

ZUR CHEMIE DES TRIS(CYCLOPENTADIENYL)URAN(IV)-KATIONS IN WÄSSRIGER LÖSUNG

II *. OLIGOMERE METALLOORGANISCHE TETRACYANOMETALLAT-KOMPLEXE DES URAN(IV): BIS(TRIS (*pentabapto*-CYCLOPENTADIENYL)-URAN(IV))-TETRACYANONICKOLAT(II) BZW. -PLATINAT(II)

R.D. FISCHER ** und G.R. SIENEL

Institute für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg und für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. März 1978)

Summary

Novel organometallic uranium(IV) complexes of the composition $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{U}^{\text{IV}}]_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Ni}$ or Pt) have been prepared from Cp_3UCl and $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ in aqueous solution. On the basis of their properties they are characterized as layered oligomeric structures involving squared arrays of both the U and M atoms within the same plane, and a presumably trigonal bipyramidal coordination of the uranium(IV) ion.

Zusammenfassung

Neuartige Uran(IV)-Organyle der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{U}^{\text{IV}}]_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Ni}$ bzw. Pt) werden aus Cp_3UCl und $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ in Wasser dargestellt und auf Grund ihrer Eigenschaften als Oligomere im Sinne einer Schichtstruktur mit jeweils quadratisch in einer Ebene angeordneten U- und M-Atomen charakterisiert. Das Uran(IV)-Ion ist dabei vermutlich trigonal-bipyramidal koordiniert.

Kürzlich ist es uns gelungen, durch Umsetzung von Tris(cyclopentadienyl)-uran(IV)chlorid, Cp_3UCl , mit Kalium-tricyanmethanid, $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$, in Verbindungen des Typs $\text{Cp}_3\text{UC}(\text{CN})_3$ erstmals nahezu luftstabile Vertreter der allgemeinen Verbindungsklasse Cp_3UX zu erhalten, denen auf Grund ihrer besonderen

* I. Teil s. Lit. [1].

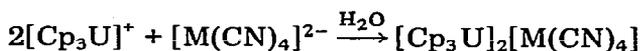
** Korrespondenzadresse: Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.).

Eigenschaften ein polymerer Charakter zugeschrieben werden muss [1]. Wesentliche Aspekte unseres Strukturvorschlages waren (a) die Annahme eines jeweils koordinativ mehrzählig als Brückenligand wirkenden $C(CN)_3$ -Anions und (b) die Postulierung einer derartigen Erweiterung der Koordinationssphäre um das U^{4+} -Ion, dass die drei Cp-Ringnormalen in trigonal-ebener Anordnung jeweils

senkrecht auf einer linearen $\cdot\cdot -C-N-\overset{\diagup}{\underset{|}{U}}-N-C-\cdot\cdot$ Einheit zu stehen kommen.

Diese sterisch durchaus plausible Strukturvorstellung sowie auch die offensichtlich sehr hohe Affinität der $\{Cp_3U\}^+$ -Einheit gegenüber Nitrilgruppen * liessen die Existenzfähigkeit weiterer polymerer Systeme des allgemeinen Typs $[Cp_3U]_n^+[El(CN)_m]^{n-}$ erwarten, in denen das Anion $[El(CN)_m]^{n-}$ vorzugsweise ein Cyanometallat-Komplex wäre. Während bereits die Verbindung Cp_3UCN deutliche Hinweise auf einen, vermutlich linearen, polymeren Aufbau liefert [2,3], gelang es uns allerdings nicht, mit einem der Anionen $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ oder $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ einfache binäre Systeme $[Cp_3U]_n[Fe(CN)_6]_m$ mit den für Polymere erwarteten Eigenschaften zu erhalten **.

Mit $[El(CN)_m]^{n-} = [M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni$ bzw. Pt) lassen sich hingegen glatt nach der bereits in Ref. 1 beschriebenen Fällungsmethode in H_2O die neuartigen Komplexe $[Cp_3U]_2[M(CN)_4]$ darstellen:



($M = Ni, Pt$)

In beiden Fällen entstehen spontan und praktisch quantitativ grüne, polykristalline Niederschläge, die nach längerem Waschen mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum weitgehend analysenrein anfallen. Der Nickelkomplex lässt sich analog wie das in Ref. 1 beschriebene $(C_5H_5)_3UC(CN)_3$ auch in Tetrahydrofuran (THF) und Ethylenglykoldimethylether (DME) darstellen. Die entsprechende Reaktion von $(C_5H_5)_3UCl$ mit $K_2[Pt(CN)_4]$ in THF (zwischen 20 und 80°C) bleibt jedoch überraschenderweise aus.

Die hier erhaltenen Tetracyanometallat-Komplexe sind im Gegensatz zu den Tricyanmethanid-Systemen äusserst luftempfindlich. Sie lösen sich weder in den meisten unpolaren und mässig polaren organischen Medien noch in Wasser, zeigen kein Schmelz- und Sublimationsverhalten und zersetzen sich thermisch ab ca. 250°C (Ni-Komplex) bzw. 300°C (Pt-Komplex). Die meisten Eigenschaften gleichen formal denen der $[Cp_3U]C(CN)_3$ -Komplexe und lassen somit ebenfalls auf einen polymeren Bau schliessen. Die Metallanalysen bestätigen im übrigen das erwartete $Cp_3U/M(CN)_4$ -Verhältnis von 2/1.

Aus der bei Raumtemperatur erhaltenen, korrigierten paramagnetischen Suszeptibilität χ_m von $4874 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pro Formelgewicht $[(C_5H_5)_3U]_2$ -

* So ist uns in allerjüngster Zeit auch schon die Isolierung verschiedener Acetonitril-Addukte $Cp_3UX \cdot CH_3CN$ gelungen [4].

** Erwartet wurde hier insbesondere das System $[Cp_3U]_3[Fe^{III}(CN)_6]$, das ideale Voraussetzungen für ein dreidimensional vernetztes Oligomeres besässe; daneben erschien uns jedoch auch die Bildung verschiedener Systeme $M_n^I [Cp_3U]_m [Fe^{II}(CN)_6]$ ($n + m = 4$) denkbar.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMAN-DATEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE $[\text{Cp}_3\text{U}]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ MIT $\text{M} = \text{Ni}$ UND Pt

In Klammern: Vergleichswerte für $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [5] und $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ [6] (sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, schw - schwach)

M = Ni	M = Pt	Schw.-Typ	Rasse (in D_{4h})
<i>Infrarot-Spektren</i>			
2285sschw	2280sschw		
2170(sh)			
2140sst (2130sst)	2152sst (2138sst)	$\nu(\text{CN})$	e_u
550schw (543st)	510m (508st)	$\nu(\text{MC})$	e_u
437st (433st)	447st (405st)	$\delta(\text{MCN})$	e_u
<i>Raman-Spektren</i>			
2328m ^a			
2157st (2160st)	2180m (2168st)	$\nu(\text{CN})$	a_{1g}
(2149st)	(2149st)	$\nu(\text{CN})$	b_{2g}
1125m			
490schw			
465schw			a_{1g}
250schw			b_{2g}

^a Kombinationsschwingung.

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ergibt sich gemäss $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi_m T}$ ein effektives magnetisches Moment von 4.82 BM.

Läge, wider Erwarten, streng tetraedrisch koordiniertes Ni^{II} mit zwei ungepaarten $3d$ -Elektronen vor, so verbliebe für jedes U^{IV} -Ion formal nur ein μ_{eff} -Anteil von ca. 1 BM. Im Fall von planar koordiniertem und mithin diamagnetischem Ni^{II} ergäbe sich hingegen pro U^{IV} -Ion ein effektives magnetisches Moment von 2.41 BM. Da die niedrigsten bisher an Cp_3UX -System gefundenen effektiven magnetischen Momente bei ca. 2.2 BM liegen (z.B. für $\text{X} = \text{CN}$ [2] und $\text{C}(\text{CN})_3$ [1]), bevorzugen wir auch hier die Annahme von quadratisch-planar koordiniertem Ni^{II} .

Die Infrarot- und Ramanspektren von jeweils in H_2O , THF und DME dargestellten Proben des Komplexes $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ erweisen sich als praktisch identisch und den Spektren des in H_2O dargestellten $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ausserordentlich ähnlich. Die Spektren lassen eindeutig auf das Vorliegen von η^5 -koordinierten Cp-Liganden schliessen.

Im Gegensatz zu den $\text{Cp}_3\text{UC}(\text{CN})_3$ -Systemen, deren $\nu(\text{CN})$ -Schwingungsbanden gegenüber dem Salz $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ sogar leicht nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind, erfahren die $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen der Komplexe $[\text{Cp}_3\text{U}]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ gegenüber $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ eine deutliche hypsochrome Verschiebung (vgl. Tab. 1). Während zumindest im IR-Spektrum von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ das Auftreten einer zusätzlichen Schulter bei 2170 cm^{-1} auf geringfügige Abweichungen von der (lokalen) D_{4h} -Symmetrie des $\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Bereiches schliessen lässt, fehlt in den Raman-Spektren * der zwei metallorganischen Verbindungen

* Im Gegensatz zu den $\text{C}(\text{CN})_3$ -Komplexen zeigen die hier beschriebenen $\text{M}(\text{CN})_4$ -Systeme ein äusserst schlechtes Streuvermögen.

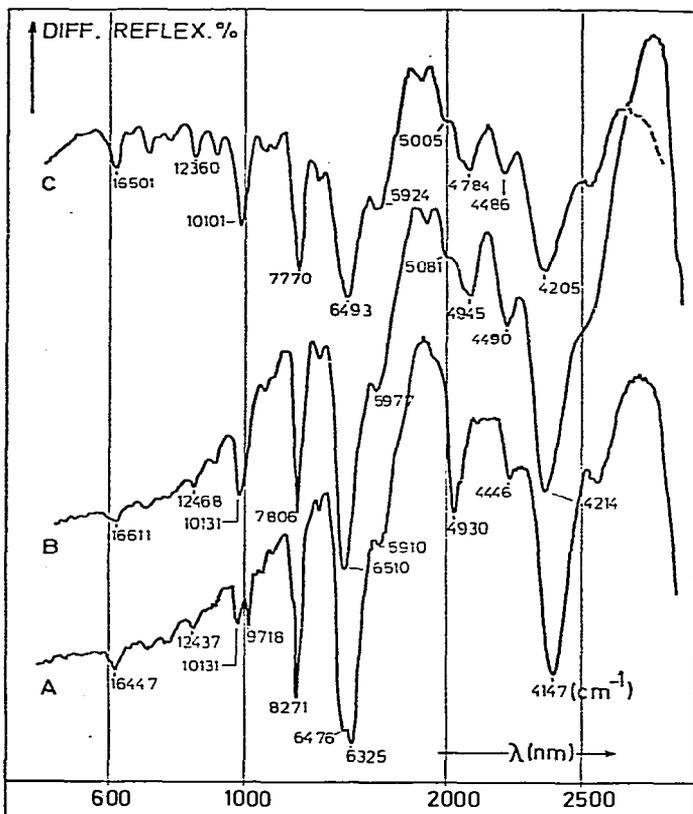


Fig. 1. Diffuse NIR/VIS-Remissionspektren der Komplexe Cp_3UCN (A), $[\text{Cp}_3\text{U}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (B) und $[\text{Cp}_3\text{U}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (C) (Beckman-DK-2A-Spektralphotometer).

jeweils die, in den Spektren der Kaliumsalze deutlich erkennbare, $b_{2g}(\nu(\text{CN}))$ -Bande. Im langwelligeren Bereich des IR-Spektrums (ca. $400\text{--}550\text{ cm}^{-1}$) zeigen die hier erwarteten $\nu(\text{MC})$ - und $\nu(\text{MCN})$ -Schwingungen ebenfalls Hypsochromie-Effekte von wechselnder Grösse.

Die in Remission aufgenommenen NIR/VIS-Elektronenspektren der Tetracyanometallat-Komplexe weisen besonders grosse Ähnlichkeit mit dem Spektrum der Verbindung Cp_3UCN [3] auf (vgl. Fig. 1), das wiederum am ehesten mit den Spektren der Tricyanmethanido-, sowie auch der (in wässriger Lösung beobachtbaren) Aquokomplexe [1] vergleichbar ist. Ein gewisser Unterschied zu den letzteren Systemen ist die relativ schwache Ausbildung der charakteristischen Bande bei $16\,500 \pm 30\text{ cm}^{-1}$. Von den (in bezug auf die Cp-Ringnormalen) für eindeutig trigonal-pyramidale Cp_3UX -Systeme charakteristischen Spektren ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$ etc.) heben sich die der Komplexe mit $\text{X} = \frac{1}{2}\text{M}(\text{CN})_4$ indessen deutlich ab.

In Anlehnung an das für die polymeren $\text{Cp}_3\text{UC}(\text{CN})_3$ -Systeme von uns vorgeschlagene Strukturmodell [1] liegt im Fall der Tetracyanometallat-Komplexe der Gedanke an die in Fig. 2 schematisch wiedergegebene räumliche Anordnung besonders nahe. Dieses Modell trägt in optimaler Weise dem Vorliegen quadra-

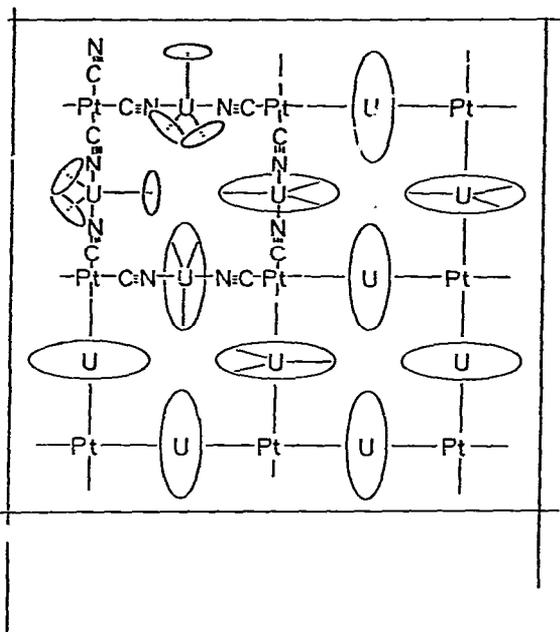


Fig. 2. Strukturvorschlag (schematisch) für die Komplexe $[\text{Cp}_3\text{U}]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ bzw. Pt). Alle U- und Pt-Atome sowie die CN-Gruppen liegen in einer Ebene; die Anordnung der η^5 -Cp-Liganden ist im linken oberen Teil der Skizze angedeutet.

tisch-planarer $\text{M}(\text{CN})_4$ -Gruppierungen, pseudo- D_{3h} -konfigurierter Cp_3U -Einheiten und dem polymeren Charakter des Gesamtsystems Rechnung. Untersuchungen an entsprechenden Raummodellen zeigen, dass im Prinzip nicht nur die freie Rotation jedes Cp-Ringes, sondern auch die jeder Cp_3U -Einheit um die N—U—N-Achse gewährleistet ist.

Die angesichts der besonders herausragenden Stabilität von $\text{Cp}_3\text{UC}(\text{CN})_3$ überraschend hohe Oxidationsempfindlichkeit von $[\text{Cp}_3\text{U}]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ mag in der leichteren Entfernbarekeit von Elektronen aus dem Kollektiv der nunmehr merklich miteinander gekoppelten $\text{M}(\text{CN})_4$ -Einheiten begründet sein. Die Bildung noch relativ gut löslicher Vorprodukte bei der Darstellung von $[\text{Cp}_3\text{U}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ in THF bzw. DME, die erst beim Digerieren in H_2O in die letztlich schwerlöslicheren Polymeren übergehen, erinnert deutlich an die bei der Darstellung von $\text{Cp}_3\text{UC}(\text{CN})_3$ beobachteten Situation [1]. Auch im vorliegenden Fall dürfte der Aufbau idealer Schichtgitter im Sinne von Fig. 2 durch den partiellen Einbau von K^+ - anstelle von Cp_3U^+ -Ionen beeinträchtigt sein. Im idealen Schichtengitter wären die Ni^{2+} - bzw. Pt^{2+} -Ionen in *cis*-Position zu den CN-Liganden völlig unkoordiniert. In den relativ niedrigen C- und H-Analysenwerten spiegeln sich möglicherweise merkliche Abweichungen vom idealen Gitteraufbau wider*.

* Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, dass die gleichfalls ein Schichtengitter ausbildende Verbindung " $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ " $\cong [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_{4/2}][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NC})_{4/2}(\text{NH}_3)_2] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [7] Clathrat-Charakter aufweist.

Experimentelles

Arbeitsvorschrift: (a) Zu einer Lösung von 0.35 g (1.45 mmol) $K_2Ni(CN)_4$ bzw. 0.79 g (2.1 mmol) $K_2Pt(CN)_4$ in 50 ml mehrfach unter absoluter N_2 -Atmosphäre destillierten Wassers tropft man unter Rühren eine frisch auf einer G4-Fritte bereitete und filtrierte Lösung von 1.31 g (2.8 mmol) bzw. 1.97 (4.2 mmol) $(C_5H_5)_3UCl$ in 400–600 ml H_2O . Man filtriert und wäscht den grünen, metallorganischen Niederschlag gründlich mit H_2O . Nach längerem Trocknen am HV bei $+50^\circ C$ erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute völlig Cl- und K-freie Produkte. Analysen: Gef.: C, 36.35; H, 2.89; N, 5.17. $C_{34}H_{30}N_4PtU_2$ (1165.8) ber.: C, 35.03; H, 2.59; N, 4.81%. Gef.: C, 35.0; H, 2.7; N, 5.5; Ni, 6.5; U, 47.2. $C_{34}H_{30}N_4NiU_2$ (998.7) ber.: C, 40.8; H, 3.0; N, 5.6; Ni, 5.8; U, 47.6%.

(b) Man rührt 1.37 g (2.92 mmol) $(C_5H_5)_3UCl$ und 0.34 g (1.40 mmol) $K_2Ni(CN)_4$ solange bei Raumtemperatur in ca. 200 ml THF, bis die Farbe der anfangs dunkelbraunen Lösung nach grün umgeschlagen ist. Nach weiteren 8 Std. Erhitzen am Rückfluss wird vom unlöslichen Rückstand abfiltriert, und der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand 2 Std. am HV getrocknet. Dieses Rohprodukt wird mehrere Tage lang mit n-Pentan extrahiert und anschließend mit N_2 -gesättigtem H_2O digeriert. Trocknen am HV ergibt völlig Cl- und K-freies Produkt in polykristalliner Form (Ausbeute 97.5%). Analyse: Gef.: C, 33.93; H, 2.62; N, 5.0; Ni, 7.0; U, 47.0. $C_{34}H_{30}N_4NiU_2$ (998.7) ber.: C, 40.8; H, 3.00; N, 5.6; Ni, 5.8; U, 47.6%.

Dank

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. G.G. Rosenbauer für die Durchführung der magnetischen Messung und dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 R.D. Fischer und G.R. Siemel, Z. Anorg. Allg. Chem., 419 (1976) 126.
- 2 B. Kanellakopoulos, E. Dornberger und H. Billich, J. Organometal. Chem., 76 (1974) C42.
- 3 R.D. Fischer und G.W. Landgraf, unveröffentlichte Untersuchungen; cf. G.W. Landgraf, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1975.
- 4 R.D. Fischer, E. Klähne und J. Kopf, Manuskript in Vorbereitung.
- 5 R.L. McCullough, L.H. Jones und G.A. Crosby, Spectrochim. Acta, 16 (1960) 929.
- 6 D.M. Sweeny, I. Nakagawa, S.-I. Mizushima und J.V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 889.
- 7 J.H. Rayner u. H.M. Powell, J. Chem. Soc., (1952) 319.