

Die magnetooptische Aktivität (Magnetischer Circulardichroismus) der „Metalloccenbande“ von Ferrocenderivaten

Von

H. Falk

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. November 1968)

Aus der Dispersion des magnetischen Circulardichroismus (*MCD*) von Ferrocen und einigen seiner Derivate im Bereich der „Ferrocenbande“ (um 440 nm) kann auf die Natur dieses Überganges geschlossen werden: es ist entweder Grund- oder angeregter Zustand entartet. Diese Entartung wird auch durch eine Substitution nicht aufgehoben, was auf die Aufrechterhaltung der hohen Symmetrie des Ferrocens am Ort des Überganges hinweist. Dieses Ergebnis wird den bisherigen spektroskopischen Befunden und den theoretischen Vorstellungen über die erwähnte Bande gegenübergestellt.

Zur Messung des *MCD* wurde ein einfacher Magnetzusatz für den *Roussel—Jouan*-Circulardichrographen entwickelt.

Magneto optic Activity (Magnetic Circular Dichroism) of the "Metalloccene Band" of Ferrocene Derivatives

From the dispersion of the magnetic circular dichroism (*MCD*) of ferrocene and some of its derivatives in the region of the "ferrocene band" (around 440 nm) the nature of this transition can be deduced: either the ground or the excited state is degenerate. This degeneracy is also observed in the case of substituted ferrocenes, indicating the maintenance of a high local symmetry at the site of the transition. This result is compared with the prevailing spectroscopic evidence and the theoretical conceptions on the above mentioned absorption band.

For the measurement of the *MCD* a simple magnetic device attachable to the *Roussel—Jouan* dichrograph was developed.

Die in unserem Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen über die optische Aktivität chiraler Metallocene¹ hatten gewisse Regelmäßigkeiten hinsichtlich der Abhängigkeit der optischen Drehung (N_{AD}) bzw. des Vorzeichens des Cottoneffektes der „Metalloccenbande“ (wie der längstwellige Übergang bei Metallocenen genannt wird) von der Konfiguration erkennen lassen². Da ein tieferes Verständnis der optischen Aktivität einer Absorptionsbande naturgemäß eine Kenntnis der elektronischen Vorgänge bei der betreffenden Anregung voraussetzt³, war es von großem Interesse, einen Einblick in dieses Problem zu gewinnen. Eine Untersuchung über die Art dieser Anregung wurde bisher auf zwei Wegen, nämlich durch spektroskopische Untersuchungen^{4, 5} und quantenchemische Rechenverfahren^{4, 6} unternommen. Die erste Methode liefert Anhaltspunkte über den Bandentyp, mit der letzteren erhält man Termschemata, die sich in der Regel nur schwierig mit allen spektroskopischen Befunden in Einklang bringen lassen.

Wie schon früher diskutiert⁷, ist bei den Metallocenen vor allem die optische Aktivität der längstwelligen Hauptbande von Interesse, und hier ist die des Ferrocens („Ferrocenbande“, um 440 nm) die am besten untersuchte^{1, 4, 5}. Für eine Diskussion der optischen Aktivität sind nun die Fragen wesentlich, ob es sich hierbei um einen einzigen Übergang handelt, ob im Termschema dieser Anregung entartete Zustände eine Rolle spielen und inwieweit diese Entartung durch Substitution beeinflusst wird (Symmetrieeigenschaften). Auf diese Fragen geben aber weder spektroskopische Untersuchungen noch theoretische Rechenverfahren eine sichere Antwort.

Zur experimentellen Lösung dieser Probleme bietet sich als weitere Methode die Messung des *Faraday*-Effektes an. Dieser magnetooptische Effekt hat erst in jüngster Zeit große Bedeutung erlangt, da durch verfeinerte Analysemethoden eine Messung auch geringer Meßgrößen zugänglich geworden ist⁸, und weil erst seit kurzem eine theoretische Interpretation dieses Effektes bei Molekülen möglich wurde⁹. Bei den Unter-

¹ K. Schlögl, in N. L. Allinger und E. L. Eliel (Eds.), Topics in Stereochemistry, Vol. 1, Interscience, New York 1967, p. 39.

² H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London] **22**, 3047 (1966).

³ Vgl. z. B.: S. F. Mason, Quart. Rev. Chem. Soc. **17**, 20 (1963).

⁴ D. R. Scott und R. S. Becker, J. Chem. Physics **35**, 516 (1961).

⁵ A. T. Armstrong, D. G. Carroll, E. Elder und S. P. McGlynn, J. Chem. Physics **46**, 4321 (1967).

⁶ A. T. Armstrong, D. G. Carroll und S. P. McGlynn, J. Chem. Physics **47**, 1104 (1967).

⁷ H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967).

⁸ B. Briat, D. A. Schooley, R. Records, E. Bunnenberg und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6170 (1967).

⁹ A. D. Buckingham und P. J. Stephens, Ann. Rev. Physic. Chem. **17**, 399 (1966).

suchungen dieses Effektes wurden vor allem zwei Ziele verfolgt: Einerseits durch Ansammlung eines möglichst großen Datenmaterials ein strukturell-analytisches Hilfsmittel in die Hand zu bekommen¹⁰, und andererseits Informationen über die Natur individueller Anregungssysteme und damit ein experimentelles Kriterium für die quantenmechanische Behandlung von Termschemata zu erhalten^{9, 11, 12}.

In der vorliegenden Untersuchung wird über die Messung der Dispersion des *MCD* der „Ferrocenbande“ von Ferrocen und Ferrocenderivaten berichtet. Diese Ergebnisse sollen dann in Hinblick auf spektroskopische und theoretische Resultate diskutiert werden.

Methodik

1. Grundlagen

Die Form der Dispersion der magnetooptischen Aktivität hat drei prinzipielle Ursachen⁹ (im Folgenden beschränken wir uns auf die Behandlung des Effektes im *MCD*: die Gründe für eine Bevorzugung desselben gegenüber der magnetooptischen Rotationsdispersion wurden an anderer Stelle diskutiert^{10, 11}):

a) Die Entartung eines Zustandes, der an einem individuellen elektronischen Übergang beteiligt ist, wird durch ein Magnetfeld aufgehoben. Durch die chiralen Eigenschaften von Lichtwelle und Magnetfeld wird dann in einer solchen Absorptionsbande ein Circulardichroismus beobachtbar. Der Effekt bedingt eine charakteristische Frequenzabhängigkeit der Meßgröße in der Form eines horizontalliegenden „S“. Dieser Kurventyp tritt auf, wenn entweder der Grund- oder der angeregte Zustand des betreffenden Überganges entartet ist; der Parameter, der den Effekt beschreibt, wird *A-Term* genannt.

b) Der *B-Term* (er gibt einen Dispersionsverlauf in der Form einer Glockenkurve) resultiert aus der Mischung der Wellenfunktionen des Grund- bzw. angeregten Zustandes mit anderen Wellenfunktionen des Moleküls durch das Magnetfeld.

c) Ist der Grundzustand entartet, so wird nach Anlegen des Feldes durch die verschiedene thermische Energie der beiden neuen Zustände eine verschiedene Besetzung derselben eintreten. Der daraus abgeleitete Effekt (gleicher Frequenzverlauf wie der *B-Term*) heißt *C-Term*.

Die allgemeine Form der Dispersion des *MCD* einer Absorptionsbande ist gegeben durch¹⁰

$$[\theta]_M^v = -21,35 \cdot f_1 \cdot A + f_2 \cdot (B + C/kT),$$

worin f_1 und f_2 Funktionen der Frequenz ν des einfallenden Lichtes, k die Boltzmannkonstante und T die absol. Temperatur bedeuten.

¹⁰ B. Briat, D. A. Schooley, R. Records, E. Bunnenberg und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 7062 (1967).

¹¹ B. Briat, D. A. Schooley, R. Records, C. Djerassi und E. Vogel, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4691 (1968).

¹² P. J. Stephens, P. N. Schatz, A. B. Ritchie und A. J. McCaffery, J. Chem. Physics **48**, 132 (1968).

2. Definition und Bestimmung der Meßgröße

Das Vorzeichen der molaren magnetischen Elliptizität, $[\theta]_M$ ($\text{Grad} \cdot \text{Gauß}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$), entspricht in der vorliegenden Mitteilung der Konvention¹², nach der Lichtstrahl und longitudinales Magnetfeld so zueinander orientiert werden, daß die *Faraday*-Rotation des Wassers *negativ* ist.

Die Messung des *MCD* erfolgte mit einem Dichrographen unter Verwendung eines Permanentmagnetsystems (vgl. Exper. Teil) bei einer Feldstärke von 2830 Gauß.

3. Ableitung der *MCD*-Parameter aus dem *MCD*

Um aus einer gegebenen *MCD*-Kurve die oben diskutierten Parameter abzuleiten, wurden verschiedene Techniken entwickelt. Neben den eher aufwendigen „curve fitting“-Prozeduren¹³ scheint eine Näherungsmethode¹⁰ auf der Basis eines gedämpften Oszillators besonders geeignet. Es ist

$$A/D \sim -1,97 \cdot \Gamma \cdot ([\theta]_M^{\lambda_1} - [\theta]_M^{\lambda_2})/\varepsilon_{\max.} \quad (1)$$

und

$$(B + C/kT)/D \sim -3,47 \cdot ([\theta]_M^{\lambda_1} + [\theta]_M^{\lambda_2})/\varepsilon_{\max.} \quad (2)$$

für den Fall gegeben, daß man den *S*-förmigen Verlauf des *A*-Terms auf der *MCD*-Bande noch erkennen kann. (Es sind letztlich nur solche Daten signifikant, bei denen man den *A*-Term-Verlauf erkennen kann; dieser kann nämlich auch verdeckt sein. Aus dem rein optischen Fehlen eines solchen sollte nicht auf eine Entartungsaufhebung geschlossen werden⁹.) Hierin bedeuten *D* die Oszillatorstärke, Γ die Halbwertsbreite (cm^{-1}) und $\varepsilon_{\max.}$ den Extinktionskoeffizienten des betreffenden Überganges; λ_1 bezieht sich auf den längerwelligen Extremwert der *MCD*-Kurve. Die Lagen der Extremwerte des *A*-Terms sind gegeben durch⁹

$$\nu_{1,2} = \nu_0 \mp \Gamma \cdot 1/2\sqrt{3}. \quad (3)$$

Aus diesen Beziehungen sind auch die Bestimmungsgenauigkeiten dieser Methode ersichtlich: Im Gegensatz zum *B* + *C*-Term ist der *A*-Term mit der Genauigkeit der *MCD*-Messung zugänglich; der erstgenannte Parameter (Formel 2) ist entscheidend an die Relation zwischen Ablesung und Nulllinie gebunden¹⁰. Ferner ist eine Trennung in *B*- und *C*-Term nur schwierig durchzuführen, und zwar entweder durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des *MCD* oder durch Aufhebung des *C*-Terms durch optisches Pumpen¹⁴. Bei qualitativen Abschätzungen liegt das Hauptaugenmerk eher auf dem *A*-Term, falls ein solcher vorhanden ist.

¹³ a) *R. G. Denning*, *J. Chem. Physics* **45**, 1307 (1966); b) *J. Margerie*, *Physica [Utrecht]* **33**, 238 (1967); c) *P. J. Stephens*, *W. Suetaka* und *P. N. Schatz*, *J. Chem. Physics* **44**, 4592 (1966).

¹⁴ *P. N. Schatz*, *A. J. McCaffery*, *N. Suetaka*, *G. N. Henning*, *A. B. Ritchie* und *P. J. Stephens*, *J. Chem. Physics* **45**, 722 (1966).

Ergebnisse

Die Ergebnisse der *MCD*-Messungen an Ferrocen, einigen charakteristischen Ferrocenderivaten, dem Cymantren* und $K_3Fe(CN)_6$ (vgl. Exper. Teil) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *MCD*-Daten

| Verbindung | λ_{\max} (nm) | ϵ_{\max} | Γ (cm^{-1}) | λ_1 (nm) | λ_2 (nm) | <i>A/D</i> | $(B+C/kT)/D \cdot 10^5$ * |
|--|--------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|------------|---------------------------|
| Ferrocen (<i>Fc</i> -H) | 440 | 95 | 4580 | 480 | 425 | — 0,71 | 27 |
| <i>Fc</i> -CHO | 455 | 454 | 4600 | 500 | 440 | — 1,21 | — 4 |
| <i>Fc</i> -COCH ₃ | 445 | 254 | 4960 | 490 | 425 | — 2,23 | — 3 |
| <i>Fc</i> -CH=CH ₂ | 445 | 225 | 4640 | 480 | 430 | — 0,77 | — 6 |
| 1,2-(α -Oxotetra- methylen)ferrocen | 456 | 345 | 4680 | 490 | 440 | — 1,22 | — 20 |
| <i>Fc</i> -C \equiv CH | 440 | 170 | 4880 | 470 | 420 | — 1,60 | — 1 |
| <i>Fc</i> -C ₆ H ₅ | 445 | 409 | 4640 | 475 | 430 | — 3,64 | — 121 |
| 1,1'-Diacetylferrocen | 455 | 415 | 4680 | 495 | 440 | — 1,23 | — 2 |
| Ferrocen-1,1'-dicar- bonsäuredimethylester | 448 | 260 | 4620 | 485 | 415 | — 1,17 | — 44 |
| Cymantren | 328 | 1070 | 3400 | 340 | 305 | + 0,74 | + 39 (A) |
| $K_3Fe(CN)_6$ | 418 | 1000 | — | 418 | — | — | — 510** (W) |

* Lösungsmittel Benzol; (A) = Äthanol; (W) = Wasser.

** Berechnet nach Gl. (5) in Zit.¹⁰, Lit.-Werte: — $520 \cdot 10^{-5}$,¹⁰ und — $460 \cdot 10^{-5}$,^{13c}.

Um den Dispersionsverlauf des *MCD*, der bei den Ferrocenderivaten weitgehend ähnlich aussieht, zu veranschaulichen, ist in Abb. 1 die *MCD*-Kurve von racemischen 1,2-(α -Oxotetramethylen)-ferrocen zusammen mit der Absorptionsbande und dem *CD* des rechtsdrehenden Antipoden¹ wiedergegeben.

Diskussion

Aus den sorgfältigen Untersuchungen der „Ferrocenbande“ mit Hilfe spektroskopischer Methoden folgt, daß es sich hierbei um *einen* symmetrie-verbottenen Übergang mit hohem *d*—*d*-Anteil handelt^{4, 5}.

Aus den oben angeführten *MCD*-Daten des Ferrocens (*A*-Term) ergibt sich, daß entweder der Grund- oder der angeregte Zustand dieses Überganges entartet sein muß. Da ein *C*-Term aus den Daten nicht explizit zugänglich ist (vgl. S. 414), kann bezüglich der Entartung keine Entscheidung getroffen werden. Nach den Ergebnissen quantenmechani-

* Cymantren = π -Cyclopentadienyl-mangantricarbonyl.

scher Betrachtungen wäre nun zu vermuten^{4, 6, 15}, daß bei Substitution des Ferrocens diese Entartung aufgehoben wird, da ja die hohe Symmetrie des Ferrocens ($D_{\infty h}$ bis D_{5d}) erheblich erniedrigt wird (C_2 , C_s bzw. C_1). Die *MCD*-Ergebnisse zeigen aber eindeutig, daß eine solche Aufhebung der Entartung nicht gegeben ist, weil der *A*-Term bei den oben angeführten Derivaten in der gleichen Größenordnung auftritt wie beim Ferrocen selbst. Man könnte einwenden, daß es sich beim *MCD* der substituierten Verbindungen nicht um einen Effekt mit einem *A*-Term, sondern um zwei Effekte mit *B*-Termen entgegengesetzten Vorzeichens handeln könnte. Dies kann aber auf Grund folgender Befunde ausgeschlossen werden:

Einmal liegen die Extremwerte des beobachteten Effekts gut an *der* Stelle, die aus der Beziehung (3) erhalten wird (so z. B. für $Fc-CH=CH_2$, λ_1 , ber. = 473, gef. 480 nm; λ_2 , ber. = 434, gef. 430 nm). Sodann läßt sich im *UV*-Spektrum der Verbindungen keine Aufspaltung der Bande (vgl. z. B. die Halbwertsbreiten in Tab. 1) erkennen und schließlich zeigt auch das *CD* einer chiralen, optisch aktiven Verbindung (Abb. 1) lediglich *einen* Effekt an *der* Stelle, an der das *UV*-Maximum liegt.

Daß der *A/D*-Term bei allen untersuchten Ferrocenderivaten (und auch beim Cymentren) dieselbe Größenordnung besitzt, ist ein weiterer Anhaltspunkt für die Gleichartigkeit der Niveaus dieses Übergangs in den einzelnen Vertretern. (Dieser Parameter — und darauf geht der Faktor $1/D$ zurück — ist ja unter bestimmten Voraussetzungen dem Moment des angeregten Zustandes proportional^{13c}.) Eine Interpretation des $(B + C/kT)/D$ -Terms ist ohne weitere Voraussetzungen nicht möglich; eine Mischung der Niveaus mit anderen Termen ist wegen der hohen „Termdichte“ in solchen Verbindungen wahrscheinlich die Ursache für das Auftreten dieses Parameters.

Das Auftreten des *A*-Terms beim Ferrocen und einigen seiner Derivate führt also zu dem Ergebnis, daß *einer* der am Übergang der „Ferrocenbande“ beteiligten Zustände *entartet* ist. Da diese Entartung auch bei Substitution (Konjugationssysteme!) *nicht* aufgehoben wird, bleibt also die „lokale Symmetrie“ dieses Überganges, die er auch im unsubstituierten Grundkörper besitzt, aufrecht. Dieser Übergang ist wohl Störungen unterworfen, die von Konjugations- bzw. Induktions- und elektrostatischen Effekten von Substituenten verursacht werden (d. h., die Bande wird wohl in gewissen Grenzen verschoben, und es ändert sich auch ihre Intensität — vgl. Tab. 1), behält aber seinen ursprünglichen Typ.

¹⁵ M. Rosenblum, Chem. of the Iron-group Metallocenes, I. J. Wiley, 1965.

Analoge Erscheinungen beobachtet man auch bei der längstwelligeren UV-Bande von Benzol und seinen Derivaten¹⁶. Auch hier ändert sich trotz der großen Symmetrierniedrigung durch die Substitution der Bandentyp nicht wesentlich, obwohl die Bande natürlich Verschiebungen und Intensitäts-

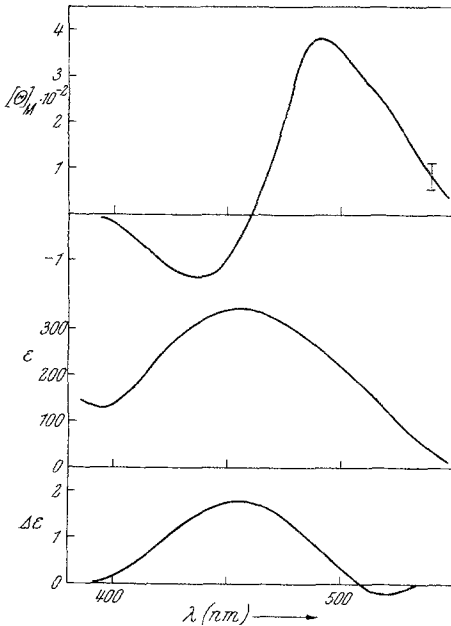


Abb. 1

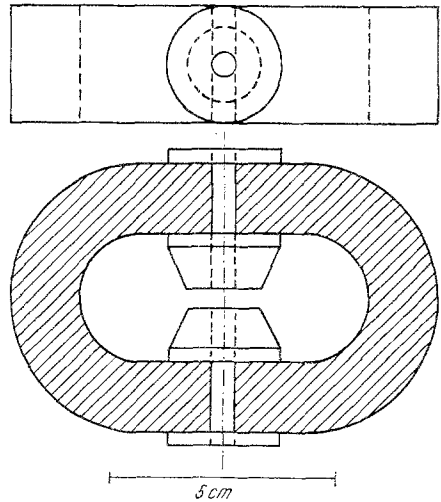


Abb. 2

Abb. 1. MCD, UV und CD von 1,2-(α -Oxotetramethylen)ferrocen in Benzol; I zeigt die Fehlerbreite der Messung des MCD

Abb. 2. Magnetzusatz zum Roussel—Jouan-Dichrographen zur Messung des MCD

änderungen unterworfen ist. Diese „Störungen“ sind um so größer, je größer die Resonanzwechselwirkung der Substituenten mit dem Aromaten sind. Die lokale Symmetrie des Übergangs bleibt jedoch weitgehend erhalten.

Die Forderungen, die nun auf Grund dieser Ergebnisse an theoretische Strukturvorstellungen hinsichtlich des Ferrocens zu stellen sind, beinhalten zwei wesentliche Punkte: 1. muß im Termschema des Modells eine Entartung entweder des angeregten oder des Grundzustandes für die „Ferrocenbande“ gegeben sein; dies ist bei den meisten theoretischen Behandlungen der Fall (vgl. 4, 6, 15). 2. muß dem Umstand Rechnung getragen werden, daß Substitution auch bei möglicher Konjugation keine Änderung

¹⁶ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of UV Spectroscopy, J. Wiley, 1962, p. 247.

der Symmetrieverhältnisse dieser Bande zur Folge hat. (Auf eine solche Erhaltung der lokalen Symmetrie am Metall in „linear gebauten“ Metalloenen wurde erst kürzlich hingewiesen¹⁷.)

Die Auswirkungen dieser Befunde auf die Interpretation der optischen Aktivität dieses Spektralbereichs bei Metalloenen sollen in einer folgenden Mitteilung in größerem Zusammenhang behandelt werden.

Dem österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Bereitstellung der Mittel zum Ankauf des Dichrographen. Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* bin ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. *J. Derkosch* verdanke ich die leihweise Überlassung von Küvetten; Herrn *H. Radda* danke ich für die sorgfältige Anfertigung des Magnetzusatzes in der Werkstatt des Hauses.

Experimenteller Teil

Die in der Tab. 1 angeführten Verbindungen waren Handelsprodukte bzw. wurden nach beschriebenen Methoden^{15, 18} dargestellt und gereinigt. Als Lösungsmittel für die Messungen wurde Benzol (p. A. „Merek“) verwendet. *MCD*- und *UV*-Messungen wurden in 1 mm Quarzküvetten (Heraeus) bei Konzentrationen zwischen 1 und 5% ausgeführt (Raumtemp.). Die *UV*-Spektren wurden auf einem Spektrophotometer (Bausch & Lomb Spectronic 505) vermessen.

Für die Messung des *CD* und *MCD* wurde ein *Roussel—Jouan*-Dichrograph, Modell B, verwendet. Der einfach anzufertigende und preisgünstige Magnetzusatz soll im Folgenden kurz beschrieben werden:

Zwei Permanent-Hufeisenmagnete geeigneter Abmessungen passen genau in die beiden Paare von Ausnehmungen in den beiden Weicheisen-Polschuhen (vgl. Abb. 2). Die Polschuhe sind durchbohrt, in den freien Raum zwischen denselben wird die Küvette eingesetzt. Dieses System ruht in einer Halterung aus Kunststoffplatten, die dem Probengehäuse des Dichrographen angepaßt ist. Es ist durch Stellschrauben justierbar.

Die Eichung des Systems erfolgte über die bekannten *Verdet*-Konstanten von Wasser¹⁹ und Benzol²⁰ mit Hilfe eines Polarimeters (141-Perkin-Elmer). So wurde eine Feldstärke von 2830 Gauß (± 5) gefunden. Zur Kontrolle des Zusatzes wurde der *MCD* des mehrmals vermessenen $K_3Fe(CN)_6$ aufgenommen; hiebei wurde gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Daten erhalten (vgl. Tab. 1). Für die Genauigkeit der Messungen vgl. die Abb. 1.

¹⁷ *H. P. Fritz, H. J. Keller und K. E. Schwarzhaus, J. Organometall. Chem.* **13**, 505 (1968).

¹⁸ *M. Dub, Organomet. Compounds*, Vol. 1, Springer 1966.

¹⁹ *G. Bruhat, J. Physique Radium* **7**, 152 (1934).

²⁰ a) *J. T. Clerc, H. K. Wipf und W. Simon, Helv. Chim. Acta* **50**, 1794 (1967); b) *Handbook of Chem. and Physics, The Chem. Rubber Publ. Corp.* 1965.