

Preliminary communication

CYANIDHALTIGE METALLORGANISCHE CYCLOPENTADIENYLVERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE UND ACTINOIDE

B. KANELLAKOPOULOS, E. DORNBERGER und H. BILLICH

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

(Eingegangen den 5. Juni 1974)

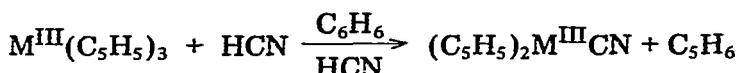
Einleitung

Neben Hexacyanoferraten von Uran(IV) und Thorium(IV) [1] wurde auch über das Trichlorouran(IV)-cyanid in Form eines Ammoniakadduktes [2], über Tricyclopentadienyl-cerium(IV)-cyanid und Diindenyl-cerium(IV)-dicyanid [3] sowie über die Darstellung von wasserfreien Lanthanoid-cyaniden [4, 5] berichtet.

Reine Cyclopentadienylverbindungen der Lanthanoide [6] und Actinoide [7] reagieren leicht mit Halogenwasserstoff zu halogensubstituierten Komplexen. Ähnliche Substitutionsreaktionen liefern Halogene [6, 7] und Schwefelwasserstoff [7].

Ergebnisse

Cyclopentadienyl-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide und des Uran(III) sowie des vierwertigen Urans reagieren in benzolischer Lösung mit flüssiger Cyanwasserstoffsäure, wobei ein Cyclopentadienylring durch das Cyanid-Anion substituiert wird:



M = Nd, Yb;



Durch diese Reaktionen konnten die paramagnetischen Verbindungen $(C_5H_5)_2NdCN$, $(C_5H_5)_2YbCN$, $(C_5H_5)_2UCN$ und $(C_5H_5)_3UCN$ isoliert und untersucht werden. Der starke Ligandeneffekt des Cyanidanions macht sich in den Absorptionsspektren der neuen Verbindungen sowie im Gang ihrer magnetischen Suszeptibilität bemerkbar.

Darstellung

Durch Zugabe von flüssigem HCN in eine benzolische Lösung bzw. Suspension von $(C_5H_5)_3Nd$, $(C_5H_5)_3Yb$, $(C_5H_5)_3U \cdot THF$ (THF = Tetrahydrofuran) und $(C_5H_5)_4U$, Röhren bei 10-15°C für 10-20 Stunden, Entfernen des Lösungsmittels und des HCN-Überschusses am HV und anschliessendes mehrmaliges Waschen der trockenen Rückstände mit Benzol gelang es uns reines $(C_5H_5)_2NdCN$, $(C_5H_5)_2YbCN$, $(C_5H_5)_2UCN$ und $(C_5H_5)_3UCN$ zu erhalten. Die Umsetzung erfolgte schnell und quantitativ; während die Reaktion bei tieferen Temperaturen bzw. bei Raumtemperatur zur Substituierung von nur einem Cyclopentadienylring führt, werden bei erhöhten Temperaturen keine einheitlichen Produkte erhalten. Es werden mehrere Ringe durch Cyanid ersetzt unter Entstehung von undefinierten Verbindungen der Form $(C_5H_5)_xM(CN)_y$, deren Reinigung nicht gelungen ist. Versuche zur Darstellung von reinem $U(CN)_4$ blieben ohne Erfolg. Obwohl manche Reaktionsprodukte keine Cyclopentadienylliganden mehr enthielten, zeigte die Elementaranalyse kein einheitliches Produkt. Das Zentralion war vierwertig, die Substanz jedoch in unpolaren Lösungsmitteln völlig unlöslich, so dass sie nicht gereinigt werden konnte.

Eigenschaften und Diskussion

Sämtliche Cyanid-Komplexe sind gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff empfindliche Verbindungen, jedoch wesentlich stabiler als die reinen Cyclopentadienyl-Komplexe. In organischen Lösungsmitteln sind sie schwer löslich (weniger als 0.05 mg/ml). Mit $AgNO_3$ in organischen Lösungsmitteln fällt $AgCN$ aus, ein Hinweis für eine ionogene Metall-Cyanid-Bindung. In 3 N HCl hydrolysieren die Komplexe; sie sind im HV nicht flüchtig, vielmehr zersetzen sie sich thermisch oberhalb 200-220°C. Die IR-Spektren liefern neben den für den Cyclopentadienylliganden charakteristische Absorptionsbanden $C \equiv N$ -Frequenzen, die in der Tabelle 1 angegeben sind.

TABELLE 1

FARBE, $C \equiv N$ -SCHWINGUNGEN UND ANALYTISCHE DATEN

Verbindung	Farbe	$C \equiv N$ -Frequenz (cm^{-1})	Analyse Gef. (Ber.) (%)			
			C	H	Metall	N
$(C_5H_5)_2NdCN$	schwach	2116, 2187	44.01	3.40	47.94	(4.66)
	bläulich		(43.97)	(3.35)	(48.01)	
$(C_5H_5)_2YbCN$	hell gelb	2136, 2198	40.11	3.18	52.50	(4.25)
			(40.13)	(3.06)	(52.56)	
$(C_5H_5)_2UCN$	schwach	2112	33.60	2.52	60.40	(3.55)
	grün		(33.51)	(2.56)	(60.38)	
$(C_5H_5)_3UCN$	grün	2116	41.80	3.34	51.94	(3.05)
			(41.83)	(3.29)	(51.82)	

Elektronenabsorptionsspektren, aufgenommen an polykristallinen Proben in Teflonpresslingen [8] zeigten die charakteristischen Banden des Zentralions, die jedoch aufgrund des starken Ligandenfeldes des Cyanidions verschoben sind.

Das magnetische Moment (gemessen nach der Faraday-Methode) (Fig. 1) aller Verbindungen liegt tiefer als die Momente bisher vermessenen isoelektronischen Verbindungen und lässt sich durch den starken Einfluss des Cyanidions erklären. Eine quantitative Behandlung der magnetischen Suszeptibilität wird in einer späteren Mitteilung erfolgen.

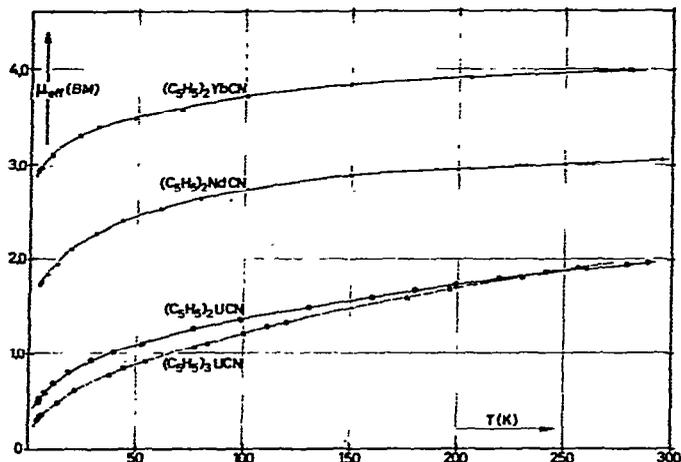


Fig. 1. Magnetisches Moment (in B.M.) als Funktion der Temperatur.

Literatur

- 1 J.B. Ayers und W.H. Waggoner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33** (1971) 721.
- 2 K.W. Bagnall und J.K. Baptista, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32** (1970) 2283.
- 3 B.L. Kalsotra, R.K. Multani und B.D. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972) 2265.
- 4 K. Rossmannith, *Monatsh. Chem.*, **97** (1966) 1698.
- 5 I.J. McColm und S. Thomson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972) 3801.
- 6 R.F. Maggin, S. Manostyrskyi und M. Dubbeck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 672.
- 7 B. Kanellakopulos, *Habilitationsschrift, Universität Heidelberg*, 1972.
- 8 H. Schmieder, E. Dornberger und B. Kanellakopulos, *Appl. Spectr.*, **24** (1970) 499.