

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen

Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

Jahrgang 1954

München 1955

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung

Über die Bindung in den Cyclopentadienylmetallkomplexen

Von Ernst Ruch in München

Vorgelegt von Herrn Günter Scheibe am 8. Oktober 1954

Mit 1 Figur

Die Metalcyclopentadienylverbindungen, deren erster, von Kealy und Pauson¹ und gleichzeitig von Miller, Tebboth und Tremaine² aufgefundener Vertreter, das Dicyclopentadienyleisen, von uns in einer kleinen Notiz³ hinsichtlich seiner Bindungsstruktur theoretisch behandelt wurde, scheinen uns typische Komplexverbindungen zu sein. Es sind von mehreren Autoren^{4, 5 u. 6} Bindungsvorstellungen entwickelt worden, in denen z. T.^{4, 6} im wesentlichen Einfachbindungen vom Metall zu den beiden Ringen angenommen werden. Die seit Erscheinen unserer ersten Abhandlung³ aufgefundenen experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren scheinen uns mit unserer Bindungsvorstellung vom Dicyclopentadienyleisen als Durchdringungskomplex so gut übereinzustimmen, daß wir im folgenden eine etwas näher ins Detail gehende kurze Skizze dieser Vorstellung mit ihrer Anwendung auf die gesamte Klasse der Cyclopentadienylverbindungen versuchen wollen.

Die π -Elektronen der Ringe sind auf Bahnfunktionen in den Ringen verteilbar, die entsprechend ihren Darstellungen der Drehgruppe um die Ringachse mit σ , $\pi^\pm$, $\delta^\pm$ usw. bezeichnet werden. Sehen wir von der Periodizität des Ringgerüstpotentials ab, so lassen sich aus den σ , π^+ und π^- -Orbitals neue Orbitals

¹ T. I. Kealy u. P. L. Pauson, *Nature* (London) **168**, 1039 (1951).

² S. A. Miller, I. A. Tebboth u. I. F. Tremaine, *J. chem. Soc. (London)* **632** (1952).

³ E. Ruch u. E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.* **7b** 676 (1952).

⁴ I. D. Dunitz u. L. E. Orgel, *Nature*, Vol. **171**, 121 (1953).

⁵ H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, Vol. **21**, 156 (1953).

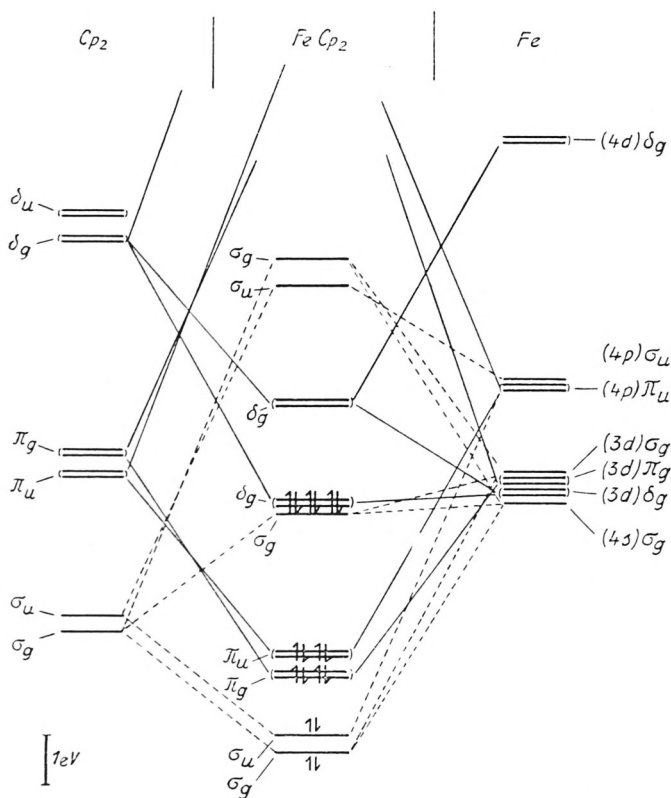
⁶ W. Moffit, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. **76**, 5386 (1954).

linear kombinieren, die reell, von gleicher Gestalt und um Punkte auf der Peripherie des Ringes konzentriert sind, welche den Ringumfang in drei gleiche Teile teilen. Führen wir zwei in diesen Orbitals mit π -Elektronenpaaren besetzte Ringe entlang ihrer gemeinsamen Symmetrieachse an ein dazwischenliegendes metallisches Zentral-Ion heran, so kann man sich anschaulich vorstellen, daß sich ganz ähnliche Bindungsverhältnisse einstellen wie etwa bei der Annäherung von sechs getrennten Liganden eines Komplexes an ein zentrales Metall entlang den Raumdiagonalen eines trigonalen Antiprismas. Das Chromhexacarbonyl beispielsweise kann man sich auf diese Weise entstanden denken. Dieses anschauliche Bild ist der erste theoretische Anlaß für die Annahme des Vorliegens einer Komplexbindung. Beim Aufsuchen der äquivalenten Leerorbitals des Zentralmetalles ist im Falle einer Dicyclopentadienylverbindung darauf zu achten, daß die Orbitals gleichzeitig eine Darstellung der Gruppe D_{5d} induzieren. Man kann zeigen, daß die dadurch hervorgerufene Abweichung von den Oktaederfunktionen sehr gering ist.

Es erscheint zweckmäßig, in einem Energieschema die Einlektronenzustände durch Kombination der Valenzzustände der Ringe und des Eisens zu illustrieren. Um den Vergleich mit den Bindungsvorstellungen anderer Autoren deutlich zu machen, wollen wir uns hier auf ein der Durchdringungskomplexvorstellung entsprechendes molecular orbital-Schema beschränken, in dem die neutralen, im Grundzustand befindlichen Verbindungspartner als Ausgangsmoleküle verwendet werden.

Wie man sieht, sind die der $d^2 s p^3$ -Konfiguration entsprechenden Bahnfunktionen mit Ausnahme des $(3d) \sigma_g$ -Terms die einzigen Orbitals niedriger Energie der äußeren Schalen des Zentralatoms, die mit besetzten Orbitals der Ringe zu bastardisieren imstande sind. Ein Maß der Bastardisierung des $(4s) \sigma_g$ mit dem $(3d) \sigma_g$ -Term ist durch die Forderung maximaler Überlappung mit dem Ring- σ_g -orbital bestimmt. Die Stärke der Aufspaltung läßt sich aus dem Überlappungsintegral zwischen den Orbitals der beiden Ringe und des Zentralatoms gleicher Darstellung abschätzen. Das Absorptionsspektrum vom Dicyclopentadienyleisen und vom Dicyclopentadienylcobalt⁽⁺⁾ion kann nach diesem

Schema verstanden werden. Weiter lassen die drei energetisch nahezu gleichwertigen nicht bindenden molecular orbitals δ_g und σ_g nach der Hundschen Regel die experimentell gefundenen Zahlen an ungepaarten Elektronen in der Reihe der in der Tabelle angeführten Verbindungen zwanglos verstehen.



Das Ineinanderübergehen der Komponentenorbitals in die Orbitals der Verbindungen ist bei einfach entarteten Orbitals durch ausgezogene und bei nicht entarteten Orbitals durch punktierte Linien angedeutet.

Tabelle

Verbindung

 $(\text{Cp}_2\text{Ti})^+$ Cp_2Ti Cp_2V Cp_2Cr Cp_2Mn Cp_2Fe Cp_2Co Cp_2Ni

Anz. ungep.
Elektronen

1 2 3 2 1 0 1 2

Weitere Verbindungen passen sich in dieses Schema ein.

Die Bestimmung der Anzahl der ungepaarten Elektronen beim Cobalt und Nickel zeigt nach der Methode der Parawasserstoffumwandlung⁷ mehr ungepaarte Elektronen als 1 bzw. 2, wie sich nach Messungen mit der magnetischen Waage⁸ ergibt. Das Ergebnis mit der magnetischen Waage läßt sich aus unserem Energieschema ohne weiteres verstehen. Die Abweichungen nach der Parawasserstoffmethode scheinen auf Besonderheiten im magnetischen Verhalten der δ -orbitals hinzuweisen.

Liegen Verbindungen vor, bei denen die Aufspaltung besonders klein ist, so nähern sich die bonding- und antibondingterme an die Grundzustände der Verbindungspartner an, und es ergibt sich eine Elektronenbesetzung, die als charakteristisch für den Ionenkomplex angesehen werden darf. Der reinste Vertreter eines Ionenkomplexes in unserer Verbindungsklasse ist das Dicyclopentadienylmagnesium, das entgegen der von Herrn Wilkinson vertretenen Auffassung⁹ dieselbe Struktur besitzt wie alle anderen Dicyclopentadienylverbindungen.

Die Frage, bei welchen Zentralmetallen gegebene Liganden Ionen- und bei welchen sie Durchdringungskomplexe bilden, und umgekehrt, bei welchen Liganden bei gegebenem Zentralmetall Ionen- und bei welchen Durchdringungskomplexe zustande kommen, scheint uns auf Grund einer Rechnung entschieden werden zu können, in der durch eine Störungsrechnung die Lage der Spaltterme errechnet wird, die sich auf Grund der Einwirkung des Feldes von der Symmetrie der Ligandenanordnung ergibt. Dabei wird das Vorhandensein von stark vorspringenden orbitals der Liganden bei vorgegebenem Zentralatom entscheidend dafür sein, ob durch eine Termüberschneidung ein zunächst energetisch höher gelegener Term des Zentralmetallatoms oder -ions Grundterm wird. Eine solche Überschneidung kann unserer Ansicht nach zum Durchdringungskomplex führen. Rechnungen in dieser Richtung werden von uns zur Zeit angestellt. Metalle, die bei gegebenen Liganden gerade an der Grenze der Überschneidung liegen, können unter besonderen Umständen bei verschiedenen

⁷ G. M. Schwab, E. O. Fischer u. J. Voigtländer, *Naturwiss.* 41, 228 (1954).

⁸ F. Engelmann, *Z. Naturforsch.* 8b 115 (1953).

⁹ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, *Z. Naturforsch.* 9b 417 (1954).

Temperaturen in zwei verschiedenen Modifikationen vorliegen, da sich bei zunehmender Temperatur der mittlere Abstand der Liganden vom Kern und damit ihr Einfluß auf die Termniveaus des zentralen Metalles ändert.

In den Di-cyclopentadienylverbindungen liegt nun eine Klasse von Komplexen vor, die alle gleiche Liganden, aber verschiedene Zentral-Atome besitzen. Das Dicyclopentadienylmangan liegt offenbar gerade an dieser Grenze der Termüberschneidung, und Messungen des Paramagnetismus weisen auf eine Zunahme an ungepaarten Elektronen mit steigender Temperatur hin. Im Bereich von 158–159°C ändert sich das Kristallgitter, die Substanz wird farblos und der Paramagnetismus entspricht etwa fünf ungepaarten Elektronen.¹⁰ Dieser experimentelle Befund kann völlig verstanden werden, wenn man annimmt, daß sich die Verbindung bei tiefen Temperaturen im Zustand eines Durchdringungskomplexes und oberhalb der oben angegebenen Umwandlungstemperatur im Zustand eines Ionenkomplexes befindet.

Die Beschreibung durch äquivalente orbitals des Zentralmetalles von trigonal antiprismatischer Anordnung zeigt anschaulich, daß Resonanzwirkungen zwischen den beiden Ringen nicht vorliegen. Deshalb und da die zu einem Ring gerichteten orbitals des Zentralmetalls eine Darstellung der gesamten Drehgruppe C_∞ um die Molekülachse induzieren, ist zu erwarten, daß Ersetzungen eines Ringes durch Durchdringungskomplexliganden möglich sind, deren räumliche Anordnung mit der Fünfzähligkeit der Achse der Dicyclopentadienylverbindungen inkommensurabel ist. E. O. Fischer^{11,12} hat tatsächlich Monocyclopentadienylverbindungen hergestellt, deren weitere Liganden CO und NO, also typische Durchdringungskomplexliganden sind.

Zusammenfassend betonen wir nochmals den Komplexcharakter der Cyclopentadienylverbindungen und weisen auf die Möglichkeit hin, auf Grund eines theoretischen Studiums ihres Bindungsverhaltens Aufschlüsse zu bekommen über das Zustandekommen von Ionen- und Durchdringungskomplexen.

¹⁰ Nach orientierenden Messungen von H. Leipfinger.

¹¹ E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 9b 503 (1954).

¹² E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 9b 618 (1954).