondern in einer vom Fe-Atom entfernteren Ebene liegen, resultiert somit offenbar aus dem Bestreben des Gesamtsystems, unter weitgehender Beibehaltung des für Ferrocene üblichen Fe-Ring-Abstandes von 165.3 pm der gegenseitigen Abstossung der Methylgruppen entgegenzuwirken.

### 3. Durchführung der IEHT-Rechnungen

Die IEHT-Rechnungen an den Verbindungen 1–4 wurden mit einem von uns entwickelten Programm durchgeführt. Im Falle des Ferrocens (1) wurde die von Bohn und Haaland [35] gemessene Struktur benutzt. Diese wurde auch für das Grundgerüst von 2 und 3 verwendet. Zur Ermittlung der Koordinaten der Methylgruppenatome wurden hier weiterhin für die  $C_{Cp}-C_{Meth}$ -Abstände 143 pm und für die  $C_{Meth}-H$ -Abstände 109 pm angenommen. Die Verbindungen 1–3 wurden in der gestaffelten Anordnung der Cp-Ringe gerechnet. Bei 3 wurden die Methylgruppen *trans* zueinander geordnet (s. Fig. 5). Für die Koordinatenberechnung von 4 benutzten wir die oben angegebenen Strukturdaten. Dabei wurden zunächst die C-Atome der Methylgruppen in der Ringebene belassen. Im weiteren wurden die Methylgruppen um 1 Grad aus der Ringebene vom Eisen weg gedreht. Für das Eisen wurde als Ausgangskonfiguration ein  $d^7p$ -Zustand angenommen. Für diese Konfiguration wurden die folgenden Anfangs-VOIP's (valence orbital ionisation potentials) der *s*-, *p*- und *d*-Orbitale am Eisen nach den Formeln von Mango und Schachtschneider [36] mit Werten von Basch et al. [37] berechnet: VOIP (*s*) 8.728 eV, VOIP (*p*) 3.707 eV, VOIP (*d*) 10.067 eV.

Für das Eisen wurden  $Fe^+$ -Atomorbitale benutzt [21,22]. Die Basisfunktionen der C- und H-Atome wurden entsprechend der Literatur [38,39] gewählt.

$$\chi(H_{1s}) = 1.0 (1, 0, 1.2),$$

$$\chi(C_{2s}) = 1.0 (2, 0, 1.625),$$

$$\chi(C_{2p}) = 1.0 (2, 1, 1.625),$$

$$\chi(Fe_{3d}) = 0.5505 (3, 2, 5.35) + 0.6260 (3, 2, 2.0),$$

$$\chi(Fe_{4s}) = -0.02078 (1, 0, 25.38) + 0.07052 (2, 0, 9.75) - 0.1744 (3, 0, 4.48) + 1.0125 (4, 0, 1.40)$$

$$\chi(Fe_{4p}) = 0.04091 (2, 1, 10.60) - 0.14364 (3, 1, 4.17) + 1.00932 (4, 1, 1.25)$$

In diesen Ausdrücken steht (*n*, *l*,  $\xi$ ) für ein STO. *n* ist die Hauptquantenzahl, *l* die Nebenquantenzahl und  $\xi$  der Slaterexponent. Die Nichtdiagonalelemente der Hamilton-Matrix wurden nach der Formel von Wolfsberg und Helmholz [40] berechnet. Für die Konstante *K* wurde ein Wert von 1.8 angenommen [36].

### 4. Ergebnisse und Diskussion der IEHT-Rechnungen

Die für die Verbindungen 1–4 berechneten Gesamtenergien und die jeweiligen Ladungen sind in Tab. 6 zusammengestellt. Man erkennt, dass die positive Überschussladungen am Eisen mit steigender Zahl der Methylgruppen in den Cyclopentadienylringen abnimmt. Dieses Resultat ist verständlich, da die Elektronendichte der Ringe aufgrund des +*I*-Effekts der Methylgruppen mit zunehmender Methylsubstitution ansteigt und somit eine abnehmende Tendenz zum Ladungsübergang von dem Eisenatom auf die Ringe besteht. Bei diesen Rechnungen ergaben sich in allen Fällen zwischen dem Eisen- und den C-Atomen der beiden Ringe positive, fast gleichgrosse Überlappungspopulationen (Mulliken [5]) (s. Fig. 3a–9a).

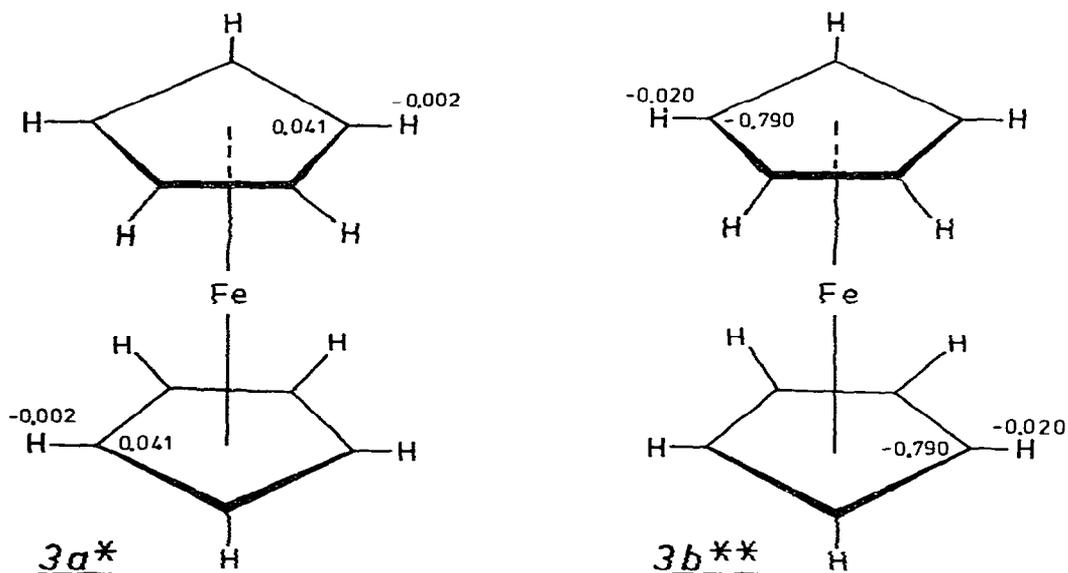


Fig. 3. Ferrocen bei einem Fe—Ring-Abstand von 165.0 pm.

Eine Aufteilung der Gesamtenergie in Ein- und Zweizentrenanteile \*\*\* (Fig. 3b—9b) ergab, dass beim Oktamethylferrocen die Bindung zwischen Eisen und den beiden sekundären C-Atomen geringfügig stärker ist als zwischen Eisen und den methylsubstituierten C-Atomen. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den experimentellen Abständen (s. Tab. 4).

Aus den Strukturdaten für das Oktamethylferrocen geht hervor, dass die  $\text{CH}_3$ -Gruppen etwas aus der Ringebene vom Fe weggedreht sind. Eine analoge Beobachtung wurde auch von Freyberg [41] beim Decamethylferrocen gemacht. Der Fe—Ring-Abstand im Oktamethylferrocen (165.3 pm) stimmt aber nahezu mit demjenigen in Ferrocen (165.0 pm) überein.

Um dies qualitativ zu verstehen, haben wir die in Tab. 6 zusammengestellten Rechnungen durchgeführt.

Bei den Geometrien 2a, 3a und 4a sind die Methylgruppen jeweils um  $1^\circ$  aus der Ringebene vom Eisen weggedreht. Man erkennt, dass dies bei Methyl- und Dimethylferrocen (2a und 3a) nur eine geringfügige Energieerniedrigung zur

\* Fig. 3a—9a: Die den C- und H-Atomen zugeordneten Zahlen bedeuten die nach Mulliken [24] ermittelten Überlappungsspopulationen zwischen Fe und den C bzw. H Atomen.

\*\* Fig. 3b—9b: Die den C und H Atomen zugeordneten Zahlen bedeuten die mit der IEHT ermittelten Zweizentrenenergien zwischen Fe und den C bzw. H Atomen.

\*\*\* Die Zweizentrenanteile zwischen den Atomen A und B werden mit der folgenden Formel berechnet:

$$E_{AB} = \sum_{\alpha \in \{A\}} \sum_{\beta \in \{B\}} P_{mn} H_{mn}$$

Dabei sind  $P_{mn}$  und  $H_{mn}$  die Elemente der Bindungsordnungs- und Hamiltonmatrix, gebildet mit der  $m$ -ten Atomfunktion von A und der  $n$ -ten von B. Summiert wird über die Orbitale von A und über die von B.

TABELLE 6

 IEHT-GESAMTENERGIEN, HOMOS, LADUNGEN UND ENDKONFIGURATION AM Fe-ATOM  
 DER VERBINDUNGEN 1–4d

Geometrie	Gesamtenergie (eV)	HOMO (eV)	Ladung am Fe-Atom <sup>a</sup>	Endkonfiguration		
1	-880.3895	-9.7709	0.4424	<i>d</i> 7.5379	<i>s</i> 0.0194	<i>p</i> 0.0003
1a	-882.5066	-9.9203	0.4712	<i>d</i> 7.5087	<i>s</i> 0.0195	<i>p</i> 0.0006
2	-979.3063	-9.7222	0.4383	<i>d</i> 7.5412	<i>s</i> 0.0202	<i>p</i> 0.0003
2a	-979.3089	-9.7235	0.4384	<i>d</i> 7.5411	<i>s</i> 0.0202	<i>p</i> 0.0003
3	-1078.2534	-9.6765	0.4343	<i>d</i> 7.5443	<i>s</i> 0.0211	<i>p</i> 0.0003
3a	-1078.2566	-9.6788	0.4345	<i>d</i> 7.5443	<i>s</i> 0.0209	<i>p</i> 0.0003
4	-1670.1775	-9.3897	0.4088	<i>d</i> 7.5628	<i>s</i> 0.0281	<i>p</i> 0.0003
4a	-1670.3591	-9.4013	0.4098	<i>d</i> 7.5625	<i>s</i> 0.0274	<i>p</i> 0.0003
4b	-1670.1327	-9.5417	0.4385	<i>d</i> 7.5319	<i>s</i> 0.0289	<i>p</i> 0.0007
4c	-1670.7178	-9.5526	0.4399	<i>d</i> 7.5314	<i>s</i> 0.0280	<i>p</i> 0.0007
4d	-1669.9946	-9.3928	0.4090	<i>d</i> 7.5626	<i>s</i> 0.0281	<i>p</i> 0.0003

<sup>a</sup> Berechnet nach Löwdin [42]

1a: Ferrocen mit einem Fe–Ring-Abstand von 145.0 pm.

 2a: Methylferrocen mit Fe–Ring-Abstand von 165.0 pm und CH<sub>3</sub>-Gruppe um 1 Grad aus der Ebene vom Fe weggedreht.

 3a: Dimethylferrocen mit Fe–Ring-Abstand von 165.0 pm und CH<sub>3</sub>-Gruppe um 1 Grad aus der Ebene vom Fe weggedreht. G

 4a: Gestaffelte Anordnung von 4 mit Fe–Ring-Abstand von 165.3 pm und CH<sub>3</sub>-Gruppen um 1 Grad aus der Ebene vom Fe weggedreht.

4b: Gestaffelte Anordnung von 4 mit Fe–Ring-Abstand von 145.0 pm.

 4c: Gestaffelte Anordnung von 4 mit Fe–Ring-Abstand von 145.0 pm und CH<sub>3</sub>-Gruppen um 1 Grad aus der Ebene vom Fe weggedreht.

4d: Ekliptische Anordnung von 4 mit einem Fe–Ring-Abstand von 165.3 pm.

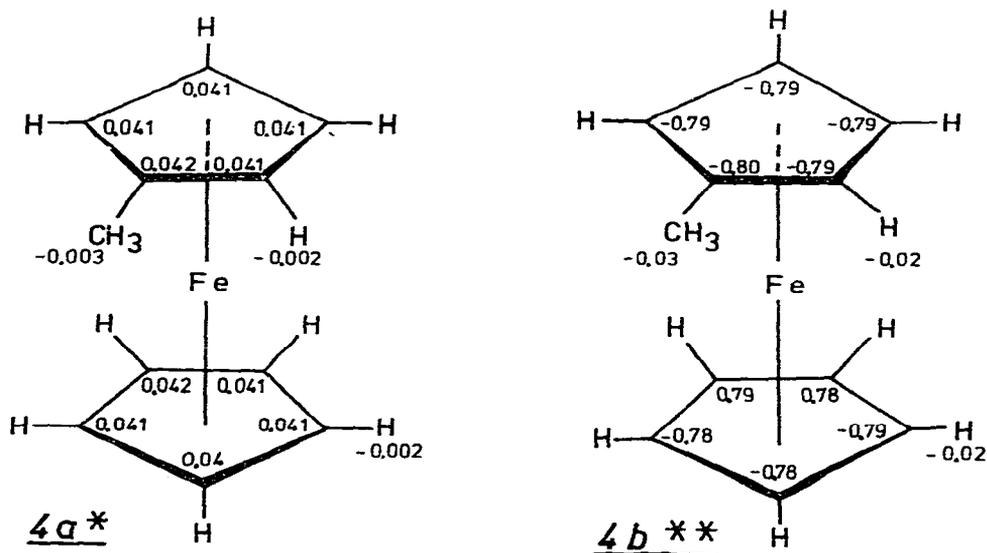


Fig. 4. Methylferrocen bei einem Fe–Ring-Abstand von 165.0 pm.

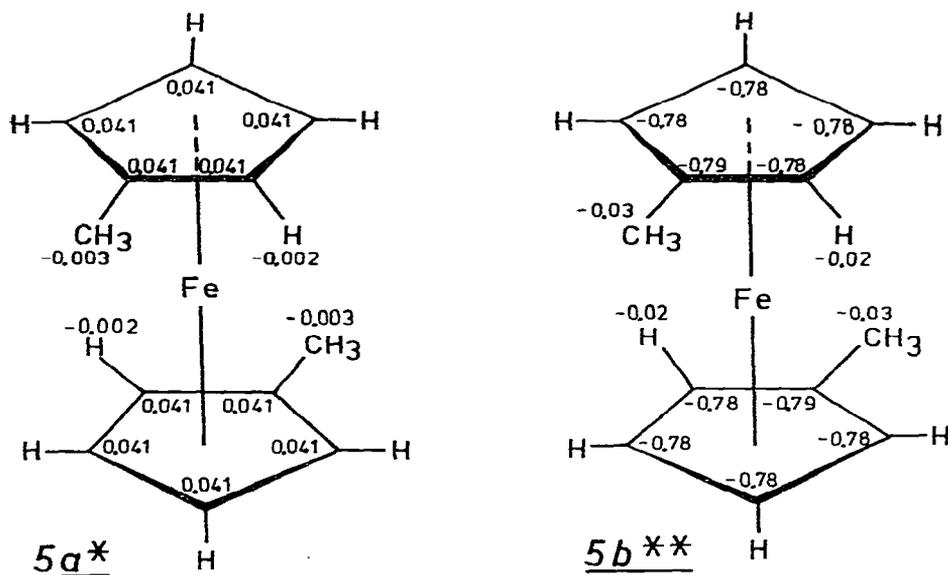


Fig. 5. Dimethylferrocen bei einem Fe—Ring-Abstand von 165.0 pm.

Folge hat, während die Energie des Oktamethylferrocens (4a) deutlich abgesenkt wird. Der mit der IEHT-Theorie gefundene Minimum-Fe—Ring-Abstand beträgt 145 pm (1a liegt um ca. 2 eV unterhalb 1). Führt man auch beim Oktamethylferrocen eine Rechnung mit diesem Abstand aus, ohne die Methylgrup-

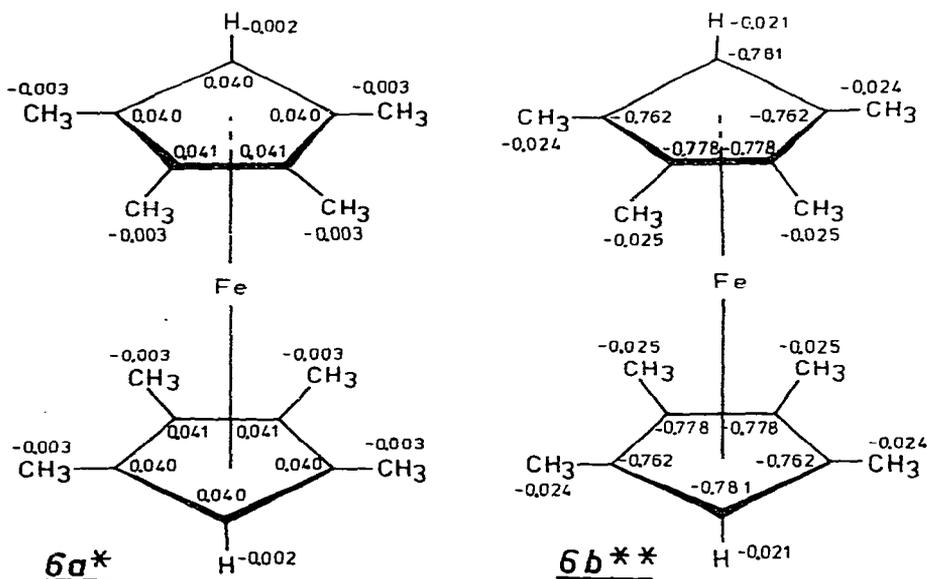


Fig. 6. Oktamethylferrocen gestaffelt bei einem Fe—Ring-Abstand von 165.3 pm.

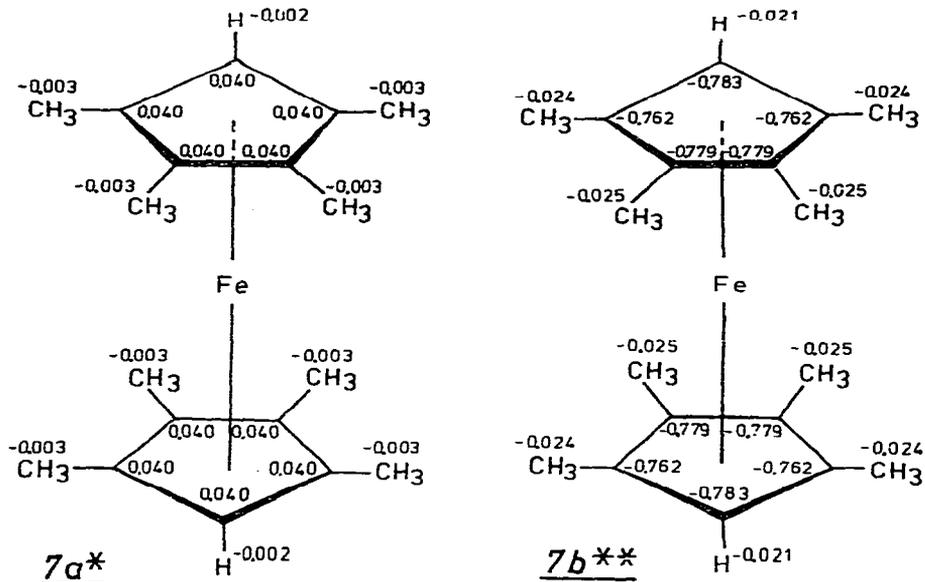


Fig. 7. Oktamethylferrocen mit einem Fe-Ring-Abstand von 165.3 pm; CH<sub>3</sub>-Gruppen um 1° aus der Ringebene vom Fe weggedreht.

pen aus der Ebene herauszudrehen (**4b**), so ergibt sich ein Energieanstieg. Dreht man in **4b** die Methylgruppen wieder um 1° aus der Ebene heraus (**4c**), so liegt die Energie deutlich unterhalb von **4**. Der IEHT-Fe-Ring-Abstand beim Oktamethylferrocen, den wir aus Rechenzeitgründen nicht genauer ermitteln

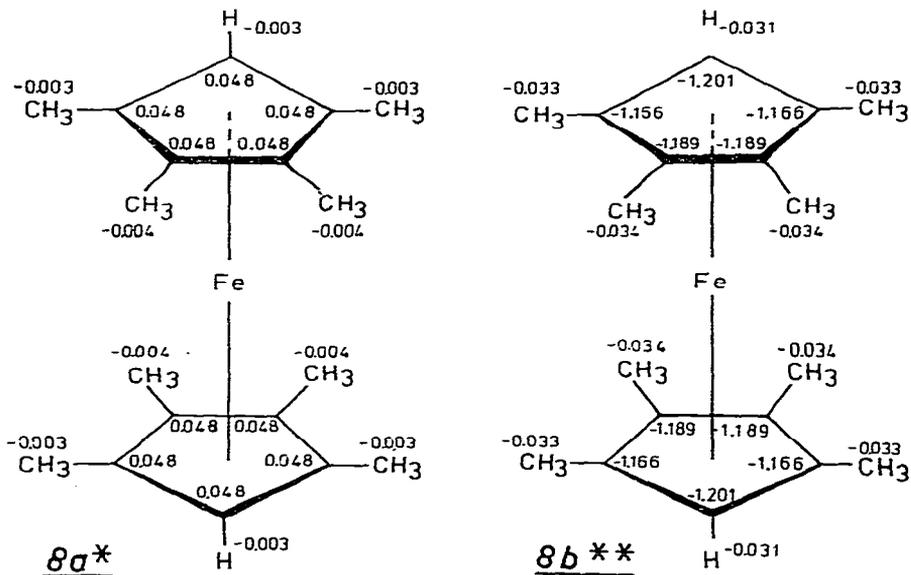


Fig. 8. Oktamethylferrocen mit einem Fe-Ring-Abstand von 145.0 pm.

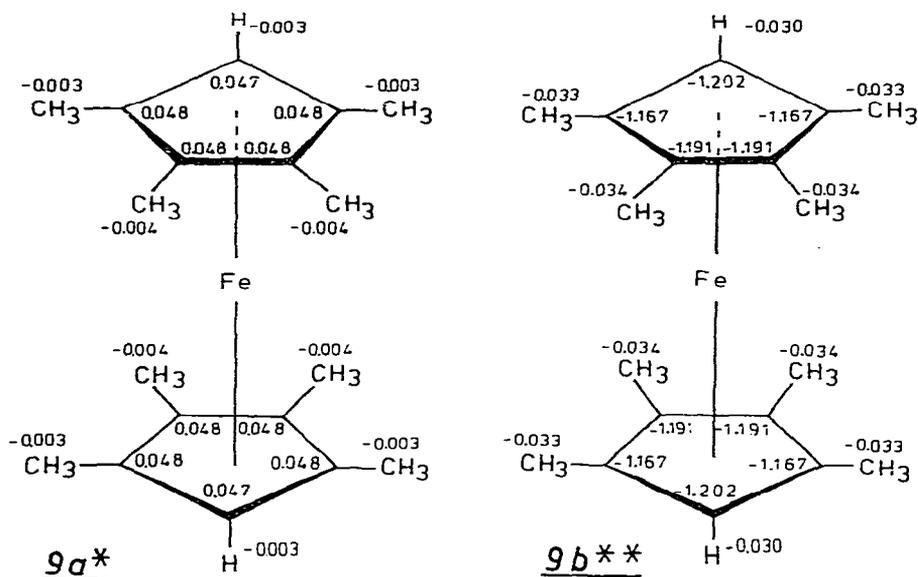


Fig. 9. Oktamethylferrocen mit einem Fe-Ring-Abstand von 145.0 pm; CH<sub>3</sub>-Gruppen um 1° aus der Ringebene vom Fe weggedreht.

konnten, ist also wie bei dem des Ferrocens kleiner als 165 pm, aber nur wenn die Methylgruppen aus der Ringebene vom Eisen weggedreht sind.

Die starke gegenseitige Beeinflussung der Methylgruppen im Oktamethylferrocen ergibt sich auch dem Vergleich der Energie von 4d (ekliptische Anordnung der Methylgruppen) und der von 4 (gestaffelte Anordnung): 4d liegt energetisch oberhalb von 4.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass der Anstieg der Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) in der Reihe 1, 2, 3 und 4 (s. Tab. 6) in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache steht, dass die Oxidierbarkeit von Methylferrocenen mit wachsendem Substitutionsgrad zunimmt [32].

## Literatur

- 1 E.M. Shustorovich und M.E. Dyatkina, Zh. Strukt. Khim., 2 (1960) 49.
- 2 E.E. Vainshtein, Yu.F. Kopelev und B.T. Kotlyar, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 137 (1960) 1117.
- 3 J.P. Dahl und C.J. Ballhausen, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 5 (1961) 33.
- 4 R.E. Watson, Techn. Rep. No 12, Solid State and Molecular Theory Group M.I.T. (1959); Phys. Rev., 119 (1960) 1934.
- 5 R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23 (1955) 1833.
- 6 E.M. Shustorovich und M.E. Dyatkina, Zh. Strukt. Khim., 3 (1962) 345.
- 7 E.M. Shustorovich und M.E. Dyatkina, Zh. Strukt. Khim., 7 (1965) 139.
- 8 R.L. Barinskii, Zh. Strukt. Khim., 1 (1960) 200.
- 9 M. Rosenblum, Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene, Part. I, J. Wiley and Sons, New York, London, 1965.
- 10 A.T. Armstrong, D.G. Carrol und S.P. McGlynn, J. Chem. Phys., 47 (1967) 1104.
- 11 L.L. Lohr, jr., Doktorarbeit, Harvard University, Cambridge, Mass. 1963.
- 12 J.H. Schachtschneider, R. Prins und P. Ros, Inorg. Chim. Acta, 1 (1967) 462.
- 13 I.H. Hillier und R.M. Canadine, Discuss. Farad. Soc., 47 (1969) 27.
- 14 R. Gleiter und R. Seeger, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 1217.

- 15 M.M. Coutière, J. Demuyck und A. Veillard, *Theoret. Chim. Acta*, 27 (1972) 281.
- 16 E.J. Baerends und P. Ros, *Chem. Phys. Lett.*, 23 (1973) 391.
- 17 D.R. Armstrong, R. Fortune, und P.G. Perkins, *J. Organometal. Chem.*, 111 (1976) 197.
- 18 R.F. Kirchner, G.H. Loew und U.T. Mueller-Westerhoff, *Theoret. Chim. Acta*, 41 (1976) 1.
- 19 M. Zerner und M. Gouterman, *Theoret. Chim. Acta*, 4 (1966) 44; 6 (1966) 363.
- 20 D.A. Brown, M.O. Fanning und N.J. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1620.
- 21 J.W. Richardson und W.C. Nieuport, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 1057.
- 22 J.W. Richardson, R. Powell und W.C. Nieuport, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 796.
- 23 E.J. Baerends, D.E. Ellis und P. Ros, *Chem. Phys.*, 2 (1973) 41.
- 24 J.A. Pople, D.P. Santry und G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 129.
- 25 E. Clementi, R. Matcha und A. Veillard, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 1865.
- 26 D.A. Brown und W.J. Chambers, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2083.
- 27 I.H. Hillier, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 878.
- 28 R.M. Canadine und I.H. Hillier, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 2984.
- 29 D.W. Clack und K.D. Warren, *Inorg. Chim. Acta*, 30 (1978) 251.
- 30 D.W. Clack, *Mol. Phys.*, 27 (1974) 1513.
- 31 G. Schmitt, S. Özman, B. Hoffmann und J. Fleischhauer, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 179.
- 32 S. Özman, Institut für Technische Chemie und Petrolchemie, Dissertation TH Aachen, 1976.
- 33 G. Schmitt und S. Özman, *Chem. Z.*, 100 (1976) 143.
- 34 Yu.T. Struchkov, V.G. Andrianov, T.N. Sal'nikova, I.R. Lyatifov und R.B. Materikova, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 213.
- 35 R.K. Bohn und A. Haaland, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 470.
- 36 F.D. Mango und J.H. Schachtschneider, *Catalysis of Symmetry Forbidden Reactions in G.N. Schrauzer (Ed.), Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1971.
- 37 H. Basch, D. Viste und H.B. Gray, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 10.
- 38 C. Zener, *Phys. Rev.*, 36 (1930) 51.
- 39 J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 36 (1930) 57.
- 40 M. Wolfsberg und L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 837.
- 41 D.P. Freyberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 892.
- 42 P.O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 365.
- 43 R.C. Bingham, M.J.S. Dewar und D.H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1285.