

## KOORDINATIVE KOMPLEXE DES ANTIBASEN–BASEN-SYSTEMS

### URANTETRACHLORID UND TRICYCLOPENTADIENYL- URAN(IV)-CHLORID

B. KANELLAKOPOULOS, C. ADERHOLD und E. DORNBERGER

*Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heisse Chemie (Deutschland)*

(Eingegangen den 2 juli 1973)

#### Summary

Novel coordination compounds of uranium tetrachloride with tricyclopentadienyluranium(IV) chloride of the compositions  $[(C_5H_5)_3U]_2UCl_6 \cdot 2DME$ ,  $[(C_5H_5)_3U]_2UCl_6$  and  $[(C_5H_5)_3U]UCl_5$  have been synthesized by the following reactions in dimethoxyethane: (a)  $UCl_4 + 2TiC_5H_5$ , (b)  $UCl_4 + U(C_5H_5)_4$  and (c)  $UCl_4 + 2(C_5H_5)_3UCl$ .

The solvent-free compounds have been prepared in benzene in a similar manner. The physical and chemical properties of these compounds are reported.

#### Zusammenfassung

Neuartige Koordinationsverbindungen zwischen Urantetrachlorid und Tricyclopentadienyluran(IV)-chlorid, mit der Zusammensetzung  $[(C_5H_5)_3U]_2UCl_6 \cdot 2DMA$  bzw.  $[(C_5H_5)_3U]_2UCl_6$  und  $[(C_5H_5)_3U]UCl_5$  konnten durch folgende Reaktionen in Dimethoxyäthan synthetisiert werden: (a)  $UCl_4 + 2TiC_5H_5$ , (b)  $UCl_4 + U(C_5H_5)_4$  und (c)  $UCl_4 + 2(C_5H_5)_3UCl$ .

Die lösungsmittelfreien Komplexe wurden durch entsprechende Umsetzungen in Benzol erhalten. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Komplexe werden berichtet.

#### Einführung

Zahlreiche Versuche unseres Laboratoriums die organischen Liganden des Tetracyclopentadienyluran(IV) stufenweise durch Halogenidionen zu ersetzen, führten jeweils nur zu den definierten  $Cp_3UX$  Verbindungen ( $Cp = C_5H_5$ ;  $X = F, Cl, Br, J$ ) [1,2]. Dagegen berichteten Zanella et al. [3] über die Darstellung von Dicyclopentadienyluran(IV)-chlorid,  $Cp_2UCl_2$ , das sie durch Um-

setzung von stöchiometrischen Mengen Urantetrachlorid und Cyclopentadienylthallium in Dimethoxyäthan (DMA) erhielten. Die gleiche Autorengruppe beschrieb in einer neuen Mitteilung [4] auch die Präparation des Adduktes  $\text{CpUCl}_3 \cdot \text{DMA}$  mit dem erwähnten Reaktionstyp.

Eigene Ansätze dieser Reaktion nach der in Ref. 3 angegebenen Darstellungsmethode lieferten ein Produkt, dessen Zusammensetzung zwar formal der dreifachen Moleküleinheit " $\text{CpUCl}_2$ " entspricht, mit zwei zusätzlichen, koordinativ gebundenen Lösungsmittelmolekülen  $(\text{Cp}_2\text{UCl}_2)_3 \cdot 2\text{DMA}$ , das jedoch aufgrund seiner hier aufgeführten Eigenschaften als Koordinationsverbindung zwischen der Antibase  $\text{UCl}_4$  und der Base  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  aufzufassen ist:  $(\text{Cp}_3\text{U})_2\text{UCl}_6 \cdot 2\text{DMA}$ .

Weiterhin gelang es diesen Komplex lösungsmittelfrei zu erhalten sowie die 1/1 Verbindung  $(\text{Cp}_3\text{U})\text{UCl}_5$  aus  $\text{UCl}_4$  und  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  zu synthetisieren.

### Experimentelles

Für die Herstellung der Ausgangsverbindungen  $\text{UCl}_4$  und  $\text{TlCp}$  wandten wir die üblichen Methoden an [5,6], während für  $\text{UCp}_4$  und  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  die in unserem Laboratorium entwickelten Verfahren eingesetzt wurden [2,7,8]. Das eingesetzte Lösungsmittel DMA war durch mehrstündiges Kochen am Rückfluss über metallischem Kalium gereinigt. Sämtliche Operationen wurden unter Argon nach der Schlenk-Rohr-Technik durchgeführt.

### Darstellung der Verbindungen

1.  $(\text{Cp}_3\text{U})\text{UCl}_6 \cdot 2\text{DMA}$ . (a) Nach Ref. 3 werden 5.639 g  $\text{UCl}_4$  (14.84 mMol) und 8.000 g  $\text{TlCp}$  (29.69 mMol) in 150 ml DMA zusammengebracht und drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelgrüne Lösung wird vom  $\text{TlCl}$  abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Den trockenen Rückstand konnten wir im Gegensatz zur Ref. 3 quantitativ mit DMA extrahieren und ohne weiteres aus dem gleichen Lösungsmittel beliebig oft rekristallisieren; dabei bleibt stets die Zusammensetzung des Rohproduktes erhalten, die der Verbindung  $(\text{Cp}_3\text{U})_2\text{UCl}_6 \cdot 2\text{DMA}$  entspricht. (Analyse: Gef.: C, 30.45; H, 3.48; Cl, 14.10; U, 48.10.  $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_6\text{O}_4\text{U}_3$  ber.: C, 30.47; H, 3.37; Cl, 14.20; U, 47.68; O, 4.27%.)

Das gleiche Produkt konnte auch auf folgende Weise erhalten werden: (b) Eine Mischung von 1.2203 g  $\text{UCl}_4$  (2.45 mMol) und 0.9308 g  $\text{UCp}_4$  (2.45 mMol) in 100 ml DMA wurde mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ebenfalls grüne Rückstand mit DMA extrahiert (Analyse: gef.: U, 47.71; ber.: 47.68%)

(c) Die direkte Umsetzung von 0.7579 g  $\text{UCl}_4$  (1.99 mMol) und 1.8669 g  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  (3.98 mMol) mit dem Molverhältnis 1/2 in DMA bei Raumtemperatur führte gleichermassen zur genannten Komplexverbindung.

### Die lösungsmittelfreien Verbindungen

2.  $(\text{Cp}_3\text{U})_2\text{UCl}_6$ . Man lässt 3.1110 g  $\text{UCl}_4$  (8.18 mMol) und 7.6714 g  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  (16.36 mMol) mehrere Tage in Benzol am Rückfluss kochen. Ohne in

Lösung zu gehen, bildet sich ein feinkristallines khakifarbenes Produkt mit der Zusammensetzung der eingewogenen Ausgangsstoffe. Der im Vakuum vom Benzol befreite Rückstand löst sich in DMA unter Bildung des oben beschriebenen Adduktes auf.

3.  $(Cp_3U)UCl_5$ . Wie unter 2. beschrieben, werden 1.9334 g  $UCl_4$  (5.09 mmol) und 2.3826 g  $Cp_3UCl$  (5.08 mmol) im Molverhältnis 1/1 in 150 ml Benzol zusammengebracht. Nach mehreren Tagen wird ein feinkristalliner karminroter Rückstand gewonnen, der sich ebenfalls in DMA mit grüner Farbe löst.

### Eigenschaften

Sämtliche nach verschiedenen Darstellungsmethoden erhaltenen Produkte mit der Zusammensetzung  $(Cp_3U)_2UCl_6 \cdot 2DMA$  weisen ein Molekulargewicht (osmometrisch in DMA) höher als 1200 auf, ein Ergebnis, das die in Ref. 3 angegebene Zusammensetzung  $Cp_2UCl_2$  ausschliesst.

Lösungsversuche in Tetrahydrofuran (THF) führten zur augenblicklichen Auftrennung des Komplexes in leicht lösliches  $Cp_3UCl$  und weniger lösliches THF- bzw. DMA-kordiniertes  $UCl_4$ . Ebenso erfolgte bei der Sublimation (200 - 220°C;  $10^{-3}$  mm Hg) eine quantitative Abspaltung von flüchtigem

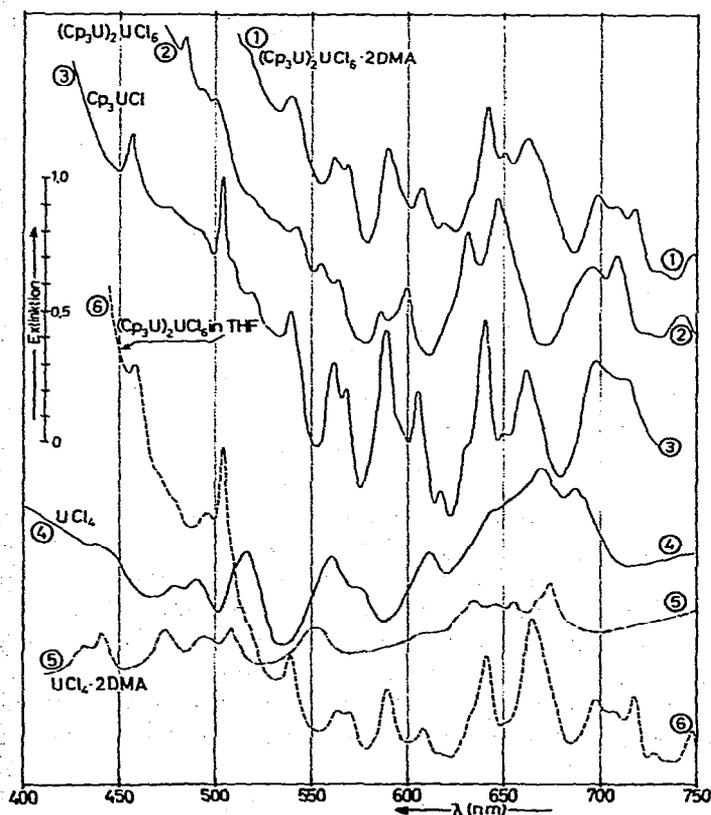


Fig. 1. Absorptionsspektren von  $(Cp_3U)_2UCl_6 \cdot 2DMA$ .

$\text{Cp}_3\text{UCl}$ . Ein analoges Verhalten zeigt das lösungsmittelfreie Produkt  $(\text{Cp}_3\text{U})_2\text{UCl}_6$ .

Die Absorptionsspektren der Abbildung zwischen 400 und 750 nm wurden mit einem Cary-14-Spektrometer aufgenommen. Dabei fertigen wir mit den fein verpulverten polykristallinen Proben Teflonpresslinge an [9]. Das Spektrum Nr. 6 stammt von der zentrifugierten Lösung des  $(\text{Cp}_3\text{U})_2\text{UCl}_6 \cdot 2\text{DMA}$ -Komplexes in THF.

Auffällig in den Spektren 1 und 2 von  $(\text{Cp}_3\text{U})_2\text{UCl}_6 \cdot 2\text{DMA}$  und  $(\text{Cp}_3\text{U})_4\text{UCl}_6$  sind die charakteristischen Absorptionsmaxima des Spektrums 3 von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$ . Diese Tatsache, die ausdrücklich von Zanella et al. [3] erwähnt wird<sup>\*)</sup>, in Verbindung mit der relativ leichten Abspaltung von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  durch THF bzw. Sublimation führen zu dem Schluss, dass die  $\text{Cp}_3\text{UCl}$ -Einheit in den neuen Komplexen erhalten bleibt oder zumindest vorgebildet ist. Damit in Übereinstimmung steht auch die vergleichsweise überraschende Stabilität des metallorganischen  $(\text{Cp}_3\text{U})^+$ -Kations in wässriger Lösung [8], das unter den vorliegenden milden Bedingungen in DMA kaum angegriffen werden dürfte. Andererseits legt die rasche Reaktion von Tetraäthylammoniumchlorid mit dem genannten Komplex in Benzol zu dem definierten  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{UCl}_6$  nahe, dass mindestens die  $\text{UCl}_4$ -Einheit bzw. sogar ein sechsfach chloridkoordiniertes  $\text{U}^{4+}$ -Zentralion vorliegt. Reines  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  liefert innerhalb von 2 Tagen kein derartiges Produkt.

Die tabellierten Werte der magnetischen Mol-suszeptibilität, bestimmt nach der Faraday Methode [10] an fein verpulverten polykristallinen Proben, sind bezüglich der angegebenen diamagnetischen Beiträge korrigiert. Die Tieftemperaturdaten sind zur Charakterisierung von  $\text{U}^{\text{IV}}$ -Verbindungen den Raumtemperaturdaten vorzuziehen, da sich hier aufgrund der "scharfen" Boltzmann-Verteilung der spezifische Ligandenfeldeinfluss auf das Zentralion noch nicht herausmittelt [11].

Die magnetochemischen Untersuchungen schliessen eindeutig eine homogene Mischung von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  und dem bekannten  $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{DMA}$  [12] bzw. reinem  $\text{UCl}_4$  aus; liegen doch die Tieftemperaturwerte 4 bis 6 in der Tabelle 1 bei entsprechender Berücksichtigung des niedrigen Paramagnetismus der  $\text{Cp}_3\text{UCl}$ -Einheit weit über der Summe der genannten Komponenten.

Obwohl von  $\text{UCl}_4$  durch eine Vielzahl von Komplexen [13] die Eigenschaft einer starken Antiferse bekannt ist, reicht die Säurestärke in den beschriebenen Verbindungen nicht aus, um ein reguläres  $\text{UCl}_4^{2+}$  Oktaeder auszubilden. Dies beweisen eindeutig die magnetischen Eigenschaften durch das Fehlen der für die Hexachlorouran-Komplexe charakteristischen temperaturunabhängigen paramagnetischen Suszeptibilität [10,14]. Dennoch ist hier in dem Koordinationspolyeder  $\text{Cp}_3\text{U}-\text{Cl}-\text{UCl}_4-\text{Cl}-\text{UCp}_3$  eine Vererrung in Richtung der  $\text{Cp}_3\text{U}$ -Einheiten anzunehmen, wenn man eine unvollständige Bildung der Basenmoleküle  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  annimmt in Richtung der  $\text{C}_4$ -Achse des quadratischen  $\text{UCl}_4$ , wie es im Festkörper in der ersten Koordinationskugel vorliegt. Eine weitgehende Lockerung der  $\text{UCl}_4-\text{ClUCp}_3$ -Bindung würde beim Auflösen der lösungsmittelfreien Kristallenen Verbindungen in DMA durch

\* Die in Ref. 3 angegebenen Bezeichnungen für " $\text{Cp}_3\text{UCl}_2$ " sind mit denen im System 1 identisch.

TABELLE 1  
MOL-SUSZEPTIBILITÄTSWERTE

Verbindung	Molgewicht	Diam. Korrektur (in $10^{-6}$ cgsE)	$\chi_m$ korr (in $10^{-6}$ cgsE)	
			4.2 K	295 K
I $UCl_4$	379.89	-139	19020	4035
II $UCl_4 \cdot 2DMA$	560.14	-264	10160	3560
III $Cp_3UCl$	468.77	-265	6545	3350
IV $(Cp_3U)_2UCl_6 \cdot 2DMA$	1497.8	-794	90810	11130
V $(Cp_3U)_2UCl_6$	1317.5	-669	99930	10455
VI $(Cp_3U)UCl_5$	848.7	-404	79540	6615

die zusätzliche Koordination von zwei Lösungsmittelmolekülen. Dieser Vorgang manifestiert sich in einer deutlichen Rotverschiebung der charakteristischen  $Cp_3UCl$  Absorptionsmaxima in den Spektren 1 und 2.

Eine vollständige Analyse des gesamten Temperaturverlaufs der paramagnetischen Suszeptibilität zwischen 4 und 300 K, weitere spektroskopische Untersuchungen im F.I.R., und nahen I.R., Bereich, sowie die Darstellung von Mischkomplexen  $(Cp_3Th)_2UCl_6$  bzw.  $(Cp_3U)_2ThCl_6$  und Mischhalogeniden sind in Arbeit und werden im Detail in einer weiteren Mitteilung berichtet.

#### Dank

Herrn Professor Dr. F. Baumgärtner danken wir für seine Förderung dieser Arbeit, Herrn B. Powietzka für seine Hilfe bei den magnetochemischen Untersuchungen, Herrn M. Linke für die Anfertigung der Zeichnung und Herrn Niekusch, Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums, für die C- und H-Elementaranalysen.

#### Literatur

- 1 R.v. Ammon, B. Kanellakopoulos und R.D. Fischer, *Radiochim. Acta*, 11(1969)162.
- 2 B. Kanellakopoulos, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1972.
- 3 P. Zanella, S. Faleschini, L. Doretto und G. Faraglia, *J. Organometal. Chem.*, 26(1971)353.
- 4 L. Doretto, P. Zanella, G. Faraglia und S. Faleschini, *J. Organometal. Chem.*, 43(1972)339.
- 5 H. Parthey, *Nukleonik*, 7(1965)473.
- 6 H. Meister, *Angew. Chem.*, 69(1957)533.
- 7 B. Kanellakopoulos und K.W. Bagnal, *MTP, Int. Rev. Sci. Vol 7*, 297, Butterworths 1972.
- 8 L.T. Reynolds und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2(1956)246.
- 9 H. Schmieder, E. Dornberger und B. Kanellakopoulos, *Appl. Spectr.*, 24(1970)499.
- 10 C. Aderhold, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1972.
- 11 B. Kanellakopoulos, C. Aderhold und E. Dornberger, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
- 12 H.C.E. Mannerskantz, G.W. Farshall und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1963)3163.
- 13 D. Brown, *Halides of the Lanthanides and Actinides*, Wiley, London, New York, Sydney, 1968.
- 14 C.A. Hutchison, Jr., und G.A. Candela, *J. Chem. Phys.*, 3(1957)707.