

Stereochemie von Metallocenen, 25. Mitt.¹:

Über eine Methode zur Analyse des Circular dichroismus der „Ferrocenbande“ optisch aktiver Ferrocenderivate (46. Mitt. über Ferrocenderivate)

Von

H. Falk und O. Hofer

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 29. April 1969)

Es wird eine Methode zur Auflösung des Circular dichroismus von optisch aktiven Ferrocenderivaten im Bereich der „Ferrocenbande“ in drei Komponenten beschrieben. Sie bedient sich der Auswertung eines „Parameter-netzes“ nach der Methode kleinster Quadrate. Ihre Anwendung wird an Hand eines Modells und am Circular dichroismus der (+)- α -Methyl-ferrocencarbonsäure demonstriert.

A Method for the Analysis of the Circular Dichroism of the "Ferrocene band" of Optically Active Ferrocene Derivatives

A method for resolving the circular dichroism of optically active ferrocene derivatives in the region of the "ferrocene band" into three components is described. This method makes use of a least square analysis of a "parameter-network". Its application is demonstrated with the aid of a model and the circular dichroism of (+)- α -methyl-ferrocenecarboxylic acid.

Problemstellung

In den bisherigen Mitteilungen (vgl. z. B.²) wurde vor allem über stereochemische Untersuchungen von optisch aktiven Ferrocenderivaten

¹ 24. Mitt. (zugl. 45. Mitt. über Ferrocenderivate): H. Falk, O. Hofer und K. Schlögl, Mh. Chem. **100**, 624 (1969).

² Übersicht: K. Schlögl in: Topics in Stereochemistry Vol. 1, hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Interscience, 1967, p. 39.

berichtet. Diese Studien erstreckten sich auf konfigurative Korrelationen einzelner Derivate und die Ermittlung ihrer absoluten Konfiguration. Von einer größeren Zahl von Derivaten wurden die Optische Rotationsdispersion (*ORD*) und der Circular dichroismus (*CD*), besonders im Bereich der „Ferrocenbande“ (d. i. der Übergang um 440 nm), gemessen und diskutiert^{2, 3}. Dabei zeigte sich, daß in vielen Fällen die Vorzeichen der betreffenden *Cottoneffekte* (im Bereich dieser Bande) in eine Beziehung mit der absoluten Konfiguration der Ferrocenderivate bzw. der (fixierten) Konformation chromophorer Gruppen am Ferrocenrest gebracht werden können. Es gibt aber mehrere Derivate (wie z. B. Acetylene, Amide, Carbonsäuren), bei denen der *Cottoneffekt* offensichtlich nicht einem einzigen elektronischen Übergang in diesem Bereich entspricht. So kommt es einerseits zum Auftreten zweier Extrema mit entgegengesetzten Vorzeichen und andererseits — und dies ist der häufigere Fall — dazu, daß die Lagen des *UV*- und *CD*-Extremums gegeneinander verschoben sind.

Es war daher von großem Interesse, eine Methodik zu entwickeln, die es erlaubt, diese komplexen *CD*-Banden rechnerisch in ihre Komponenten aufzuspalten. Hiefür sollte eine Kurvenanpassung („curve-fit“) mit Hilfe einer digitalen Rechenanlage geeignet sein.

Für die Analyse von *ORD*-Daten nach einem Kurvenanpassungsverfahren gibt es in der Literatur vor allem zwei Ansätze: Der eine stammt von *Moscowitz*⁴ und stellt einen iterativen Anpassungsprozeß nach einer Methode kleinster Fehlerquadrate dar. Er wurde auf den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des chiralen C=O-Chromophors sowie auf die *ORD* von Proteinen angewendet. Die Arbeiten von *Blout*⁵ beschäftigen sich mit der Analyse der *ORD* von Peptiden und Proteinen. Beiden Methoden ist gemeinsam, daß, ausgehend von einem willkürlich gewählten Satz von Parametern, die Größen der interessierenden Parameter durch einen nicht linearen Iterationsprozeß (mit einer Fehlerquadratsumme als Zielfunktion) angenähert werden. Die Ergebnisse solcher Analysen sind jedoch sehr von der Wahl der Ausgangsparameter abhängig⁵, da unter Umständen nur langsame Konvergenz oder sogar Konvergenz in einem Nebenminimum der Zielfunktion eintreten kann (zur Analyse von Bandenspektren vgl. z. B. auch⁶). Es war für unsere Zwecke daher sehr wünschenswert, eine Methodik anzuwenden, die solche Fehlkonvergenzen weitgehend ausschließt. Darüber soll in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden.

³ H. Falk, Christine Krasa und K. Schlögl, Mh. Chem. **100**, 254 (1969).

⁴ A. Moscovitz, Tetrahedron **13**, 48 (1961).

⁵ J. P. Carver, E. Shechter und R. E. Blout, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2550, 2562 (1966).

⁶ G. Derflinger und H. Lischka, Mh. Chem. **99**, 1851 (1968).

Vorbereitende Untersuchungen

Da aus den oben erwähnten Gründen ein nicht lineares Verfahren für eine Kurvenanpassung problematisch ist, schien es uns vorteilhafter, über die experimentelle *CD*-Kurve ein „Parameternetz“ zu legen und dann das Minimum einer Zielfunktion, die für jeden Netz-Knotenpunkt berechnet wird, aufzusuchen. Um einen näheren Einblick in die Art der Problematik, in die Grenzen der erforderlichen und erreichbaren Genauigkeit und in das Ausmaß an Rechenzeit zu erhalten, begannen wir mit dem rechnerischen Aufbau von synthetischen *CD*-Dispersionen durch Variation der verfügbaren Parameter. Eine analoge Untersuchung wurde schon für den *CD* von chiralen Ketonen durchgeführt⁷; sie zeigte, daß der oft „S“-förmige Verlauf im Bereich dieser einen *UV*-Bande ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) aus Konformations- oder Solvatationszuständen resultiert, deren geringe Energieunterschiede zu einer Wellenlängenverschiebung der Absorption für die einzelnen Spezies führen. Es kommt dadurch bei entgegengesetztem Vorzeichen der *Cotton*effekte für die Spezies zu der genannten Form der Summationskurve.

Wir gingen zunächst von plausiblen Annahmen über die Art und Anzahl der Banden aus, die den Gesamt-*CD* von optisch aktiven Ferrocenderivaten ausmachen können. Im Gebiet zwischen 350 und 600 nm gibt es beim Ferrocen zwei elektronische Übergänge, den der „Ferrocenbande“ um 440 nm und einen Singlett—Triplet-Übergang um 520 nm⁸. Wie aus einer Inspektion experimenteller *CD*-Kurven hervorgeht, ist der *Cotton*effekt der „Ferrocenbande“ komplex.

Die Ursache dafür könnte zunächst in Konformations-, Solvatations-⁹ und elektronischen Aufspaltungseffekten liegen. Es ist deshalb vernünftig, den genannten Bereich durch eine Summation von insgesamt drei Banden zu beschreiben. Um die Anzahl der anzunähernden Parameter möglichst klein zu halten, ist es günstig, noch weitere vereinfachende Annahmen zu treffen:

a) In den *UV*-Spektren von verschiedenartigen Ferrocenderivaten sind die Halbwertsbreiten der „Ferrocenbande“ in recht engen Grenzen konstant¹⁰. Es wurde deshalb für die beiden zur Beschreibung des Ferrocenüberganges verwendeten Komponenten die gleiche Halbwertsbreite

⁷ K. M. Wellman, P. H. A. Laur, W. S. Briggs, A. Moscowitz und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 66 (1965).

⁸ a) A. T. Armstrong, D. G. Carroll, E. Elder und S. P. McGlynn, J. Chem. Physics **46**, 4321 (1967); b) D. R. Scott und R. S. Becker, J. Chem. Physics **35**, 516 (1961).

⁹ A. Moscowitz, in: ORD and CD in Organ. Chem., hrsg. von G. Sneath, Heyden & Son, 1967, p. 329.

¹⁰ H. Falk, Mh. Chem. **100**, 411 (1969).

angenommen. (In der Folge soll nun unter „Halbwertsbreite“ die durch die *Gauss*form — s. u. — bedingte halbe Breite der *CD*-Bande an der Stelle $\Delta \varepsilon_{\text{Max.}}/e$ verstanden werden^{5, 11}.)

b) Bei substituierten Ferrocenderivaten liegen keine spektroskopischen Beobachtungen über den *S*—*T*-Übergang vor; wir nahmen daher das Intervall zwischen „Ferrocenbande“ und letzterem Übergang beim Ferrocen selbst (mit etwa 70 nm) als konstant an. Für seine Halbwertsbreite wurde die um etwa 10 nm vergrößerte des Hauptüberganges angenommen (dies entspricht etwa der Größenordnung, die man erhält, wenn man eine konstante Halbwertsbreite von Banden im Frequenzmaßstab ansetzt).

c) Ferner postulieren wir als Ort des dominanten *Cottoneffektes* die Wellenlänge des Maximums des elektronischen Absorptionsspektrums (λ_1); relativ dazu ist dann der zweite Effekt verschoben.

Als variierbare Parameter bleiben die Intensitäten der drei Effekte, die Halbwertsbreite (*D*) und die Relativverschiebung (*V*) zwischen den Komponenten der „Ferrocenbande“. Diesen Satz haben wir um einen weiteren Parameter verringert, indem wir normierte Einzelkurven verwendeten: die Intensität des dominanten Effektes A_1 wird gleich 1,00 gesetzt, die beiden verbleibenden Intensitäten werden dann als Bruchteile von A_1 variiert. Als Bandenmodell wurde die häufig verwendete *Gauss*-form (Wellenlänge) gewählt^{4, 7}. Die Gesamtkurve stellt sich dann dar als

$$S_\lambda = \sum_{i=1}^3 A_i \cdot e^{-(\lambda_i - \lambda)^2 / D_i^2} \quad (1)$$

worin $\lambda_1 = \lambda_{UV\text{-Max.}}$, $\lambda_2 = \lambda_1 + V$, $\lambda_3 = \lambda_1 + 70$, $D_1 = D_2$, $D_3 = D_1 + 10$ und $A_1 = 1,00$.

Wir haben nun zunächst entsprechend diesen Modellvorstellungen unter Variation der vier erwähnten Parameter einen Satz von synthetischen Kurven aufgebaut, um uns über die Eigenschaften derselben ein Bild zu machen. Wenn man *D* und *V* in den aus *UV*- und *ORD*-Messungen plausiblen Grenzen von 30 bis 60 nm und 1—40 nm, A_2 von —1,0 bis +0,4 und A_3 von —0,6 bis +0,3 variiert, so erhält man für die relative

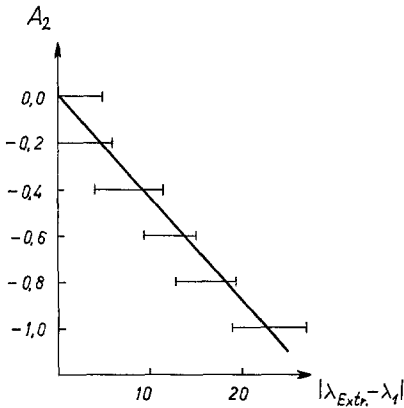


Abb. 1. Abhängigkeit der Verschiebung $|\lambda_{CD-Extr.} - \lambda_1|$ von der Variation von *D*, *V*, A_3 (|---|) und A_2

¹¹ H. Eyring, H. Liu und D. Caldwell, Chem. Rev. 68, 525 (1968).

Lage des Hauptextremums im CD die in Abb. 1 gezeigte Beziehung. Um den Rechenaufwand weiter zu reduzieren, kann man die Variation von A_2 auf $A_2 = -|\lambda_{\text{extr.}} - \lambda_1| \cdot 0,045 \pm 0,30$ einschränken, wodurch gewährleistet bleibt, daß auch der gesamte mögliche Parameterraum überstrichen wird (vgl. die Abb. 1). Aus dieser Untersuchung waren weiters vernünftige Schrittweiten (etwa 5 nm) für die Variation von D und V zu entnehmen, wobei vor allem V nicht sehr variationsempfindlich ist⁷.

Die Kurvenanpassung

Für das Kurvenanpassungsprogramm (in FORTRAN IV) verwendeten wir als Zielfunktion eine mittlere Fehlerquadratsumme (vgl. z. B.^{4, 5}). Die Eingabe der experimentellen Kurve erfolgte in einem Schritttintervall (λ), das der jeweiligen Meßanordnung optimal entspricht (z. B. ist für die meisten Zwecke 5 nm ausreichend). Innerhalb dieser Schrittweite wird in Abständen von 1 nm linear interpoliert, was bei den eher breit verlaufenden CD -Kurven in diesem Gebiet gerechtfertigt erscheint. Ebenso wurde auf die Angabe von Gewichten, wie sie *Blout* verwendet⁵, verzichtet, da die Meßgenauigkeit im Bereich zwischen 350 und 600 nm kaum variiert. Die Berechnung der Rotationsstärken der durch die Anpassung erhaltenen Einzelkurven erfolgte durch numerische Integration der Beziehung

$$R = 0,23 \cdot \int_{300}^{600} \frac{\Delta \epsilon}{\lambda} d\lambda \cdot 10^{-38} \text{ [erg} \cdot \text{cm}^3\text{]}. \quad (2)^{4, 11, 12}$$

Für die Anpassung wird zunächst ein „grobmaschiges Netz“ von A_2 und A_3 für jede einzelne Kombination von D und V aufgebaut. Das Minimum der Zielfunktion in diesem Netz wird in die Knoten des „ D — V -Netzes“ eingespeichert, und schließlich in diesem das Minimum für die Zielfunktion ermittelt. Mit diesem D — V -Wertepaar und den dazugehörigen A_2 - und A_3 -Parametern wird nun eine „engmaschige“ Variation von A_2 und A_3 ausgeführt, welche dann die endgültig angenäherten Parameter A_2 und A_3 liefert. Die Parameter A_i werden bei der Rechnung in normalisierter Form gehandhabt und erst bei der Berechnung der Zielfunktion bzw. der Rotationsstärken auf den $\Delta \epsilon$ -Wert des aktuellen Extremums bezogen.

Die einzelnen Verfahrensschritte sollen nun, wie eingangs erwähnt, zunächst an einer synthetisch konstruierten CD -Kurve geprüft werden: Als Parameter wurden $D = 45$ und $V = 10$ nm, $A_2 = -0,25$, $A_3 = -0,20$ und $\lambda_1 = 440$ nm gewählt.

¹² Vgl. z. B. *P. Crabbé*, Opt. Rotat. Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chem., Holden Day, New York 1965, p. 341.

Die Abb. 2 zeigt die Werte der Zielfunktion für die zunächst willkürlich ausgewählten Parameter $V = 5$ und $D = 30$ nm bei der Variation von A_2 und A_3 . Es zeigt sich deutlich der flache und uncharakteristische Ver-

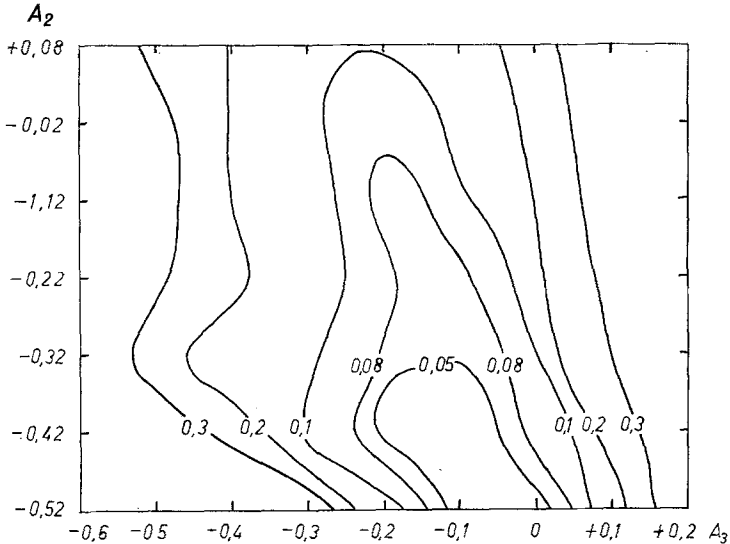


Abb. 2. Niveaus der Zielfunktion für $V = 5$ und $D = 35$ nm bei Variation von A_2 und A_3

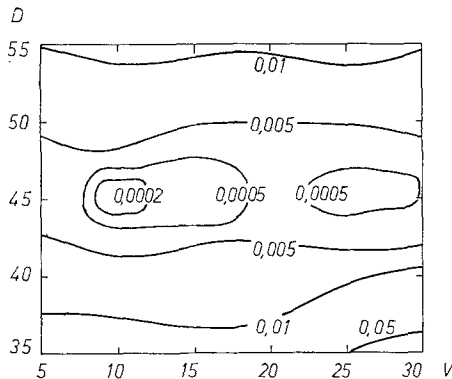


Abb. 3. Niveaus der Zielfunktion für das Netz von D und V

lauf der Zielfunktion, der (s. Abb. 4) beim Minimum der Zielfunktion im „ D — V -Netz“ (s. Abb. 3) (u. zw. im Punkt $V = 10$ und $D = 45$ nm) stark ausgeprägt ist und ein gut ausgebildetes Minimum aufweist. Dieses kann dann im folgenden Schritt durch die Auswertung des „engmaschigen“ Netzes lokalisiert werden: $A_2 = -0,25$ und $A_3 = -0,19$. Wie aus Abb. 3

gut zu erkennen ist, könnte durch ein nicht lineares Iterationsverfahren (etwa nach einer Gradienten-Methode¹³) leicht eine Konvergenz im Nebenminimum eintreten, was den Vorteil einer „Netzmethode“ gut veranschaulicht. Außerdem fällt auch die relative Unempfindlichkeit der Variation von V (vor allem solange $V < D$) gegenüber dem stark ausgeprägten Minimum von D auf, wie sie auch bei⁷ demonstriert wurde. Das Ergeb-

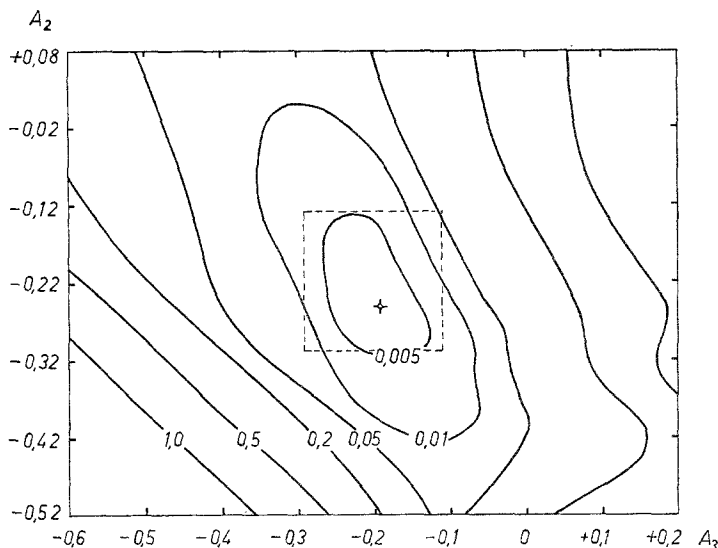


Abb. 4. Niveaus der Zielfunktion im Optimum des D — V -Netzes: $V = 10$ und $D = 45$ bei der Variation von A_2 und A_3 ; das „engmaschige Netz“ ist umrandet

nis der Kurvenanpassung liefert die Parameter in guter Übereinstimmung mit den Ausgangsdaten. Wenn man das Ergebnis dieser Auswertung nun auf mittlere Experimentalwerte ($\Delta \epsilon_{\text{Max.}} \sim 2$) umrechnet, so erhält man für den Vergleich von „experimenteller“ und angepaßter Kurve einen mittleren Fehler ($\pm 0,002 \Delta \epsilon$ -Einheiten), der weit unter der für diesen $\Delta \epsilon$ -Bereich erzielbaren Meßgenauigkeit ($\pm 0,02$) liegt.

Ein Beispiel: (+)- α -Methyl-ferrocencarbonsäure (1)

Um die Leistungsfähigkeit der oben beschriebenen Kurvenanpassung auch an experimentellem Material zu testen, haben wir den CD von (+)- α -Methyl-ferrocencarbonsäure (1)¹⁴ gemessen (*Jouan-Dichrograph*,

¹³ E. Stiefel, Einf. in die numerische Mathematik, Teubner, Stuttgart 1965, p. 84.

¹⁴ H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).

Mod. B, 2 cm Schichtdicke, $c = 0,05\%$ in Äthanol) und analysiert. Hierbei wurden die folgenden Parameter erhalten:

$$D = 40 \text{ nm}, V = 30 \text{ nm}, A_1 = 1,00, A_2 = -0,51, A_3 = -0,13.$$

Aus diesen Daten und der aktuellen Kurve folgen die Rotationsstärken zu $+2,11 \cdot 10^{-40}$ (439 nm), $-1,02 \cdot 10^{-40}$ (479 nm) und $0,30 \cdot 10^{-40}$ (510 nm) [erg · cm³]. In der Abb. 5 ist die experimentelle zusammen mit der aus den

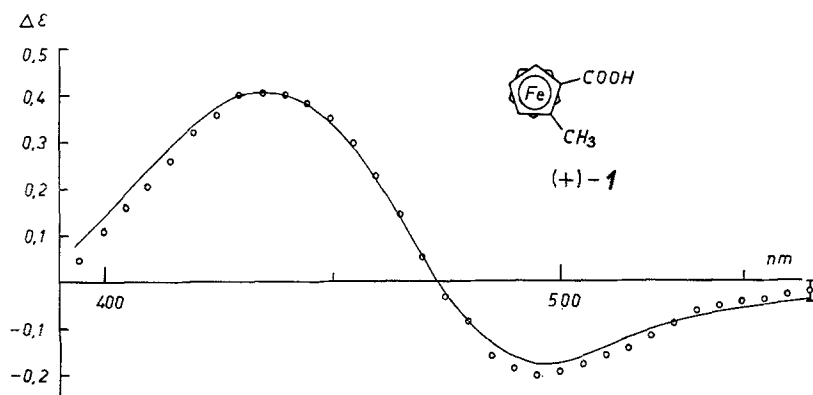


Abb. 5. Experimenteller (O) und angepaßter (—) CD von 1

Anpassungsparametern berechneten Kurve gezeigt. Weiters sieht man, daß die Beziehung

$$|\lambda_{\text{Extr. 1}} - \lambda_{\text{Extr. 2}}| \approx D \cdot \sqrt{2},$$

die bei Überlagerung von zwei *Gauss*-Kurven angenähert gilt⁷, gut erfüllt ist (berechnet 57 nm, gem. 60 nm), was die Berechtigung unseres Vorgehens rechtfertigt.

Aus diesen Untersuchungen zeigt sich die prinzipiell gute Anwendbarkeit der beschriebenen Methode der Kurvenanpassung von *CD*-Kurven optisch aktiver Ferrocenderivate im Bereich der „Ferrocenbande“. Die Anwendung auf das Problem der Struktur dieser Bande soll in der folgenden Mitteilung (S. 1507ff.) behandelt werden.

Dem österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sind wir für die Bereitstellung der Mittel zum Ankauf des *Jouan*-Dichrographen (Mod. B) zu größtem Dank verpflichtet. Für die großzügige Möglichkeit zur Benützung der Rechanlage IBM/360-44 am Institut für Statistik der Universität Wien danken wir dessen Vorstand, Herrn Prof. Dr. S. Sagoroff. Unser Dank gilt aber vor allem Herrn Prof. Dr. K. Schlögl für die Förderung und sein Interesse an dieser Untersuchung.