

Stereochemie von Metallocenen, 26. Mitt.¹

Analyse des Circular dichroismus der „Ferrocenbande“ optisch aktiver Ferrocenderivate

(47. Mitt. über Ferrocenderivate)

Von

H. Falk und O. Hofer

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 5. Mai 1969)

Die Analyse des Circular dichroismus der „Ferrocenbande“ optisch aktiver Ferrocenderivate zeigt, daß dieser Übergang in zwei Komponenten aufgespalten ist. Durch die Messung der Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit dieser Komponenten konnte nachgewiesen werden, daß diese Aufspaltung nicht von Konformations- oder Solvatationsgleichgewichten herrührt, sondern elektronische Ursachen hat.

Analysis of the Circular Dichroism of the "Ferrocene band" of Optically Active Ferrocene Derivatives

The analysis of the circular dichroism of the "ferrocene band" of optically active ferrocene derivatives shows that this transition is split into two components. By measurement of temperature and solvent dependence of these components it was established that this splitting is due to electronic origins and not caused by conformational or solvation equilibria.

Einleitung

In der voranstehenden Mitt.¹ wurde eine Methode beschrieben, die es gestattet, eine experimentelle Circular dichroismus(CD)-Kurve im Bereich der „Ferrocenbande“ (zwischen 350 und 600 nm) in drei Kom-

¹ 25. Mitt. (zugl. 46. Mitt. über Ferrocenderivate): *H. Falk und O. Hofer*, *Mh. Chem.* **100**, 1499 (1969).

ponenten aufzulösen. Wie an einem Beispiel gezeigt wurde, gibt es Verbindungen, die offensichtlich an der Stelle der „Ferrocenbande“ eine Aufspaltung in ein System von zwei Banden aufweisen. Solche Komponenten des *CD* innerhalb „einer“ *UV*-Bande (bzw. relative Verschiebungen von *CD*- und Absorptionsextremum gegeneinander) können prinzipiell aus dem Vorliegen von mehreren Konformations- oder Solvatationszuständen mit *Cottoneffekten* verschiedenen Vorzeichens² oder einer elektronisch bedingten Aufspaltung der Bande³ (Entartungsaufhebungen, Änderungen in der „inneren Termfolge“ durch die Substitution des Grundkörpers) herrühren.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Ursache für diese Aufspaltung unter Anwendung des früher beschriebenen Kurvenanpassungs-(„curve-fit“)Verfahrens¹.

Methodik, Ergebnisse

Für eine experimentelle Klärung bzw. Unterscheidung zwischen den Ursachen für das Auftreten von Komponenten im *CD* von optisch aktiven Ferrocenderivaten ist es zunächst nötig, zu überlegen, in welcher Weise diese drei Effekte unterschieden werden können. Wie aus der Auswertung der Gesamtamplitude des *Cottoneffektes* der optischen Rotationsdispersion von geeigneten Ferrocenderivaten hervorging, ist diese sowohl den Änderungen in der Konformationsbesetzung bestimmter Gruppen (wie z. B. $-\text{C}=\text{O}$ oder $-\text{C}=\text{CH}_2$)⁴ als auch Solvatationseinflüssen⁵ proportional. Aus der Temperaturabhängigkeit der Amplitude konnte so auf das Konformationsgleichgewicht dieser Gruppen geschlossen werden. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen waren in Übereinstimmung mit jenen aus Dipolmomentmessungen.

Es war deshalb naheliegend, die erwähnten Ergebnisse für eine Aufklärung der Struktur der *CD*-Bande von optisch aktiven Ferrocenen im Bereich der längstwelligen Absorption einzusetzen. Wenn die Aufspaltung der „Ferrocenbande“ aus Konformations- oder Solvatationseffekten resultiert, muß die Zunahme *einer* Solvatations- oder Konformationspezies (Komponente) immer auf Kosten der *anderen* gehen; d. h., das *Zunehmen* der *einen* Komponente bei einer Änderung der Temperatur muß dann von einem *Abnehmen* der *anderen* Komponente begleitet sein. Ist aber ein solches Verhalten der Komponenten nicht zu beobachten

² K. M. Wellman, P. H. A. Laur, W. S. Briggs, A. Moscowitz und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 66 (1965).

³ Z. B.: H. Eyring, H. Liu und D. Caldwell, Chem. Rev. **68**, 525 (1968).

⁴ H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967).

⁵ H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **99**, 279 (1968).

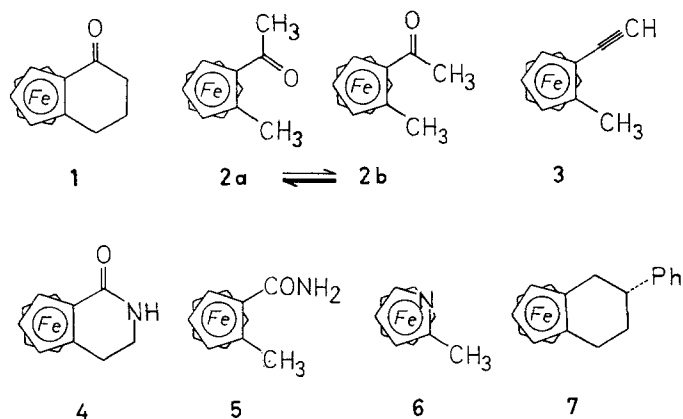
Tabelle 1. Rotationsstärken (R^T) der Komponenten des CD von **1**, **2** und **3** in Abhängigkeit von der Temperatur (Lösungsmittel: Äthanol)

Verbindung	T ($^{\circ}K$)	$R^T \cdot 10^{40}$ [$\text{erg} \cdot \text{cm}^3$] (nm)			K_I	K_{II}	V	D^*
		Bande I	II	III				
1 in Cyclohexan	291,7	9,69 (465)	1,05 (495)	— 1,9 (530)	— $5 \cdot 10^{-4}$	— $2 \cdot 10^{-3}$	30	40
	179,2	9,75	1,29	— 2,2				
	291,7	7,94 (450)	0,71 (480)	— 1,1 (520)				
2	293,2	— 18,6 (458)	14,3 (433)	6,0 (530)	$1 \cdot 10^{-1}$	— $9 \cdot 10^{-2}$	25	50
	203,2	— 27,3	22,1	7,6				
3	290,2	1,65 (440)	— 1,39 (470)	— 0,7 (520)	$3 \cdot 10^{-3}$	— $4 \cdot 10^{-3}$	30	35
	188,7	1,33	— 1,00	— 0,4				

* V und D bedeuten die Relativverschiebung der Komponenten I und II und deren Bandenbreite (nm).

(wird z. B. bei Änderung der Temperatur sowohl die eine als auch die andere Komponente größer), dann liegt mit großer Wahrscheinlichkeit eine elektronisch bedingte Aufspaltung vor.

Wir haben deshalb von den in der Formelübersicht gezeigten Verbindungen den *CD* im Bereich von 350—600 nm gemessen und auch eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des *CD* von **1**, **2** und **3** abgeschlossen. Das so erhaltene Material wurde mit Hilfe der früher beschriebenen Kurvenanpassung¹ ausgewertet. Da die Abweichungen der



Parameter von einer linearen Temperaturabhängigkeit experimentell nicht signifikant sind, haben wir für diese eine Linearregression ($R^T = R^\circ + K \cdot T$) durchgeführt. Die dabei erhaltenen Daten sind in der Tab. 1 enthalten.

Tabelle 2. R^{293} der Komponenten des *CD* der Verbindungen **4**—**7** (Äthanol)

Verbindung	$R^{293} \cdot 10^{40}$ [erg · cm ³] (nm)				V	D
	Bande I	II	III	IV		
4	3,59 (445)	— 4,52 (465)	— 0,27 (515)		20	40
5	1,33 (440)	— 0,40 (460)	— 0,13 (510)		20	35
6	0,69 (450)	— 0,33 (480)	— 0,31 (520)		30	40
7	0,91 (450)	— 1,10 (470)	— 0,16 (520)		20	40

In der Tab. 2 sind die Ergebnisse der Kurvenanpassung für einige repräsentative Verbindungen angeführt.

Zur Abschätzung thermodynamischer Größen aus den Daten der Temperaturabhängigkeit bedienen wir uns des *Wood—Fickett—Kirk*-

wood-Verfahrens (*WFK*)^{6, 7}. Das Vierparametersystem (ΔS , ΔH und die Rotationsstärken R_a und R_b der im Gleichgewicht befindlichen Species **a** und **b**) wurde für den Fall des Konformationsgleichgewichtes von **2** für eine Abschätzung der Gleichgewichtslage aus modellmäßigen Vorstellungen auf drei Variationsparameter eingeschränkt (vgl. hierzu^{7, 8}):

Wie der Literatur zu entnehmen ist^{8, 9}, ist ΔS für das Gleichgewicht zwischen Konformeren (wegen der identischen Masse von Konformeren wird die Translationsentropiedifferenz zwischen denselben gleich Null) aus den Entropiedifferenzen der Rotation und der Schwingung zusammengesetzt. Da bei den in Betracht kommenden Temperaturen praktisch nur die Grundschwingung angeregt ist, und diese für Konformere nicht wesentlich unterschieden sein sollte, wird $\Delta S_{\text{vib.}} \approx 0$ gesetzt. Die Entropiedifferenz der Rotation läßt sich berechnen aus:

$$\Delta S = 0,5 \cdot R \cdot \ln (A_a \cdot B_a \cdot C_a / A_b \cdot B_b \cdot C_b),^{8, 9}$$

worin A , B und C die Hauptträgheitsmomente der Konformeren sind. Damit erhält man einen Ausdruck für die Entropiedifferenz des Konformerengleichgewichtes. Die Berechnung dieser Differenz bzw. der Hauptträgheitsmomente der Konformeren erfolgte mit Hilfe eines Rechenprogramms (FORTRAN IV), mit dem das Molekül aus einem allgemeinen kartesischen Koordinatensystem in das Hauptachsensystem transformiert wird. Für das Gleichgewicht **2a** \rightleftharpoons **2b** wurde auf diese Weise ein ΔS von $-0,12 \pm 0,1$ *Clausius* erhalten.

Die Tab. 3 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen mit Hilfe des *WFK*-Programms „FIBO“⁷.

Tabelle 3. Thermodynamische Analyse der Komponenten von **1**, **2** und **3** (um 20°C)

Verbindung	Bande	ΔH (cal/Mol)	ΔS (<i>Cl</i>)	ΔG (cal/Mol)	R_a $\cdot 10^{40}$ [erg · cm ³]	R_b	% a im Gleichgew.
1	I	2290	+ 8,2	— 150	+ 9,77	+ 9,36	46
2	I	1150	0	1150	— 34	+ 95	87
	II	1160	0	1160	+ 28	— 88	88
3	I	1780	+ 5,3	198	+ 1,2	+ 2,3	60

Diskussion

Wie aus den Daten der Tab. 1 hervorgeht, werden die Rotationsstärken der Komponenten I und II der Verbindungen **1** und **2** bzw. **3** ihrem

⁶ W. W. Wood, W. Fickett und J. G. Kirkwood, *J. Chem. Physics* **20**, 561 (1952).

⁷ H. Joshua, R. Gans und K. Mislou, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4884 (1968).

⁸ G. Govil und H. J. Bernstein, *J. Chem. Physics* **47**, 2818 (1967).

⁹ S. Glasstone, *Textbook of Physical Chem.*, McMillan, 1960, p. 872.

Absolutbeträge nach größer bzw. kleiner. Ebenso verhalten sich die Rotationsstärken der Banden I und II, wenn man, wie das für **1** gezeigt wird, von Äthanol zu Cyclohexan übergeht. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, daß diese beiden Komponenten aus einem Konformations- oder Solvatationsgleichgewicht resultieren. Weiters sieht man, daß im Falle der Verbindung **2** die Anstiege der Regressionsgeraden (K_I bzw. K_{II}) gegenüber denen von **1** und **3** wesentlich erhöht sind; dies legt den Schluß nahe, daß sich das Konformationsgleichgewicht der Acetylgruppe in jeder der beiden Komponenten manifestiert. Diese Befunde zeigen, daß die „Ferrocenbande“ auf Grund eines elektronischen Effektes (s. S. 1508) aufgespalten ist. (Inwieweit nun die Komponente III im Sinne eines *Singlett—Triplet*-Überganges — vgl.¹ — physikalisch relevant ist, kann derzeit noch nicht sicher angegeben werden.)

Die thermodynamisch orientierte Analyse der Temperaturabhängigkeit (vgl. Tab. 3) zeigt dies noch deutlicher: Die Daten für die Komponenten I und II liefern praktisch die gleichen thermodynamischen Größen für das Gleichgewicht $2a \rightleftharpoons 2b$. Diese liegen ferner in derselben Größenordnung, wie sie früher aus der Interpretation der Temperaturabhängigkeit⁴ der Amplitude der optischen Rotationsdispersion und aus einer Auswertung des Dipolmomentes¹⁰ erhalten wurden: **2a** überwiegt im Gleichgewicht zu etwa 82%; Tab. 3 zeigt etwa 87%. Die Diskrepanz zwischen diesen beiden Werten dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, daß die Rotationsstärken aus der vorliegenden Analyse weder für die Temperaturabhängigkeit des *Lorentz*-Faktors noch für die Temperaturabhängigkeit der zusätzlichen Solvatationsgleichgewichte korrigiert sind. Letztere Faktoren zeigen sich bei den Verbindungen **1** und **3**, bei denen die Rotationsstärken der Komponenten in gewissem Maße temperaturabhängig sind, obwohl diese Verbindungen ja über kein Konformationsgleichgewicht verfügen⁴. Eine Analyse der Daten von **1**, **2** und **3** mit Hilfe des „FIBO“-Programms ($\Delta S = 0$, für Verbindung **2**) zeigt in augenfälliger Weise den Unterschied in der Ursache für die Temperaturabhängigkeit der Komponenten von **1** und **3** gegenüber **2**: nur für die Verbindung **2** werden sowohl für die Rotationsstärken der Komponenten I und II und den Species **a** und **b** als auch für die thermodynamischen Parameter physikalisch sinnvolle Größen erhalten. Das Verhalten der analogen Größen für **1** und **3** könnte man formal als ein Solvatationsgleichgewicht zwischen „zwei“ Solvatspecies **a** und **b** deuten (insoweit man sie eben als physikalisch sinnvolle Größen betrachtet^{7, 8}).

Wie aus der Tab. 2 ersichtlich ist, kann man die Aufspaltung des *CD* der „Ferrocenbande“ bei einer Anzahl von verschiedenartigen optisch aktiven Ferrocenderivaten zwanglos vornehmen. Hieraus folgt, daß der

¹⁰ H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. 98, 2290 (1967).

CD der „Ferrocenbande“ von chiralen Ferrocenderivaten durch eine Überlagerung von zwei Komponenten elektronischen Ursprungs zustande kommt. Zu diesen beiden kommt in manchen Fällen — in einer Größenordnung (vgl. die Verbindungen 2, 4, 6), die kaum auf eine nicht-adäquate Beschreibbarkeit dieses Überganges durch unser Modell zurückzuführen ist — eine dritte, stärker langwellig verschobene Komponente hinzu. Einflüsse aus Solvatations- oder Konformationsgleichgewichten werden von den Komponenten gleichsinnig wiedergegeben. Diese Aussagen sollten nun ein tieferes Verständnis der „Ferrocenbande“ von substituierten Ferrocenderivaten ermöglichen.

Aus dem Studium der magnetooptischen Aktivität (*MCD*) der „Ferrocenbande“ von Ferrocen und einigen seiner Derivate¹¹ war gefolgert worden, daß eine im Termschema des betreffenden Überganges beim Ferrocen selbst enthaltene Entartung auch bei Substitution nicht aufgehoben wird. Dem steht nun eine Aufspaltung des *CD* derselben Bande bei den oben untersuchten Substitutionsprodukten gegenüber. Dieser Umstand ist nur erklärbar, wenn man annimmt, daß die beim Ferrocen selbst vorliegende doppelte Entartung der beiden beteiligten Niveaus in eine einfache Entartung übergeht, wobei die Entartung des eher am Fe lokalisierten Niveaus (vornehmlich *d*-Charakter) erhalten bleibt; in dem Niveau, an dem eine stärkere Beteiligung von Cyclopentadienyl-Niveaus vorliegt, wird die beim Ferrocen auftretende Entartung durch die Substitution aufgehoben bzw. die innere Termfolge geändert. Hieraus wird dann die Aufspaltung des *CD* bei einer Entartungserhaltung, wie sie der *MCD* anzeigt, erklärbar.

Ausblick

Für eine Korrelation der *CD*-Komponenten hinsichtlich ihrer Größe und des Vorzeichens mit der absoluten Konfiguration der betreffenden Verbindung ist es nötig, eine weit größere Anzahl von Verbindungen von unterschiedlichem Substitutionstyp zu untersuchen. Dann sollten auch weitere Einblicke in die Ursache von Substituenteneinflüssen auf die optische Aktivität der „Ferrocenbande“ und in die Ursache der optischen Aktivität dieser Verbindungsklasse möglich sein; hierüber soll in folgenden Mitteilungen berichtet werden.

Unser Dank gilt dem österr. Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Bereitstellung der Mittel zum Ankauf des *Jouan*-Dichrographen, Herrn Prof. Dr. S. *Sagoroff* (Institut für Statistik der Universität Wien) für die Möglichkeit zur Durchführung der Berechnungen an der Rechenanlage IBM/360-44, Herrn Prof. Dr. K. *Mislow*

¹¹ H. *Falk*, *Mh. Chem.* **100**, 411 (1969).

(Princeton University) für die freundliche Überlassung eines „FIBO“-outprints, den Herren *A. Weiser* und *H. Radda* für die sorgfältige Anfertigung der Tieftemperaturküvette in der Werkstatt des Hauses und schließlich in besonderem Maße Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* für seine Anregungen und die großzügige Förderung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen **1**¹², **2**¹³, **3**¹³, **4**¹², **5**¹⁴, **6**¹⁵ und **7**¹⁶ sind in der Literatur beschrieben. Für die Aufnahme der *CD*-Kurven wurde ein Roussel-Jouan-Dichrograph, Mod. *B*, verwendet. Als Meßzelle für das Studium der Temperaturabhängigkeit des *CD* diente eine von *G. Snatzke* beschriebene Konstruktion¹⁷ (Schichtlänge 13 mm). Die Korrektur für die Temperaturabhängigkeit der Konzentration (um 0,1%) wurde über den Volumenausdehnungskoeffizienten des Lösungsmittels (Äthanol, p. A. absol., „Merck“) vorgenommen. Auf eine Korrektur mit dem *Lorentz*-Faktor wurde verzichtet (vgl.¹⁷). Die Lagen von *UV*- und *CD*-Extremwerten blieben im verwendeten Temperaturbereich ($T \pm 0,3^\circ$) konstant.

¹² *K. Schlögl, M. Fried* und *H. Falk*, Mh. Chem. **95**, 576 (1964).

¹³ *H. Falk* und *K. Schlögl*, Tetrahedron **22**, 3047 (1966).

¹⁴ *P. Reich-Rohrwig* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **99**, 2175 (1968).

¹⁵ *K. Bauer, H. Falk* und *K. Schlögl*, Ang. Chem. **81**, 150 (1969).

¹⁶ *H. Falk* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **96**, 1065 (1965).

¹⁷ *G. Snatzke, D. Becher* und *J. R. Bull*, Tetrahedron **20**, 2443 (1964).