

NOTIZEN

Zur Frage der Bindung im Dicyclopentadienyl-eisen

Von E. Ruch und E. O. Fischer

Physikalisch-chemisches und Anorganisch-chemisches
Laboratorium der Technischen Hochschule München(Z. Naturforschg. **7b**, 676 [1952]; eingeg. am 13. Nov. 1952)

Das kürzlich von Kealy und Pauson¹ erstmals dargestellte Dicyclopentadienyl-eisen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist seiner Struktur nach ungewöhnlich und gab hinsichtlich seiner Bindungsverhältnisse zu verschiedenen Deutungen Anlaß. Nach der einen handelt es sich um eine chemische Bindung des 0-wertigen Eisens², während nach der anderen ein Durchdringungskomplex mit zweifach positiv geladenem Eisen als Zentralion³ vorliegt. Fest steht, daß die beiden Ringe die Grund- und Deckfläche senkrecht zur Achse eines Rotationsdoppelkegels bilden, in dessen Scheitel als geometrischem Mittelpunkt der Figur das Eisen sitzt. Des weiteren ist bekannt, daß die Verbindung diamagnetisch ist und aus einer Röntgenuntersuchung³ folgt, daß sie ein Symmetriezentrum besitzt. An Hand dieser Daten scheint uns eine theoretische Überlegung eine Entscheidung über den Bindungscharakter geben zu können.

Nimmt man zunächst eine reine, typisch metallorganische Elektronenpaarbindung an, bei der je ein Elektron des Eisens mit je einem Elektron der Ringe sich zu einem bindenden Elektronenpaar vereinigen, dann muß ein Valenzzustand des Eisens zugrunde gelegt werden, bei dem 10 „orbitals“ einfach besetzt sind. Diese orbitals müssen, um mit der Symmetrie des Problems verträglich zu sein, äquivalent, d. h. an Gestalt gleich sein, und sie müssen vom Eisen als dem geometrischen Mittelpunkt eines pentagonalen Antiprismas in dessen Ecken zeigen. Sie repräsentieren q-Valenzen und müssen sich demnach als Linearkombinationen energetisch nahezu gleichwertiger orbitals der M- und N-Schale darstellen lassen. Das Vorliegen einer Bindung nach der obigen Auffassung läßt sich entscheiden durch die Beantwortung der Frage, ob die eben erwähnte Bastardisierung von Atomorbitalen zu äquivalenten orbitals der geforderten Symmetrie vorgenommen werden kann.

Das pentagonale Antiprisma hat unter seinen Deckoperationen die Elemente der Gruppe D_{5h} . Werden diese Operationen auf einen Satz von 10 äquivalenten orbitals der erwähnten räumlichen Lage angewandt, so erkennt man, daß die diesen Operationen korrespondierenden Matrizen mit Ausnahme der Identität alle die Spur 0 haben, wenn man bedenkt, daß bei all diesen Operationen sämtliche orbitals vertauscht werden, also keines in sich selbst übergeht. Andererseits weiß man aus der Darstellungstheorie der Gruppen, daß die Spuren unverändert bleiben, wenn man die Gruppenelemente nicht auf die äquivalenten orbitals, sondern auf eine Linearkombination derselben, also beispielsweise auf die nicht bastardierte orbitals des Eisens anwendet. Unter Berücksichti-

gung des Umstandes, daß dafür höchstens fünf d-orbitals und ansonsten s- und p-orbitals in Frage kommen, läßt sich zeigen, daß die geforderte Eigenschaft der Spuren nicht erfüllbar ist. Daraus ist zu schließen, daß durch Bastardisierung Valenzen in der angegebenen Form nicht erzeugbar sind und die Bindungen auf andere Weise erklärt werden müssen.

Geht man statt von nullwertigem von positiv zweiwertigem Eisen aus, so hat man die Ionisierung als Folge des Aromatisierungsbestrebens der Ringe anzusehen und die zur Frage stehenden Bindungen müssen durch die je 3 Elektronenpaare der beiden Ringe zustande kommen. Bindungen von diesem Typus aber sehen wir als charakteristisch für Durchdringungskomplexe an, deren Zustandekommen im wesentlichen durch die Auffüllung der dem Zentralion zur Edelgaskonfiguration fehlenden orbitals mittels gepaarter Elektronen der Liganden zu verstehen ist. Wenn man zunächst in einem solchen nochmals 0-wertiges Eisen zugrunde legt und alle orbitals der Kryptonkonfiguration entweder zweifach oder gar nicht besetzt, so bleiben 5 leere orbitals über, die im vorliegenden Fall in bastardierte, äquivalente orbitals mit der Symmetrie einer Doppelpyramide oder eines ebenen Fünfecks überführt werden können. Man schließt dies ähnlich wie oben. Die erste Konfiguration kommt hierbei sterisch nicht in Betracht, die zweite wäre vorstellbar, wenn man sich die π -Elektronen der Ringe untereinander so in Wechselwirkung denkt, daß die resultierenden Elektronenpaare wie Stäbchen die beiden Ringe zu einem Käfig verbinden, in dessen Mittelpunkt das Eisen sitzt. Wegen der Existenz des Symmetriezentrums ist diese Form der Bindung jedoch auszuschließen. Es bleibt somit noch die Vorstellung als Durchdringungskomplex mit zweifach positiv geladenem Eisen. Es liegen in diesem Fall 6 leere orbitals vor, die auf Grund einer Bastardisierung nur die Symmetrie eines Oktaeders oder eines trigonalen Antiprismas bzw. eines wegen des Symmetriezentrums von vornherein wieder auszuschließenden Prismas aufweisen können. In jedem Fall füllen die mit 6π -Elektronen besetzten Ringe mit jeweils 3π -Elektronenpaaren die zur Edelgaskonfiguration fehlenden orbitals des Zentralions auf. Aus Gründen der bereits früher durchgeführten theoretischen Analyse anderer Durchdringungskomplexe analoger Elektronenkonfigurationen bietet sich hierbei die d^2sp^3 -Konfiguration mit der Symmetrie eines Oktaeders als die energetisch am meisten begünstigte an. Die relative Lage der Ringkohlenstoffatome zu den Bindungen kann aus diesen allgemeinen Überlegungen nicht geschlossen werden, der Bindungscharakter erscheint uns jedoch damit geklärt.

¹ T. J. Kealy u. P. L. Pauson, Nature [London] **168**, 1039 [1951].

² G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2115, 3458 [1952].

³ E. O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforschg. **7b**, 377 [1952].