

BEOBACHTUNG METALLORGANISCHER URAN(IV)-FLUORID-ASSOZIATE MIT ANOMALEN MAGNETISCHEN UND SPEKTROSKOPISCHEN EIGENSCHAFTEN: ANZEICHEN FÜR DIREKTE URAN-URAN-WECHSELWIRKUNGEN*

R. D. FISCHER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Bundesrepublik Deutschland)

R. v. AMMON UND B. KANELLAKOPULOS

Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 3. Juni 1970)

SUMMARY

Four complexes of the type $(C_5H_5)_3U^{IV}X$ ($X=F, Cl, Br$ and I) have been subjected to systematic studies of their 1H -NMR- and IR/VIS-spectra as a function of temperature, and these results have been supplemented by data from FIR-, ^{19}F -NMR-, molecular weight- and magnetic susceptibility measurements. Unlike its homologues, the complex with $X=F$ exhibits a surprisingly strong tendency to appear in associated forms, both in solution and in the solid state. $(C_5H_5)_3U^{IV}F$, the first organometallic actinide complex to give polynuclear species, gives *e.g.* in toluene solution rise to at least two non-identical equilibrium components. There is strong evidence that one of the forms, predominant below 0° , is a system with considerable spin exchange, most probably between the $5f$ -electrons of neighbouring metal ions linked together by $U-F-U$ -bridging bonds. This particularly interesting species with direct metal-metal interaction is, however, not formed if weak Lewis-base molecules are present. In this latter case only "magnetically normal" components participate in another, strongly temperature dependent equilibrium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die systematisch untersuchte Temperaturabhängigkeit vor allem der 1H -NMR- und IR/VIS-Spektren von Komplexen des Typs $(C_5H_5)_3U^{IV}X$ mit $X=F, Cl, Br$ und I lässt zusammen mit ergänzenden Befunden aus FIR-, ^{19}F -NMR-, Molekulargewichts- und Suszeptibilitätsmessungen eindeutig erkennen, dass der Komplex mit $X=F$ im Gegensatz zu seinen drei höheren Homologen in inerten Lösungsmitteln sowie auch im Kristallverband überwiegend assoziiert vorliegt. Dieser mithin erste mehrkernige metallorganische Aktinidenkomplex tritt z.B. in Toluol-Lösung in Form mindestens zweier nicht-identischer Gleichgewichtskompo-

* Zugleich Mitteilung VI über die NMR-Spektren von paramagnetischen metallorganischen Aktinidenverbindungen (bzgl. Mittlg. V siehe Ref. 1). Auszugsweise von R.v.A. vorgetragen auf dem Internat. Symp. NMR Spectroscopy, Birmingham, July 1969 sowie von R.D.F. auf der Chemiedozenten-Tagung 1970 in Köln.

nenten auf; eine der unterhalb ca. 0° bevorzugten Formen weist deutliche Anzeichen für ausgeprägten Spin-Austausch offenbar zwischen $5f$ -Elektronen einander benachbarter Zentralmetallionen auf, die durch U–F–U-Brückenbindungen zusammengehalten werden. In Gegenwart bereits so schwacher Lewis-Basen wie z.B. Tetrahydrofuran unterbleibt indessen die Ausbildung der besonders interessanten Spezies mit direkter Metall–Metall-Wechselwirkung zugunsten eines neuen, stark temperaturabhängigen Gleichgewichts, an dem nur mehr "magnetisch normale" Formen beteiligt sind.

A. EINLEITUNG

Während durch eine Reihe von verschiedenartigen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, dass die $4f$ -Elektronen in den metallorganischen *Lanthaniden*-Komplexen vom Typ $\text{Cp}_3\text{Ln}^{\text{III}}$ bzw. $\text{Cp}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{B}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{B} =$ ein ungeladenes, koordinativ einzähliges Lewisbase-Molekül) an den Metall–Ligand-Bindungen nur in vernachlässigbar geringem Masse beteiligt sind^{2,3}, deuten Beobachtungen an den jüngst im Karlsruher Laboratorium dargestellten *Aktiniden*-Komplexen $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{III}}$ bzw. $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{III}}\text{B}$ [mit $\text{B} = \text{THF}^*$, Cyclohexylisonitril und (–)-Nicotin⁴] eine deutlich gesteigerte Sensibilität der $5f$ -Elektronen gegenüber einer Variation des Liganden B an. In Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung, dass mit zunehmender Oxidationsstufe eines Zentralmetall-Ions dessen ungepaarte f -Elektronen in stärkere Wechselwirkung mit dem Ligandensystem treten können, haben weiterhin systematische Studien auch an zahlreichen Vertretern der homologen Verbindungsreihe $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{IV}}\text{X}$ (mit $\text{X} =$ einem formal einfach geladenen Anion-Liganden) abermals ausgeprägtere Beeinflussungen der $5f$ -Elektronen des U^{IV} -Systems erkennen lassen^{1,3,5}.

Das Ausmass der Wechselwirkungen zwischen dem Zentralmetall und seinen Liganden bzw. dessen Variation unter dem Einfluss gezielter äusserer Veränderungen hat sich bislang ausschliesslich** in spektroskopisch bzw. magnetochemisch nachweisbaren Veränderungen der *Elektronenstruktur* unter Beibehaltung der Molekülstruktur ausgedrückt. Gegenstand des vorliegenden Beitrages soll nunmehr eine Verbindung der Reihe $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{IV}}\text{X}$ sein, worin der Zweitligand X im Fall: $\text{X} = \text{F}$ auf Grund besonderer Eigenschaften nicht allein die Elektronenstruktur, sondern primär sogar die *Molekülstruktur* des Komplexes zu verändern vermag.

Die erstmals 1965 im Rahmen einer Dissertation⁷, doch bislang noch nicht in der offenen Literatur beschriebene Verbindung der stöchiometrischen Zusammensetzung Cp_3UF muss eigenen, weiterführenden Untersuchungen zufolge als ein mehrkerniger Komplex und mithin als die erste mehrkernige metallorganische Aktinidenverbindung aufgefasst werden. Angesichts der insbesondere bei Mehrkernkomplexen möglichen Strukturunterschiede zwischen gelöster und kristalliner Phase behandeln wir im folgenden die Eigenschaften von Cp_3UF in beiden Phasen gesondert.

In die nachfolgenden spektroskopischen Untersuchungen eingeschlossen

* THF = Tetrahydrofuran.

** Von der Neigung gewisser Komplexe Cp_3MBH mit relativ aziden Protonen innerhalb des Liganden BH, gemäss: $2 \text{Cp}_3\text{MBH} \rightarrow [\text{Cp}_2\text{MB}']_2 + 2 \text{C}_5\text{H}_6$ irreversibel weiterzureagieren, sei hier abgesehen⁶.

werden u.a. auch die beiden Verbindungen Cp_3UBr und Cp_3UJ , die erstmals 1966 von Laubereau *et al.*¹⁰ dargestellt, jedoch bislang ebenfalls noch nicht näher charakterisiert worden sind.

B. EIGENSCHAFTEN VON Cp_3UF IN LÖSUNG

(1). Molekulargewicht und Dipolmoment

Während aus massenspektrometrischen Beobachtungen⁸ gefolgert werden darf, dass sämtliche vier mittlerweile dargestellten Halogenid-Komplexe Cp_3UX mit $\text{X}=\text{F}^7$, Cl^9 , Br^{10} und J^{10} in der Dampfphase einheitlich monomer auftreten, ergibt sich aus nun erstmals auch an Cp_3UF in Lösung vorgenommenen Molekulargewichtsmessungen, dass Cp_3UF als bislang einziger Vertreter der Reihe Cp_3UX in Lösung zu assoziieren vermag: Das osmometrisch bei 36° in Benzol gefundene, effektive Molgewicht $M_{\text{eff}}=900\pm 20$ erweist sich als gut vereinbar mit praktisch vollständig dimerem Cp_3UF (theor. Wert 904); allerdings sind Gleichgewichtsmischungen z.B. aus 75% trimerem und 25% monomerem Cp_3UF , bzw. aus ca. 69% tetramerem und 31% monomerem Cp_3UF nicht völlig auszuschließen. Die bereits bei Raumtemperatur sehr begrenzte Löslichkeit von Cp_3UF in einigermaßen unpolaren Lösungsmitteln (in C_6H_6 : ≤ 4.5 mg/ml) gestattet vorerst keine ausreichend genaue Molekulargewichtsmessung bei einer wesentlich tieferen Temperatur als 36° , die weitere Informationen hinsichtlich des wahren Assoziationsgrads liefern könnte.

Das bei 20° in Benzol erhaltene elektrische Dipolmoment von Cp_3UF liegt mit nur 2.33 ± 0.1 Debye (Lit.⁷ 2.83 ± 0.1 D) deutlich tiefer als der Wert der homologen Verbindung Cp_3UCl (3.88 ± 0.05 D¹¹). Qualitativ ist dieser Befund gleichfalls gut mit der Annahme von zumindest partiell assoziiertem Cp_3UF vereinbar. Angesichts früherer Erfahrungen, nach denen spektroskopisch einwandfrei als zentrosymmetrisch erkannte Komplexe in benzolischer Lösung dennoch Dipolmomente bis zu 2 D zeigen¹², sollte auch hier die Möglichkeit zentrosymmetrisch aufgebauter Assoziate nicht allein auf Grund des von null abweichenden Dipolmoments ausgeschlossen werden.

(2). NMR-Spektren

(a). ^1H -NMR-Untersuchungen an paramagnetischen U^{IV} -Systemen. Wie bereits frühere ^1H -NMR-Untersuchungen an metallorganischen Aktinidenkomplexen ergeben haben, lassen insbesondere die Lösungen aller $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{IV}}$ -Verbindungen noch in Konzentrationen von ≥ 1 mg/ml deutlich das jeweils eine, scharfe Resonanzsignal erkennen, das hier stets sämtlichen 15 formal äquivalenten Cp-Ringprotonen zuzuordnen ist^{3,5}. Da die Lage dieses Signals im Fall von Komplexen des Typs Cp_3UX mitunter mit der Natur des Liganden X zu variieren vermag, lag es nahe, das Assoziationsverhalten von Cp_3UF NMR-spektroskopisch bei gleichzeitiger Variation von Lösungsmittel und Temperatur zu studieren.

Trägt man den Reziprokwert der "paramagnetischen Verschiebung", $\Delta = \delta(\text{Cp}_3\text{UX}) - \delta(\text{Cp}_3\text{ThX})^*$, graphisch gegen die absolute Temperatur T auf (Fig. 1), so ergeben sich für Cp_3UF in Toluol- d_8 - bzw. in THF- d_8 -Lösung die zwei oberhalb Raumtemperatur einander sehr ähnlichen, unterhalb $T=260^\circ$ K jedoch stark

* Die δ -Werte bedeuten die tatsächlich gemessenen Verschiebungen relativ zu einem festen, internen Standard.

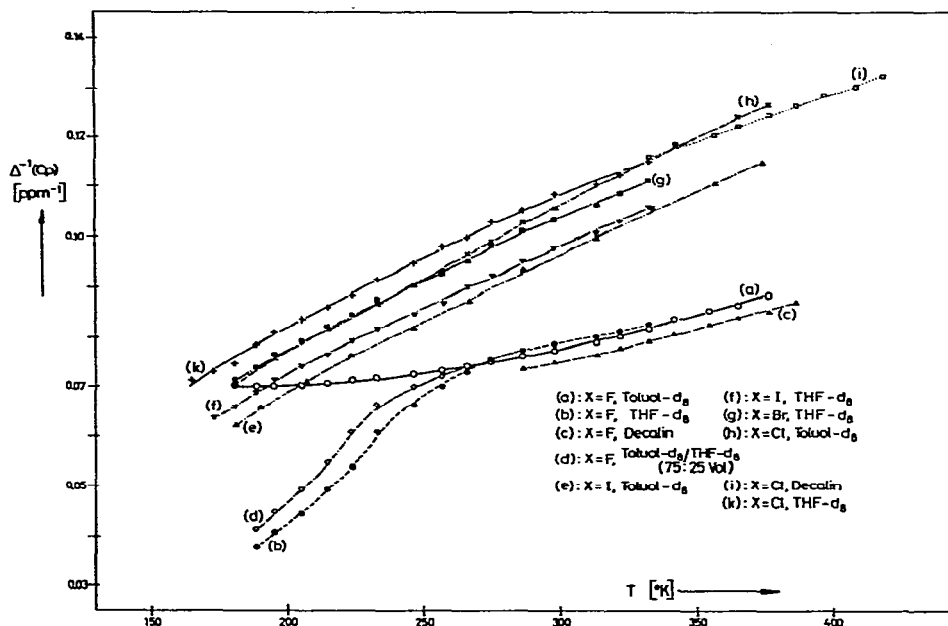


Fig. 1. $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramme des Ringprotonen-Signals verschiedener Komplexe des Typs Cp_3UX mit $X = \text{Halogen}$.

divergierenden $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramme (a) und (b). Von den in Fig. 1 gleichfalls enthaltenen, einander ausserordentlich ähnlichen Diagrammen (e)–(k) der übrigen drei Halogenkomplexe, deren Erscheinungsbild bemerkenswerterweise kaum vom Lösungsmittel abhängt, unterscheiden sich die Kurven (a) und (b) ebenfalls in sehr ausgeprägter Weise.

Als besonders ungewöhnlich ist der Verlauf der Kurve (a) von Cp_3UF anzusehen. Im Gegensatz zu sämtlichen übrigen Kurven in Fig. 1, die eine deutliche Abnahme der reziproken "paramagnetischen Verschiebung" mit sinkender Temperatur erkennen lassen, strebt Kurve (a)—bei einer praktisch temperaturunabhängigen Signalbreite von 4 ± 1 Hz—unterhalb von ca. $210^\circ K$ einen annähernd horizontalen Verlauf an. Eine derartige Temperatur-Charakteristik widerspricht völlig der Erwartung für magnetisch ideal verdünnte Systeme, deren $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramme sich im Sinne des Curie-Gesetzes¹³ mit sinkender Temperatur zunehmend deutlicher auf den Koordinatenursprung hin ausrichten sollten. Angesichts der osmometrisch direkt nachgewiesenen Assoziationsneigung von Cp_3UF liegt es daher nahe, für den anomalen Verlauf von Kurve (a) magnetische Spin-Austauschwechselwirkungen zwischen den Elektronen mehrerer Metallionen innerhalb eines Assoziats verantwortlich zu machen.

Charakteristisch für die Kurven (b) bzw. (d) THF-haltiger Lösungen von Cp_3UF ist andererseits ihr deutlich S-förmiger Verlauf.* Während (b) und (d) oberhalb von Raumtemperatur noch grosse Ähnlichkeit mit den Kurven (a) und (c) des THF-freien Assoziats von Cp_3UF aufweisen, ergibt sich bei extrapolativer Verlängerung

* Eine noch deutlicher ausgeprägte S-Kurvenform besitzt auch das $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramm einer Lösung von Cp_3UF in Toluol- d_8 nach Zugabe von 25 Vol.-% Pyridin- d_5 .

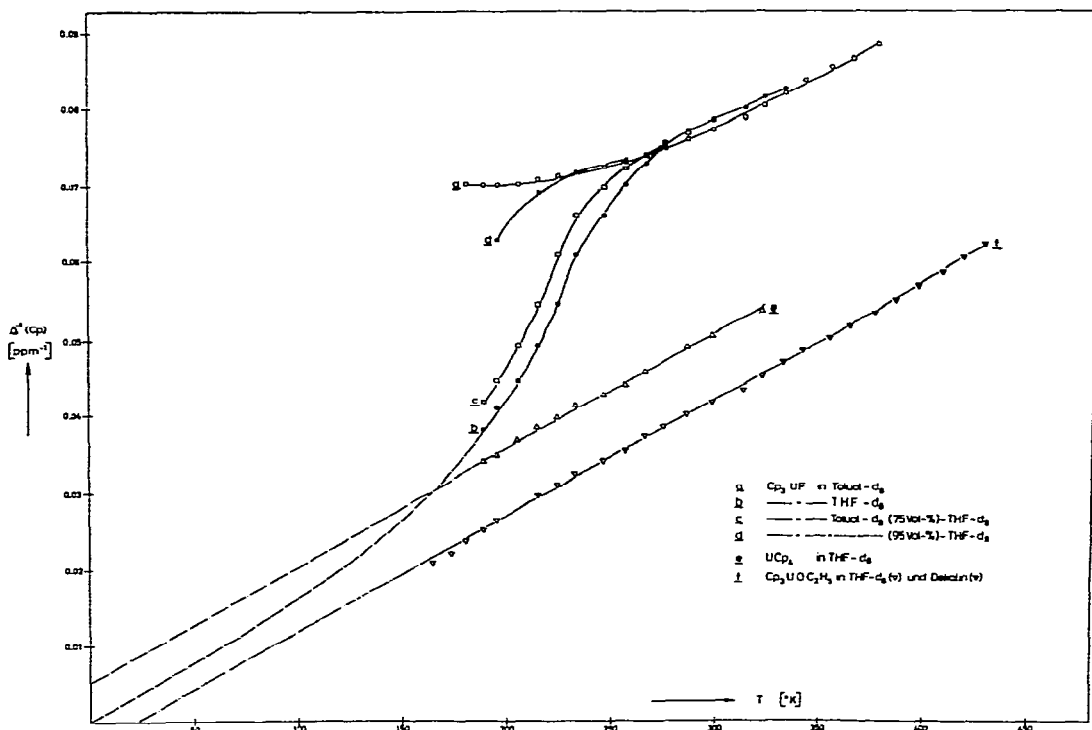


Fig. 2. Vergleich des $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramms von Cp_3UF mit den entsprechenden Kurven von UCp_4 und $\text{Cp}_3\text{UOC}_2\text{H}_5$.

des Tieftemperaturastes von (b) in guter Näherung eine auf den Koordinatenursprung hinzielende Gerade, die einigermaßen vergleichbar mit den $1/\Delta$ -gegen- T -Diagrammen von UCp_4^1 und von Cp_3U -Alkoxiden erscheint (Fig. 2). In Gegenwart eines hohen THF-Überschusses dürfte sich daher wohl ein stark temperaturabhängiges, und sich sehr rasch einstellendes, chemisches Gleichgewicht ausbilden, in dem oberhalb Raumtemperatur das THF-freie Assoziat, unterhalb von ca. 200°K jedoch eine neue, möglicherweise THF-haltige Spezies überwiegt.

Anders als im inerten Lösungsmittel Toluol nimmt in $\text{THF}-d_8$ auch die Linienbreite des Cp-Ringprotonen-Signals mit sinkender Temperatur stark zu (von ca. 2.5 Hz bei 300°K nach ca. 60 Hz bei 190°K). Diese Erscheinung ist am ehesten im Sinne einer normalen Austauschverbreiterung mit der Annahme eines chemischen Gleichgewichts vereinbar, dessen Einstellgeschwindigkeit sich naturgemäß mit sinkender Temperatur merklich vermindert.

Die extrapolierte Kurve (b) in Fig. 2, die wir versuchsweise einem singulären THF-Addukt von Cp_3UF zuschreiben können, folgt im Gegensatz zu Kurve (a) dem Curie'schen Gesetz und zeigt somit ein "normales" magnetisches Verhalten dieser Tieftemperaturform an. Auf Grund des beträchtlichen Unterschiedes zwischen Kurve (b) und einer der Kurven (e)–(k) von Fig. 1 dürfte diese neue Spezies allerdings eine andere Elektronenstruktur als die—bislang noch hypothetische—monomere Erscheinungsform von Cp_3UF besitzen.

(b). ^1H -NMR-Messungen an diamagnetischen Th^{IV} -Komplexen. Als dia-

magnetische Bezugssubstanz zur Bestimmung der "paramagnetischen Verschiebung" der Cp_3UX -Komplexe diente jeweils die entsprechende Cp_3Th^IVX -Verbindung. Die Verschiebung der Cp-Linie dieser vier Komplexe ist in Tabelle 1 angegeben. Die

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER Cp-PROTONEN VON DIAMAGNETISCHEN Cp_3ThX -KOMPLEXEN

Substanz	δ (ppm) ^a
Cp_3ThF	+ 1.1 ^b
Cp_3ThCl	+ 1.08 ± 0.01 ^c
Cp_3ThBr	+ 1.10 ± 0.01
Cp_3ThJ	+ 1.12 ± 0.01

^a Die δ -Werte sind auf C_6H_6 als internen Standard bezogen; Lösungsmittel: C_6D_6 . ^b Fehlergrenze nicht genau angebbbar auf Grund ausserordentlich schlechter Löslichkeit der Substanz. ^c 1.07 ppm nach Ref. 14.

einander sehr ähnlichen Werte zeigen einen schwachen Gang in der zu erwartenden Richtung; die Abschirmung der Ringprotonen sinkt mit zunehmender Elektronegativität des Liganden X.

(c). ¹⁹F-NMR-Resonanz von Cp_3UF . Erste Ergebnisse von ¹⁹F-NMR-Messungen an THF-Lösungen von Cp_3UF bei Raumtemperatur ergaben ein breites Signal (Halbwertsbreite 320 ± 30 Hz) bei -420 ± 5 ppm bezogen auf internes C_6F_6 . Da in diesem Bereich auch die ¹⁹F-Resonanzen diamagnetischer Fluoride des Urans und Thoriums¹⁵ liegen, scheint die paramagnetische Verschiebung des ¹⁹F-Signals von Cp_3UF nur gering zu sein. Ein solcher Befund würde sich mit dem Ergebnis von Breitlinien-NMR-Messungen an kristallinem, paramagnetischem UF_4 ¹⁶ decken. Möglicherweise ist die im Vergleich zu den in Ref. 15 angegebenen Werten relativ grosse Linienbreite auf eine Wechselwirkung des F-Kerns mit den ungepaarten Elektronen zurückzuführen. Eingehendere Untersuchungen zur Frage nach dem Informationsgehalt der ¹⁹F-Resonanz sind im Gange.

(3). Elektronenspektren im Bereich der f-f-Kristallfeld-Übergänge

Bereits qualitative Vergleiche* der Elektronenspektren von den vier Cp_3U -Halogenidkomplexen zwischen 6000 und 20000 cm^{-1} führen zu sehr ähnlichen Schlüssen wie die NMR-spektroskopischen Befunde. So ergeben Lösungen der drei monomeren Komplexe mit $X = Cl, Br$ und J praktisch unabhängig vom Lösungsmittel und von der Temperatur nahezu identische Spektren. Fig. 3 zeigt als Beleg die Raumtemperatur-Spektren der drei in Benzol gelösten Verbindungen. Einzig das Spektrum von Cp_3UCl zwischen 12500 und 25000 cm^{-1} ist bereits früher beschrieben worden^{9,17}; unsere eigenen Ergebnisse bestätigen diese früheren Angaben vollauf. Die überraschende Ähnlichkeit der optischen Spektren der drei Verbindungen mit unterschiedlichem X deutet—noch zwingender als die Ähnlichkeit ihrer NMR-Spektren—auf eine in hohem Masse übereinstimmende Elektronenstruktur hin.

Das Erscheinungsbild des Absorptionsspektrums von Cp_3UF variiert demgegenüber wieder erheblich mehr mit dem Lösungsmittel sowie mit der Temperatur

* Kristallfeldtheoretische Zuordnungen der einzelnen auftretenden Banden sollen einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

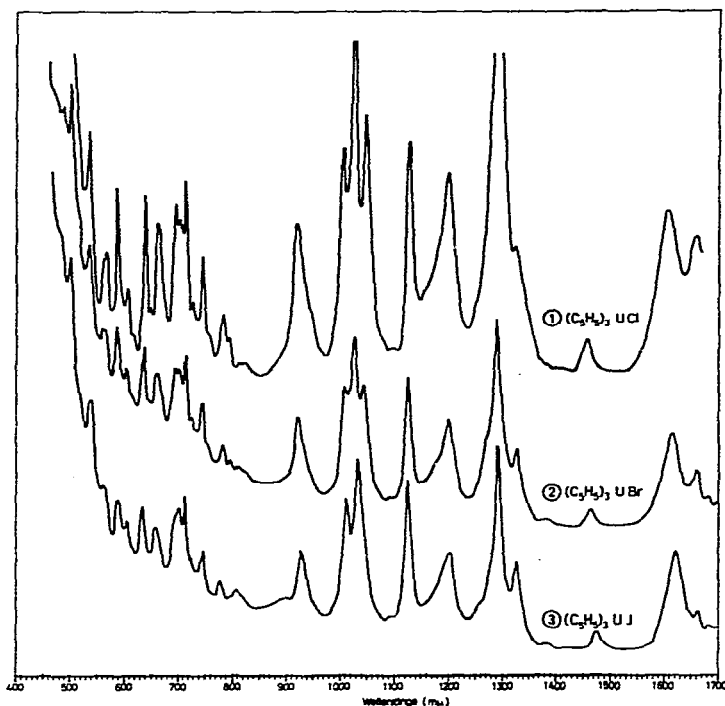


Fig. 3. Elektronenspektren der Komplexe Cp_3UX mit $X = Cl, Br$ und J zwischen 400 und $1700\ m\mu$ (benzolische Lösung, Raumtemperatur).

(Fig. 4). Während die Raumtemperatur-Spektren in Toluol- und THF-Lösung noch nahezu identisch ausfallen—jedoch deutlich von den Spektren in Fig. 3 abweichen—gehen mit einer Abkühlung auf ca. $200^\circ\ K$ in beiden Lösungsmitteln jeweils klar erkennbare, individuelle Veränderungen im Spektrum einher. Die zwei Raumtemperatur-Spektren 1 und 2 in Fig. 4 sind überdies deutlich bandenreicher als die Spektren der drei monomer gelösten Komplexe Cp_3UX (Fig. 3), deren zwei $5f$ -Elektronen einem Ligandenfeld der Punktsymmetrie C_{3v} ausgesetzt sind. Mithin liegt es nahe, dem in Cp_3UF bei Raumtemperatur wirksamen Ligandenfeld eine offenbar noch geringere Symmetrie als C_{3v} zuzuschreiben. Tatsächlich ist für jeden Assoziationstyp von Cp_3UF eine Erniedrigung der lokalen Ligandenfeld-Symmetrie zu erwarten, sofern nicht eine axiale, bzw. drei äquivalente $U-F-U$ -Brückenbindungen ausgebildet werden.

Bemerkenswert erscheint indessen, dass in den zwei nicht identischen Tieftemperatur-Spektren von Cp_3UF (3 und 4 in Fig. 4) dennoch eine beträchtliche Zahl von überraschend gleichartigen Absorptionen auftritt. Es ist nicht auszuschliessen, dass bei $200^\circ\ K$ in Toluol mindestens zwei verschiedene Molekülsorten miteinander im Gleichgewicht vorliegen, deren eine Komponente im übrigen eine sehr ähnliche Elektronenstruktur aufweisen dürfte wie die bei $200^\circ\ K$ in THF-Lösung praktisch allein auftretende Spezies.

Die in Toluol-Lösung zusätzlich erscheinenden, relativ intensiven und auffällig breiten Bandensysteme bei $830, 1260$ und $1380\ m\mu$ (im Spektrum 3, Fig. 4 durch

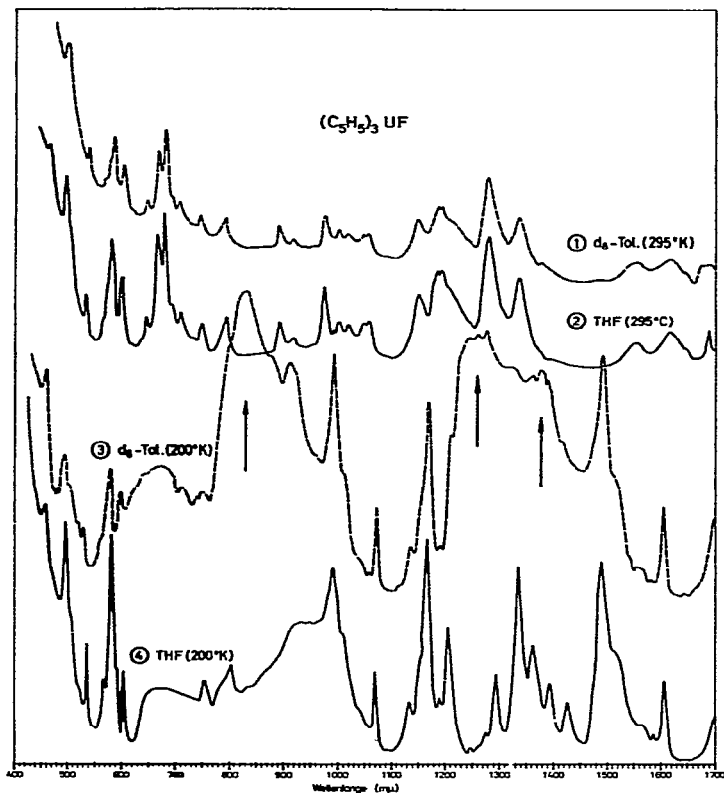


Fig. 4. Elektronenspektren von Cp_3UF in THF- und Toluol- d_8 -Lösung bei Raumtemperatur und 200° K.

Pfeile markiert) könnten am ehesten derjenigen Spezies zuzuschreiben sein, die auf Grund des NMR-Spektrums in Toluol bei $T \leq 250^\circ \text{K}$ als ein Assoziat mit besonders stark ausgeprägtem Spinaustausch anzusehen ist.

C. EIGENSCHAFTEN VON KRISTALLINEM Cp_3UF

(1). IR-Spektren

Zwischen 3000 und ca. 700 cm^{-1} unterscheidet sich das IR-Spektrum von polykristallinem Cp_3UF praktisch nicht von dem der Verbindung Cp_3UCl^7 . Sogar oberhalb von ca. 500 cm^{-1} sind im Spektrum von Cp_3UF noch keine zusätzlichen, der U-F-Valenzschwingung zuzuschreibenden Absorptionen auffindbar, obwohl die zwei kurzwelligsten, IR-aktiven $\nu(\text{MF})$ -Schwingungen ν_1 und ν_3 verschiedener oktaedrischer MF_6 -Systeme ($\text{M} = \text{z.B. Pt, U, Np, Pu}$) bereits oberhalb von 600 cm^{-1} beobachtet worden sind¹⁸. Erst bei 466 cm^{-1} zeigt sich im Spektrum von Cp_3UF eine bemerkenswert scharfe und symmetrische, sowie relativ intensive Bande⁷, die in den Spektren der Homologen mit $\text{X} = \text{Cl, Br}$ und J fehlt und somit wohl trotz ihrer überraschend langwelligen Lage der gesuchten $\nu(\text{UF})$ -Schwingung von Cp_3UF zuzuordnen ist.

Da in einer Reihe von neueren Arbeiten insbesondere über Verbindungen mit Al-F-Al-Brückenbindungen sogar die Valenzschwingung des verbrückenden F-

Atoms noch oberhalb 500 cm^{-1} beobachtet worden ist¹⁹, liegt es nahe, auch im Fall von kristallinem Cp_3UF die Existenz von U-F-U-Brückenbindungen und somit auch hier das Vorliegen von Assoziaten anzunehmen.

(2). Elektronenspektren

Das Raumtemperatur-Elektronenspektrum von polykristallinem Cp_3UF (Fig. 5) unterscheidet sich praktisch nicht von den bei gleicher Temperatur erhaltenen

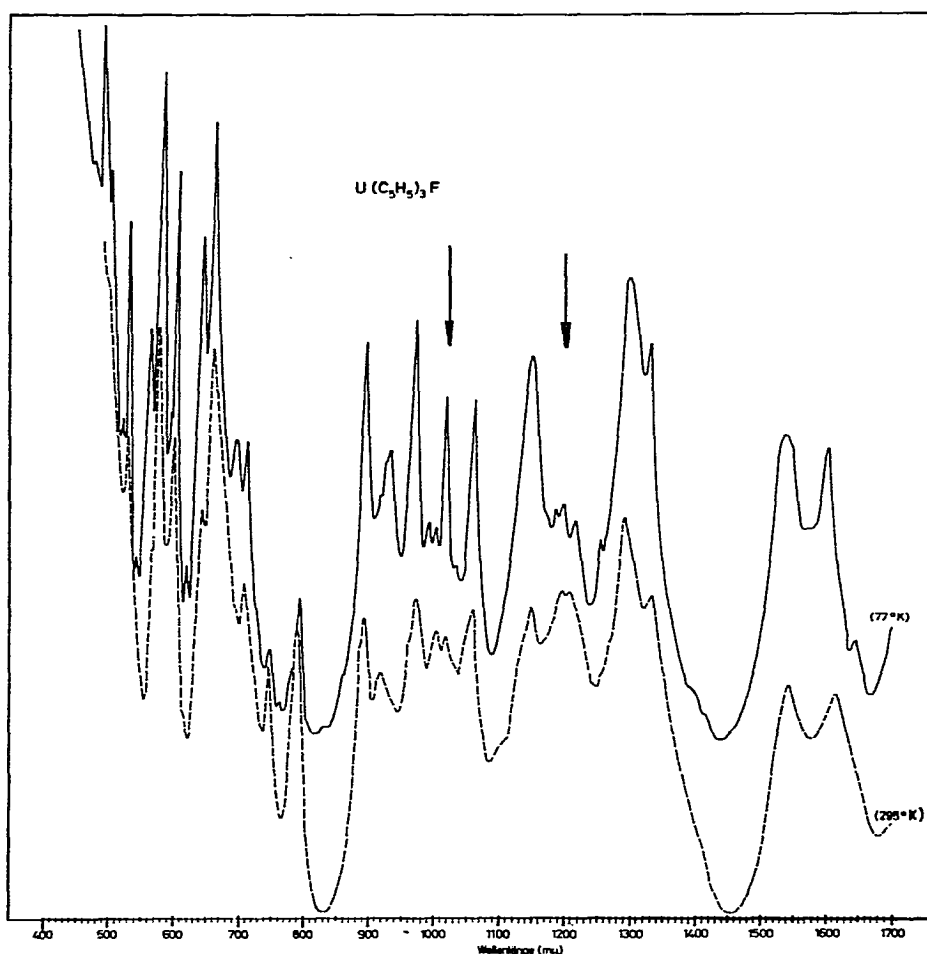


Fig. 5. Elektronenspektren von kristallinem Cp_3UF bei Raumtemperatur und 77°K (gemessen im Teflon-Pressling).

Lösungs-Spektren. Überraschenderweise ist der Übergang nach 78°K mit wesentlich weniger Veränderungen im Spektrum verbunden als der Übergang nach 200°K im Fall von gelöstem Cp_3UF . Die einzigen überhaupt bemerkbaren Unterschiede zwischen den beiden Spektren in Fig. 5 bestehen in einigen relativen Intensitätsverschiebungen, welche im Spektrum wiederum durch Pfeile markiert sind.

(3). *Magnetische Suszeptibilitätsmessungen*

Trotz der nur schwach ausgeprägten Unterschiede zwischen den Festkörper-Elektronenspektren bei 300 und 78° K deutet die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität χ_m zwischen 4.2 und 300° K wieder auf merkliche Spin-Austauscherscheinungen auch im kristallinen Komplex Cp_3UF hin (Fig. 6): Oberhalb von ca. 200° K verläuft das $1/\chi_m$ -gegen- T Diagramm polykristalliner

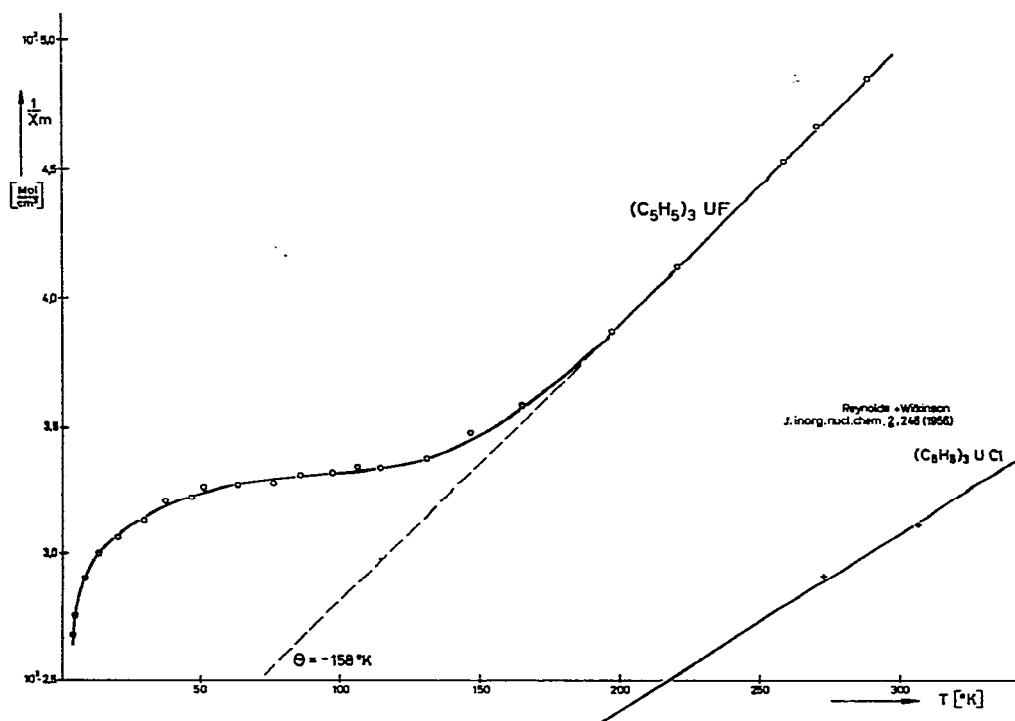


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von Cp_3UF .

Proben streng linear im Sinne einer Curie-Weiss-Geraden mit einem effektiven magnetischen Moment von 1.01 Bohr'schen Magnetonen (B.M.) sowie einer Curie-Temperatur* θ von -158° . Dieser μ_{eff} -Wert unterscheidet sich somit merklich, wenn auch nicht drastisch von dem in analoger Weise aus Literaturdaten⁹ für polykristalline Proben des formal homologen Komplexes Cp_3UCl ermittelten Wertes ($\mu_{\text{eff}} = 1.8$ B.M.**; $\theta = -138^\circ$). Für Lösungen von Cp_3UF und von Cp_3UCl bei Raumtemperatur ($T = 305^\circ$ K) sind andererseits recht ähnliche Suszeptibilitätswerte berichtet worden: $\chi_m = +3025 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ (NMR-spektroskopisch^{7,***}) bzw. $2890 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ (THF, Gouy-Methode⁹). Eine Auswertung dieser Daten nach dem einfachen Curie-Gesetz würde hier zu effektiven magnetischen

* Erhalten unter Zugrundelegung der Beziehung $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi_m \cdot (T + \theta)}$.

** Der in Ref. 9 angegebene μ_{eff} -Wert von 3.16 B.M. für Cp_3UCl scheint uns auf Grund eines Vorzeichenfehlers bzgl. des θ -Wertes zustande gekommen zu sein (übrigens befindet sich ein Druckfehler im Ausdruck für μ_{eff}).

*** Lösungsmittel unbekannt.

Momenten von 2.72 bzw. 2.66 B.M. führen.

Im Gegensatz zum $1/\chi_m$ -gegen- T -Diagramm von Cp_3UCl (Fig. 6), jedoch in gewisser Analogie zum $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramm von Cp_3UF in inerte Lösung [Kurve (a) in Fig. 1], strebt auch die für Cp_3UF erhaltene Kurve in Fig. 6 zwischen 200 und 100° K einen annähernd horizontalen Verlauf an. Entsprechende Abweichungen von der Curie-Weiss-Geraden sind auch für Systeme bei Annäherung an den Néel-Punkt von höheren Temperaturen aus zu erwarten. Überraschenderweise folgt jedoch unterhalb von 100° K kein Wiederanstieg der reziproken Suszeptibilität unter Ausbildung des für konventionelle Antiferromagnetika charakteristischen $1/\chi_m$ -Minimums, sondern nach Durchlaufen eines Wendepunktes bei $T_w \approx 85^\circ \text{K}$ zeigt $1/\chi_m$ eine vor allem unterhalb von ca. 10° K bemerkenswert steile Abnahme.

Die deutlichen Abweichungen des $1/\chi_m$ -gegen- T -Diagramms von Cp_3UF von dem entsprechenden Verhalten normaler magnetisch verdünnter Systeme, zu denen z.B. auch Cp_3UBr und Cp_3UJ gehören²⁰ lassen vermuten, dass Cp_3UF auch im kristallinen Zustand zu Spin-Austauschwechselwirkungen zwischen den ursprünglich ungepaarten f -Elektronen benachbarter U^{IV} -Zentralmetallionen neigt. Die grosse Ähnlichkeit des bei Raumtemperatur beobachteten Elektronenspektrums von Cp_3UF in Lösung und in polykristalliner Phase, sowie auch die Interpretation der bei 466 cm^{-1} gefundenen $\nu(\text{UF})$ -Schwingungsbande im Sinne einer U-F-U-Brückenbindung unterstreichen die naheliegende Annahme, dass im Kristallverband von Cp_3UF bereits unter Normalbedingungen Assoziat vorliegen.

Wie ein Vergleich der Kurve (a) (Fig. 1) mit Fig. 6 zeigt, dürften die Spin-Austauschwechselwirkungen in gelöstem Cp_3UF allerdings merklich ausgeprägter als in kristallinem Cp_3UF sein: In Lösung zeigt das $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramm erst oberhalb von 330° K Curie-Weiss-Verhalten, und erreicht bereits bei 220° K einen zur T -Achse annähernd parallelen Verlauf; kristalline Proben zeigen hingegen bereits oberhalb von 200° K eine lineare Zunahme von $1/\chi$ und erst bei ca. 85° K einen Wendepunkt mit praktisch horizontaler Tangente. Diese gegenüber gelöstem Cp_3UF doch merklich schwächere Neigung zum Spin-Austausch im Kristall spiegelt sich auch sehr deutlich im Absorptionsspektrum wieder, wie der nur unwesentliche Unterschied zwischen dem bei 300° und dem bei 78° K aufgenommenen Festkörperspektrum zeigt. Andererseits besteht zwischen den Lösungsspektren bei 200° und 300° K keine Ähnlichkeit mehr (Fig. 4).

Die überraschende Zunahme der Suszeptibilität χ_m unterhalb des Wendepunktes der Kurve in Fig. 6 lässt die Annahme zu, dass auch bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen kein vollständiger Spin-Austausch unter Bildung eines rein diamagnetischen Systems stattfinden kann. Die insbesondere unterhalb von $T = 20^\circ \text{K}$ hervortretende, starke Temperaturabhängigkeit von χ_m deutet vielmehr auf das Vorliegen einer spezifischen Tieftemperaturform von Cp_3UF mit einem effektiven magnetischen Moment von höchstens 0.36 B.M. hin.

Nimmt man versuchsweise das Vorliegen dimerer Assoziat $[\text{Cp}_3\text{UF}]_2$ im Kristallverband an, so wäre unter anderem auch eine Tieftemperaturform denkbar, die auf jedem Zentralmetall-Ion nurmehr *ein* ungepaartes $5f$ -Elektron aufweist. Die zwei weiteren, ursprünglich ungepaarten $5f$ -Elektronen sollten dann zusätzlich zu den zwei hier anzunehmenden U-F-U-Brückenbindungen eine direkte U-U-Elektronenpaarbindung ausbilden. Für diese hypothetische Tieftemperaturform $[\text{Cp}_3\text{UF}]_2$ mit Uran-Ionen der formalen Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}]5f^1$ wäre

dann im Gegensatz zu sämtlichen monomeren $[\text{Rn}]5f^2$ -Systemen auch das Auftreten eines ESR-Signals zu erwarten.

D. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Im Gegensatz zu allen übrigen bislang bekanntgewordenen Vertretern der Homologenreihe $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{IV}}\text{X}$ liegt einzig im Fall $\text{X} = \text{F}$ eine stark ausgeprägte Neigung zur Molekülassoziation vor, womit Cp_3UF den unseres Wissens nach ersten mehrkernigen metallorganischen Aktinidenkomplex* darstellt. Die Zusammenlagerung mehrerer Cp_3UF -Einheiten erfolgt mit Sicherheit über $\text{U}-\text{F}-\text{U}$ -Brückenbindungen, für deren Bildungstendenz unabhängig von der Grösse des UFU -Bindungswinkels wohl ein ausreichend (Lewis)-basischer Charakter des gebundenen Halogenatoms und mindestens ein entsprechend azides Reaktionszentrum am Zentralion verantwortlich sein dürften. Die für das Zustandekommen eines derart "korrespondierenden Säure-Base-Systems" notwendigen Voraussetzungen bringt offenbar nur der Fluorid-Ligand mit, möglicherweise wegen der besonderen Kombination von sehr hoher Elektronegativität und einem vergleichsweise kleinen kovalenten Radius. Ähnliche Besonderheiten wären für den bisher noch nicht verwirklichten Fall $\text{X} = \text{H}$ zu erwarten.

Jede Art der Zusammenlagerung von mehreren Cp_3UF -Einheiten zu symmetrischen Dimeren bzw. zu cyclischen Assoziaten $[\text{Cp}_3\text{UF}]_n$ ist mit einer Zunahme der Koordinationszahl des U^{IV} -Ions um mindestens eine Einheit verbunden. Die hiermit demonstrierte Fähigkeit des $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{IV}}$ -Systems, mindestens zwei—möglicherweise aber auch drei—weitere Bindungen zu diskreten Liganden auszubilden, führt zu einigen interessanten Ausblicken: Einmal wird so die jüngst bereits NMR-spektroskopisch besonders nahegelegte Möglichkeit¹ weiter unterstrichen, dass auch in dem Komplex Cp_3UBH_4 mit $\text{X} = \text{BH}_4$ eher mehrere $\text{U}-\text{H}-\text{B}$ -Brückenbindungen statt nur einer einzigen vorliegen dürften. Weiterhin erscheint es nunmehr sinnvoll, den Liganden $\text{X} = \text{Cp}$ in UCp_4 eher als drei- statt als nur einzählig koordiniert zu formulieren, womit angesichts der sehr wahrscheinlichen Äquivalenz aller vier Cp -Liganden hier dem Zentralion U^{IV} als sinnvollste Koordinationszahl die KZ 12 zuzuschreiben wäre.

Die Tatsache, dass gasförmiges Cp_3UF auf Grund massenspektrometrischer Beobachtungen⁸ bereits unter recht milden Bedingungen monomer auftritt, zeigt, dass die $\text{U}-\text{F}-\text{U}$ -Brückenbindungen relativ leicht gespalten bzw. gegebenenfalls auch modifiziert wiederaufgebaut werden können. So weisen auch die hier beschriebenen Ergebnisse verschiedener unabhängiger Untersuchungsmethoden übereinstimmend darauf hin, dass Cp_3UF offenbar je nach den gerade vorliegenden, äusseren Bedingungen in mehreren Erscheinungsformen von unterschiedlicher Molekül- und/oder Elektronenstruktur vorliegen kann. Die folgende schematische Übersicht (Fig. 7) fasst das Ergebnis aller bisherigen Beobachtungen zusammen, wobei aufgrund des jeweiligen Elektronenspektrums zwischen mindestens vier verschiedenen Formen A, B, C und/oder D sowie E zu unterscheiden ist. Besonders bemerkenswert erscheint der spektroskopische Befund, nach dem in Toluol-Lösung beim Übergang von ca. 300° nach ca. 200° K die "Hochtemperaturform" A völlig zugunsten der zwei neuen

* Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist ein zweiter Mehrkernkomplex, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{249}\text{BkCl}]_2$, dargestellt und identifiziert worden (P. G. Lauberau, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, im Erscheinen).

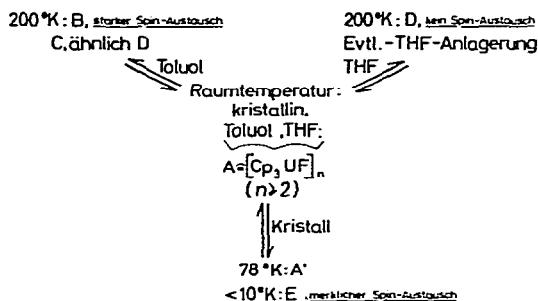


Fig. 7. Schematische Darstellung der bislang aufgefundenen, verschiedenen Erscheinungsformen von Cp_3UF .

Formen B und C verschwindet, von denen B im Gegensatz zu kristallinem Cp_3UF bereits bei 200° K starken Spin-Austausch zeigt.

Angesichts der überraschenden Vielfalt der bislang beobachteten Erscheinungsformen von Cp_3UF ist die Bildung von Mehrkernkomplexen unterschiedlichen Assoziationsgrades vorerst nicht auszuschliessen. Immerhin ist von der Chemie der Dialkylaluminium-fluoride R_2AlF her bekannt, dass hier durchaus dimere, trimere und tetramere Assoziate auftreten können¹⁹.

E. EXPERIMENTELLES

(1). Darstellung der Verbindungen

Nach unseren eigenen Erfahrungen haben sich folgende Verfahren der Darstellung von Cp_3UBr und Cp_3UJ besonders bewährt.

(a). Cp_3UBr . In einem 500-ml-Kolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Hg-Überdruckventil werden 31.8 g UBr_4^* (57 mMol) und 15.6 g KC_5H_5 (150 mMol) in ca. 250 ml C_6H_6 zusammengebracht. Man lässt das Gemisch unter Rühren 8 Tage lang am Rückfluss kochen, und zieht anschliessend das Solvens am Hochvakuum ab. Der trockene Rückstand wird 24 Tage lang mit n-Pentan extrahiert. Dabei werden 22.2 g analysenreines Cp_3UBr in Form von braunen Kristallen gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 80% der Theorie bezogen auf das eingesetzte KC_5H_5 . (Gef.: C, 35.0; H, 2.92; U, 46.50. $C_{15}H_{15}BrU$ ber.: C, 35.10; H, 2.95; U, 46.30%.)

(b). Cp_3UJ . Wie unter (a) beschrieben, lässt man 12.3 g UJ_4 (16.5 mMol) mit 4.9 g KC_5H_5 (47 mMol) 5 Tage lang in Benzol reagieren. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der gut getrocknete Rückstand 10 Std. lang mit C_6H_6 extrahiert. Dabei werden 7.1 g (80% d. Theorie) analysenreines Cp_3UJ in Form von schwarzbraunen Kristallen gewonnen. (Gef.: C, 32.18; H, 2.80; U, 42.40. $C_{15}H_{15}JU$ ber.: C, 32.16; H, 2.70; U, 42.49%.)

(2). Physikalische Messungen

(a). Die Molgewichte wurden mit einem Osmometer der Fa. Knauer, Berlin, bestimmt; die Dipolmomente mit dem Dipolmeter DM 01 der Wissenschaftl.-techn.

* Das wasserfreie UBr_4 liess sich am zweckmässigsten nach einer von E. Dornberger entwickelten Methode erhalten, wobei zunächst dargestelltes UBr_5^{21} durch anschliessende thermische Zersetzung quantitativ in UBr_4 überführt wurde.

Werkstätten Weilheim/Obb. Beide Geräte wurden mit Einrichtungen zum Arbeiten unter Schutzgas versehen.

(b). Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Spectrospin-Spektrometer Typ HFX-90 aufgenommen: die ^1H -NMR-Spektren bei 90 MHz mit interner Stabilisierung auf ein Lösungsmittel-Signal, die ^{19}F -NMR-Spektren bei 60 MHz mit C_6F_6 als internem Standard. Für die Messungen bei variabler Temperatur diente das Temperiergerät der Fa. Bruker, Karlsruhe. Die Temperaturmessungen, geeicht mit den Linienabständen der üblichen Methanol- und Glykolproben der Fa. Varian, sind auf $\pm 2^\circ$ genau.

(c). Die optischen Spektren wurden mit einem Cary 14 Spektrometer erhalten. Zur Aufnahme der Spektren polykristalliner Proben stellten wir Teflon-Presslinge nach einer kürzlich von uns entwickelten neuen Aufnahmetechnik²² dar.

(d). Die IR-Spektren wurden an KBr-Presslingen mit einem Spektrographen Typ IR-7 von Beckman-Instr. aufgenommen; der FIR-Bereich von Cp_3UF wurde auch ergänzend mit einem Beckman IR-11 Instrument untersucht.

(e). Für die magnetischen Messungen nach der Faraday-Methode diente eine Apparatur, die im Prinzip ähnlich wie die von Jahn²³ beschriebene konstruiert ist. Wesentliche Teile bilden hierbei der Forschungsmagnet B-E 25 C 8 der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe, eine elektronische Mikrowaage Typ 4102 von Sartorius und ein Helium-Dewargefäß aus Glas der Fa. Glastechnische Werkstätten, Karlsruhe.

Alle Messungen erfolgten an durchweg fein pulverisierten Proben (ca. 90 mg), die jeweils unter He-Atmosphäre in zylindrische Plexiglas-Behälter mit Schraubdeckel eingeführt wurden. Bei jeder Temperatur wurden in der Regel 13 Messungen bei verschiedenen Magnetfeldstärkewerten zwischen 1000 und 14000 Oe ausgeführt. Innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches war keine Feldstärke-Abhängigkeit der Suszeptibilität festzustellen. Sämtliche Messwerte wurden mittels bekannter Inkremente²⁴ bezüglich des Diamagnetismus von Liganden und Zentralion korrigiert.

DANK

Den Herren E. Dornberger, P. Dressler und W. Troye möchten wir für ihre Mithilfe bei den präparativen Arbeiten und der Ausführung zahlreicher Messungen besonders danken. Weiterhin danken wir den Herren Dr. P. Laubereau und A. Knobloch für den Aufbau der magnetischen Waage im Institut für Heisse Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe.

LITERATUR

- 1 R. V. AMMON, B. KANELLAKOPOULOS UND R. D. FISCHER, *Chem. Phys. Lett.*, 4 (1970) 553.
- 2 (a) R. D. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 412;
(b) R. PAPPALARDO UND C. K. JØRGENSEN, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 632.
(c) R. D. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 155.
- 3 (a) E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 261;
(b) F. CALDERAZZO, R. PAPPALARDO UND S. LOSI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 987;
(c) R. V. AMMON, B. KANELLAKOPOULOS, R. D. FISCHER UND P. LAUBEREAU, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 315.
- 4 B. KANELLAKOPOULOS, E. O. FISCHER, E. DORNBERGER UND F. BAUMGÄRTNER, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 507.
- 5 R. V. AMMON, B. KANELLAKOPOULOS UND R. D. FISCHER, *Radiochim. Acta*, 11 (1969) 162.

- 6 (a) E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 181;
- (b) E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 141;
- (c) R. G. HAYES UND J. L. THOMAS, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2521.
- 7 P. LAUBEREAU, Dissertation, Technische Hochschule, München, 1966.
- 8 J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 152.
- 9 L. T. REYNOLDS UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1965) 246.
- 10 Vgl. Ref. 7 in Ref. 3c.
- 11 Y. HRISTIDU, Dissertation, Universität, München, 1962.
- 12 (a) R. D. FISCHER, A. VOGLER UND K. NOACK, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 135;
- (b) H. H. LINDNER, Dissertation, Universität, München, 1964.
- 13 D. R. EATON UND W. D. PHILLIPS, in J. S. WAUGH (Ed.), *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965.
- 14 G. L. TER HAAR UND M. DUBECK, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1648.
- 15 R. E. CONNICK UND R. E. POULSON, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 568.
- 16 S. P. GABUDA, L. G. FALALEEVA UND J. V. GAGARINSKII, *Phys. Status Solidi*, 33 (1969) 435.
- 17 M. L. ANDERSON UND L. R. CRISLER, CRDL 940327-2 (1968).
- 18 K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, London, 1963, p. 119.
- 19 (a) A. SNELSON, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3202;
- (b) V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 9;
- (c) V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 281.
- 20 P. LAUBEREAU, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 21 F. LUX, *Nachr. Chem. Tech.*, 17 (1969) 129.
- 22 H. SCHMIEDER, E. DORNBERGER UND B. KANELAKOPOLOS, *Appl. Spectrosc.*, im Erscheinen.
- 23 I. JAHN, Diplomarbeit, Technische Hochschule, München, 1966.
- 24 B. N. FIGGIS UND J. LEWIS, in H. B. JONASSEN UND A. WEISSBERGER (Eds.), *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. IV, Wiley, New York, London, Sydney, 1965, p. 137.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) 123–137