

ZUR KENNTNIS DES DIAQUA-TRIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)URAN(IV)-KATIONS: ISOLIERUNG UND EIGENSCHAFTEN DES SALZES [(C₅H₅)₃U(OH₂)₂]NO₃

R.D. FISCHER *, E. KLÄHNE und G.R. SIENEL

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

(Eingegangen den 26. April 1982)

Summary

In contrast to the re-examined system {Cp₃UCr(NCS)₄(NH₃)₃·2H₂O} which appears to contain weakly hydrogen-bonded H₂O rather than a genuine [Cp₃U(OH₂)₂]⁺ cation, the salt-like precipitate [Cp₃U(OH₂)₂]NO₃ is shown to be the first well-defined {Cp₃U(IV)}⁺-derivative of adequate stability, the anion of which is not coordinated to the central metal. Ample evidence for the existence of similar, but mostly metastable precipitation products [Cp₃U(OH₂)₂]X and [Cp₃UX·OH₂], respectively, (X = e.g. Cl, Br, I, ClO₄, HCO₂ including the replacement of H₂O by NH₃) is presented. Some interesting, common features of organo-uranium- and -tin-systems, R₃M^{IV}X, are elucidated.

Zusammenfassung

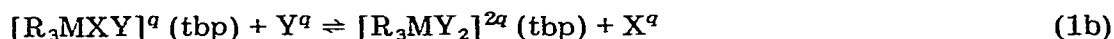
Im Gegensatz zu dem erneut untersuchten System {Cp₃UCr(NCS)₄(NH₃)₂·2H₂O}, in dem H₂O über schwache Wasserstoffbrücken gebunden und nicht in Form des echten [Cp₃U(OH₂)₂]⁺-Kations koordiniert vorliegt, erweist sich das aus H₂O fällbare "Salz" [Cp₃U(OH₂)₂]NO₃ als das erste wohldefinierte {Cp₃U(IV)}⁺-Derivat, dessen Anion nicht an das Zentralmetall koordiniert ist. Zahlreiche Hinweise auf die Existenz verschiedener weiterer, meist jedoch metastabiler Fällungsprodukte [Cp₃U(OH₂)₂]X bzw. auch [Cp₃UX·H₂O] (X = z.B. Cl, Br, I, ClO₄, HCO₂, sowie auch die Substitution von H₂O durch NH₃) liegen vor. Einige interessante Gemeinsamkeiten von Uran- und Zinn-Organen des Typs R₃M^{IV}X werden erörtert.

Einleitung

Die meisten bis heute auch röntgenographisch aufgeklärten Tris(η^5 -cyclopentadienyl)uran(IV)-Komplexe, Cp₃UX, sind quasi-tetraedrisch bzw. trigonal-pyramidal (tp) aufgebaut [1]. 1978 haben wir erstmals gezeigt, dass auch trigonal-bipyramidal (tbp) konfigurierte Derivate, [Cp₃UXY]^q (q = 0, +1)

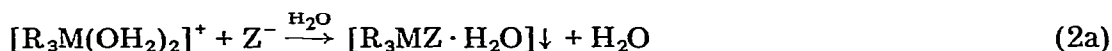
existenzfähig sind [2], und inzwischen deutet sich an, dass auf der Grundlage solcher tbp-Systeme (einschliesslich $q = -1$) ein umfangreicher Teilbereich der Uran(IV)-organischen Chemie beruht [3].

In der Ausbildung von Gleichgewichten gemäss Gl. 1 besteht offenbar eine



($q = 0$ oder -1)

interessante Analogie zwischen Uran(IV)- und Zinn(IV)-organischen [4] Systemen R_3MX . Ist z.B. $X = \text{Halogen}$ ($X \neq F$ [3,5]), so lösen sich die entsprechenden Verbindungen ($M = U: R = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ bzw. $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$; $M = \text{Sn}: R = \text{z.B. } \eta^1\text{-CH}_3$) leicht in Wasser ($\text{H}_2\text{O} = Y$) unter Ausbildung vermutlich hydratisierter tbp-Systeme wie $[R_3M(\text{OH}_2)_2]^+$, $[R_3M(\text{OH}_2)\text{OH}]^{20}$ etc. Aus diesen schwach sauren Lösungen ($\text{pH} \sim 6-4$) lassen sich meist quantitativ wohldefinierte Niederschläge ausfällen (Gl. 2):



Bemerkenswert ist, dass, abgesehen von der überraschenden Stabilität aller C—M-Bindungen gegenüber H_2O , die Fällungsprodukte entweder schon völlig H_2O -frei oder als meist sehr labile ($M = U$: noch grüne) Addukte " $R_3MZ \cdot \text{H}_2\text{O}$ " anfallen. Während mit $M = \text{Sn}$ mindestens ein auch analysenreiner, fester Diaqua-Komplex $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]X$ isoliert worden ist [6], stehen der seit langem wohlbekanntem, hohen Bildungstendenz des hydratisierten Cp_3U -Kations [7] in wässriger Lösung (Gl. 1) bis heute nur erfolglose bzw. in einem Fall ($X = [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$) nicht erschöpfend ausgewertete Versuche der Darstellung fester, salzartiger Produkte $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]X$ gegenüber.



So haben Wilkinson et al. schon 1956 gemäss Gl. 2 aus Cp_3UCl und Reinecke's Salz ein spektroskopisch nicht weiter charakterisiertes Fällungsprodukt isoliert, dem allein auf Grund seiner Metallanalysen die Zusammensetzung " $[\text{Cp}_3\text{U}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ " zugeschrieben wurde [7]. Wir erhielten in analoger Weise nach zweistündigem Trocknen des gewaschenen Niederschlages am Hochvakuum (HV) bei Raumtemperatur ein polykristallines, braunes Produkt, dessen ausführliche Elementaranalyse gut mit der Formulierung des Diaqua-Komplexes $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$, bzw. auch des Dihydrats, $\{\text{Cp}_3\text{UCr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (A), vereinbar ist. Etwas "schärferes" Trocknen am HV ($12 \text{ h} / 40^\circ \text{C}$) liefert indessen völlig H_2O -freies $\{\text{Cp}_3\text{UCr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2\}$ (B). Die IR-Spektren von A und B sind einander überraschend ähnlich. So fehlen im "scharf" getrockneten Komplex B lediglich die ν - und δ -(OH)-Banden des Dihydrats (3560m , 3445m , 1665m , 1645m), und ein in Anwesenheit von H_2O beobachtbares, symmetrisches Signaldublett im Bereich der δ -NH-Schwingungen (1252st , 1264st) geht in das für $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ charakteristische [8] starke Singulett bei 1256 cm^{-1} über. Dieser Befund schliesst das Vorliegen schwacher

Wasserstoffbrücken zwischen NH_3 und H_2O nicht aus und führt zugleich angesichts der deutlichen Verschiebung von $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen gegenüber Reinecke's Salz ($\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$: 2050, 2120; A und B: 2080 sst, 2135 st) zu der bevorzugten Annahme schwacher $\text{NCS} \cdots \text{U}$ -Wechselwirkungen.

Während das optische Spektrum von B (polykristallines Material, eingebettet in einen Teflon-Pressling [9]) dem einer Lösung von Cp_3UCl in H_2O sehr ähnelt und daher für einen tbp -Komplex charakteristisch ist, weist das entsprechende NIR/VIS-Spektrum einer THF-Lösung intermediären Charakter zwischen tbp - und tp -Koordination auf. Die isotrope ^1H -NMR-Verschiebung Δ^{iso} der Cp-Ringprotonen zeigt in THF- d_8 -Lösung zwischen -40 und $+60^\circ\text{C}$ praktisch den gleichen Temperaturverlauf wie für eindeutig tp -konfigurierte Cp_3UX -Systeme (Tab. 1). Der Einfluss des neben U^{IV} gleichfalls paramagnetischen Cr^{III} -Ions verhindert hier die Beobachtung der NH_3 -Protonensignale und führt auch zu einer merklichen, mit sinkender Temperatur zunehmenden Verbreiterung der Ring-Cp- und Lösungsmittel-Resonanzen. Die NIR/VIS- und NMR-spektroskopischen Befunde zeigen mithin, dass das Cp_3U -System auch in B noch

gemäss $\text{Cr}-\text{NCS} \cdots \text{U} \cdots \text{SCN}-\text{Cr}$ über NCS-Brückenbindungen koordiniert sein dürfte, die schon durch THF zumindest teilweise gelöst werden. Eine entsprechende tbp -Koordination nehmen wir vorzugsweise auch für A an.

$X = \text{BF}_4$ und ClO_4

Ersetzt man bei der Fällung gemäss Gl. 2 das Reineckeat-Anion durch das Tetrafluoroborat-Ion BF_4^- , so erhält man nicht den aus Cp_3UF und BF_3 in C_6H_6 darstellbaren Komplex Cp_3UBF_4 [10] sondern unmittelbar die bereits bekannten [5,11], grünen Komplexe Cp_3UF ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$). Ein vergleichbares Verhalten zeigen übrigens die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$, die mit PF_6^- bzw. BF_4^- -Anionen zu $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ [13] bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SbF}_2$ [14] reagieren.

Sättigt man eine konzentrierte wässrige Lösung von Cp_3UCl mit NaClO_4 , so fällt entweder sofort ein brauner Niederschlag aus, oder es entstehen wohl ausgebildete, bis zu mehrere mm lange, grüne Kristallnadeln. Das offensichtlich metastabile grüne Fällungsprodukt geht im Laufe weniger Stunden in wässriger Suspension spontan bzw. bei allen Versuchen seiner Isolierung sofort in ein braunes Pulver über. Das hier letztlich erwartete und bereits auf anderem Wege dargestellte, tiefgrüne [15] $\text{Cp}_3\text{UOClO}_3$ erleidet somit unter den vorliegenden Bedingungen, ähnlich wie bei der Umsetzung von Cp_3UCl mit AgClO_4 [7], rasch weitere Zersetzung. Bislang liess sich hier nicht entscheiden, welchem der drei möglichen tbp -Systeme: $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{ClO}_4)(\text{OH}_2)]$ oder $\text{Na}[\text{Cp}_3\text{U}(\text{ClO}_4)_2]$ das labile, grüne Primärprodukt zuzuordnen ist.

$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Aus konzentrierten wässrigen Cp_3UCl -Lösungen fallen nach ihrer Sättigung mit Alkalihalogenid NaX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I) stets hellgrüne Niederschläge aus, die im Fall $X = \text{Br}$ und Cl in nahezu trockene Pulver überführt und NIR/VIS-spektroskopisch (Teflon-Pressling) vermessen werden können. Die erhaltenen optischen Spektren (vgl. Tab. 2) bestätigen zweifelsfrei das Vorliegen einer tbp -

TABELLE 1

ISOTROPE ^1H -NMR-VERSCHIEBUNGEN Δ^{iso} UND HALBWERTSBREITEN $\Delta_{1/2}$ VON $\{\text{Cp}_3\text{UCr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2\}$ UND (EINGEKLAMMERT, Δ^{iso}) $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{UNCS}$ IN THF- d_8 (Standard: Cp_3ThCl)

Temperatur (K)	Δ^{iso} (ppm) Cp	$\Delta_{1/2}$ (Hz)		
		Cp	THF(α -CH ₂)	THF(β -CH ₂)
333	7.96 (6.95)	17	12	10
323	8.06			
313	8.26	20	15	11
303	8.27			
299	8.29	21	18	12
273	8.87	27	27	14
253	9.27 (8.40)	39	51	30
233	9.57	55	75	39
213	9.97	90	—	—
193	10.17 (9.70)	129	—	—

Koordination. Bereits unter schwachem Vakuum bzw. im Exsikkator wandeln sich die grünen Fällungsprodukte in trockenes, braunes Cp_3UX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) um (Labilität der grünen Fällungsprodukte: $\text{I} \gg \text{Br} > \text{Cl}$). Auf diese Weise gelingt sehr leicht die Überführung von Cp_3UCl in Cp_3UBr oder Cp_3UI in Ausbeuten von ca. 60%. Rotbraunes Cp_3UCl hatten Wilkinson et al. demgegenüber durch Zugabe von Salzsäure zu einer grünen Cp_3UCl -Lösung in H_2O direkt erhalten [7]. Wegen des Fehlens von NaCl in den erschöpfend getrockneten

TABELLE 2

5f-5f-LIGANDENFELDÜBERGÄNGE VON $[\text{Cp}_3\text{UXY}]^q$ - BZW. Cp_3UX -SYSTEMEN ($q = 0$ oder $+1$) IN FÜR tbp -KOORDINATION CHARAKTERISTISCHEN NIR/VIS-BEREICHEN

X/Y	Lösungs- bzw. Einbettungsmitteln	Bereich: $16500 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$	Bereich: $6450 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$	Bemerkung
Cl	THF	(16535) ^a	—	tp-Koord.
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	H_2O	16528	6523, 6410	Cl ^c
Cl/ H_2O	Teflon	16505	6523, 6386 6255	d
Br/ H_2O	Teflon	16503	6491, 6412	d
Cl/ NH_3	Teflon	16539	6552, 6422	d
Cl/ NCCH_3	NCCH_3	16667	6509	
NO_3	THF	(16377) ^{a,b}	—	tp-Koord. ^e
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	THF	16535	6552, 6511 6402	NO_3 ^{c,e}
$\text{NO}_3/\text{NCCH}_3$	NCCH_3	16666	6501	
NCS	THF	(16441) ^a	—	tp-Koord.
NCS/ NCCH_3	Teflon	16442	6518, 6454	
$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$	Remiss (Pulver)	16520	6501 (5980)	Form B
HCO_2	Teflon	ca. 16667	6306	vgl. Text

^a Sehr schwache Extinktion. ^b Starker Anstieg der Extinktion unterhalb 900 nm. ^c Anion ist nicht koordiniert. ^d Position des Anions nicht angebar. ^e Vgl. Abb. 1.

braunen Endprodukten ist das Vorliegen der Spezies $\text{Na}[\text{Cp}_3\text{UX}_2]$ auch in den noch geringfügig feuchten, grünen Vorprodukten auszuschliessen.

$X = \text{NO}_3$

Beim Versetzen einer wässrigen Cp_3UCl -Lösung mit Alkalinitrat im etwa

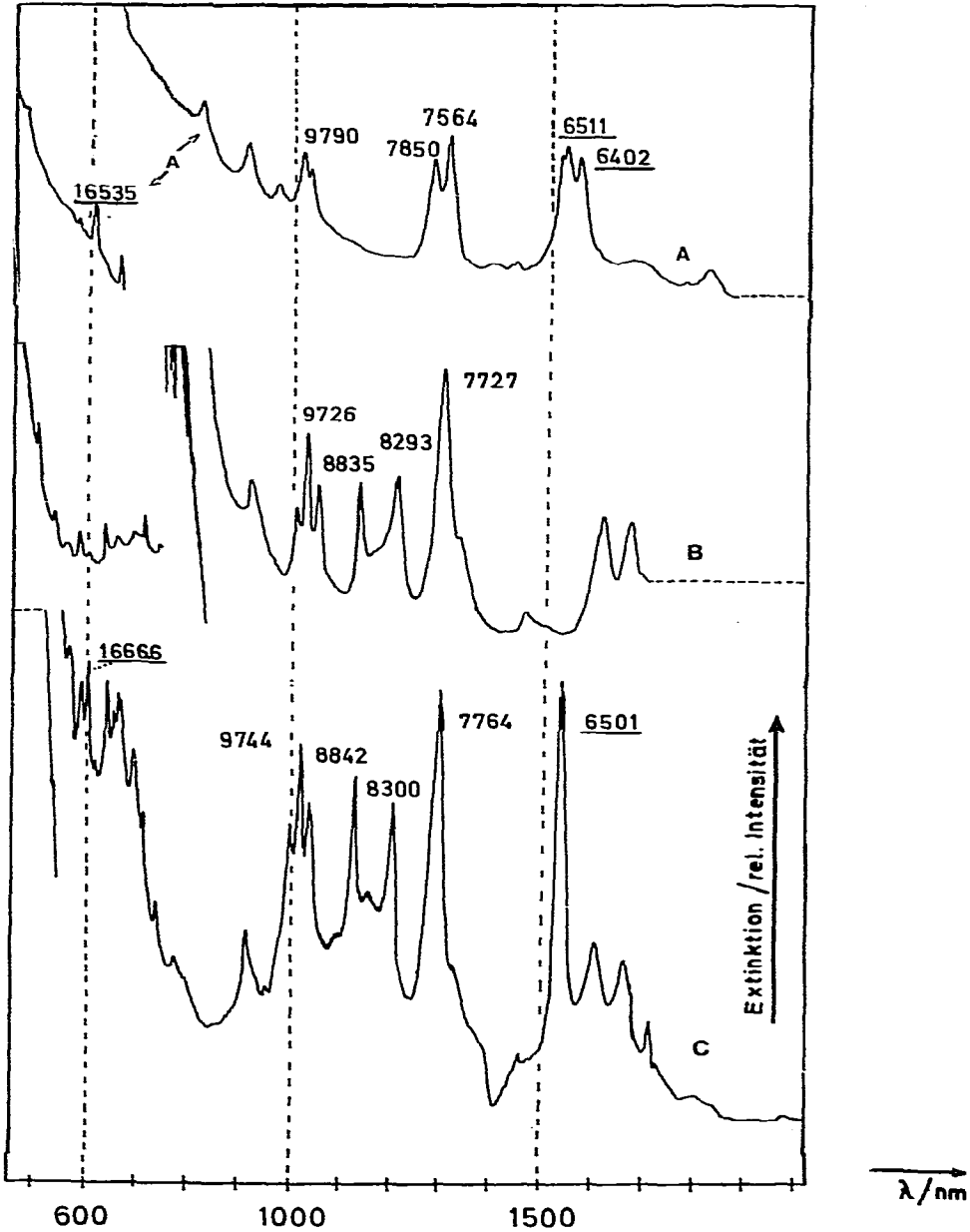


Fig. 1. NIR/VIS-Spektren (2000–600 nm) von A: $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$ (Teflon-Pressling), B: Cp_3UNO_3 (THF-Lösung) und C: $\text{Cp}_3\text{UNO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (CH_3CN -Lösung). Die in Tab. 2 wiedergegebenen Absorptionen (in cm^{-1}) sind unterstrichen.

fünffachen molaren Überschuss fällt in ca. 60% Ausbeute ein wiederum grünes Primärprodukt aus, das bei Raumtemperatur auch am Ölpumpenvakuum 1–2 h lang seine grüne Farbe beibehält und ein für *tbp*-Systeme charakteristisches NIR/VIS-Absorptionsspektrum (Teflon-Pressling, vergl. Fig. 1 und Tab. 2) liefert. Die als trockenes Pulver isolierbare grüne Verbindung (C) erweist sich auf Grund ihres IR-Spektrums als H₂O-haltig, und die Elementaranalysen sind mit der Zusammensetzung [$\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2$] NO_3 optimal vereinbar.

Das anfangs hellgrüne Primärprodukt C neigt nach mehrmaligem Waschen mit Pentan schon am schwachen Vakuum ($\sim 10^{-2}$ bar) zur Verfärbung nach dunkelgrün; im lebhaften N₂-Strom verfärbt es sich bald weiter nach braun, und am HV (ca. 10^{-3} bis 10^{-4} bar) tritt bereits bei Raumtemperatur sofortige Braunfärbung ein. Nach mehrstündigem Trocknen am HV bei Raumtemperatur erhält man als Endprodukt das von Kanellakopulos et al. bereits auf anderem Wege dargestellte [15] schwarzbraune Cp_3UONO_2 (D). Dieses erweist sich als in H₂O praktisch unlöslich. Das IR-Spektrum (Nujol-Paste, vgl. Fig. 2) belegt die Abwesenheit von H₂O, und das NIR/VIS-Spektrum zeigt das für *tp*-Systeme charakteristische Aussehen (Fig. 1). Mithin dürfte der NO_3 -Ligand in D anders als im oligomeren Sn-Organyl $(\text{CH}_3)_3\text{SnNO}_3$ [18] keine Brückenfunktion zwischen je zwei Cp_3U -Einheiten ausbilden.

Von besonderem Informationsgehalt über den Aufbau der Produkte C und D sind deren IR-Spektren im Bereich der $\nu(\text{OH})$ - und $\nu(\text{NO}_2)$ -Absorptionen (Fig. 3 und 4). So zeigt das Spektrum einer vorsichtig bereiteten Nujol-Paste von C ausgeprägte Absorptionen von H-verbrücktem H₂O (vgl. Tab. 3), jedoch

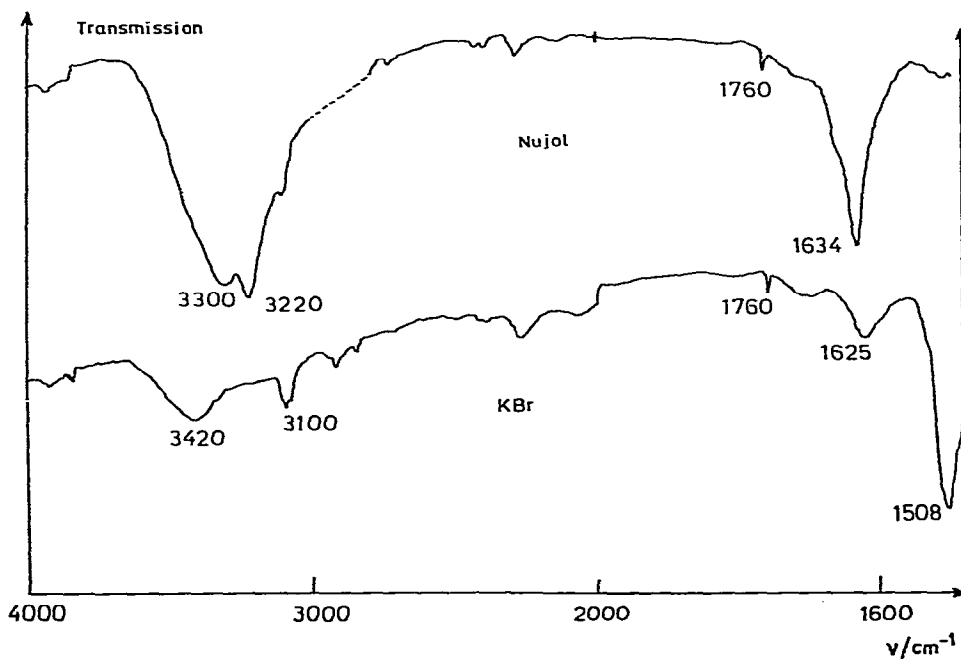


Fig. 2. Einfluss der Probenpräparation (Nujol bzw. KBr) auf das IR-Spektrum von [$\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2$] NO_3 im Bereich der H₂O-Absorptionen.

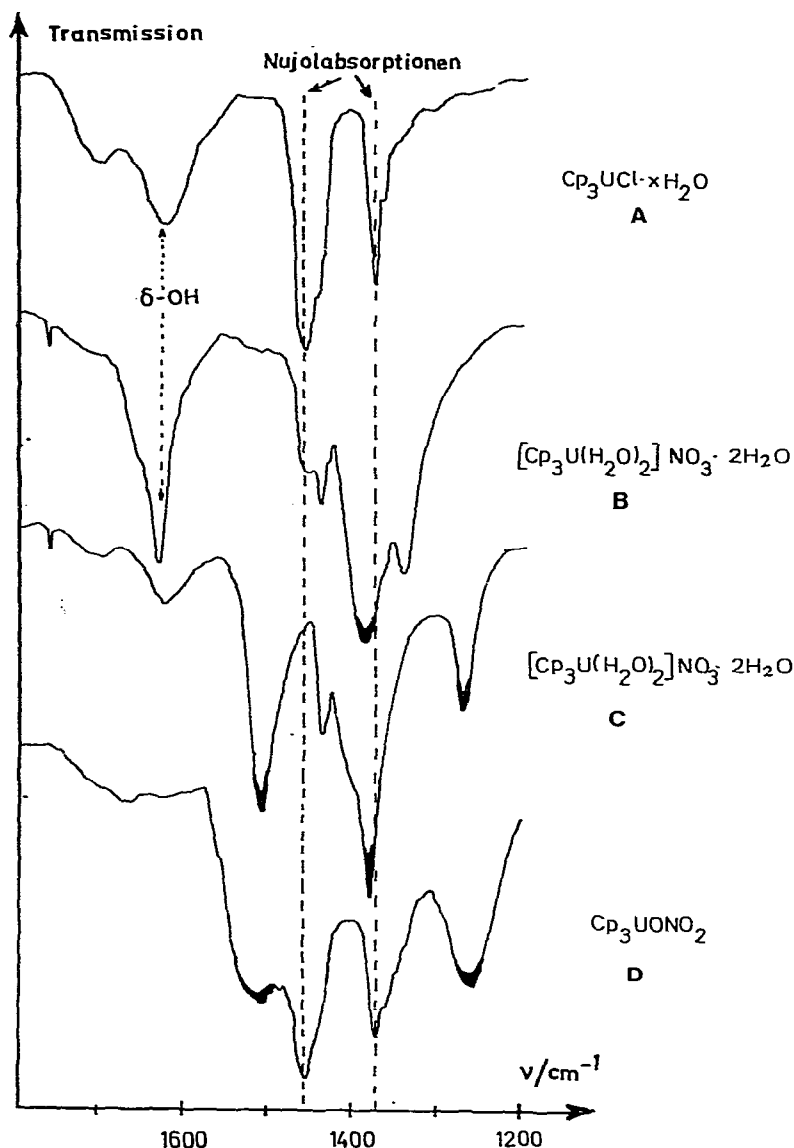


Fig. 3. Gegenüberstellung der IR-Spektren im $\nu(\text{NO}_2)$ -Bereich von A: $[\text{Cp}_3\text{UCl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ bzw. $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{-Cl}$ (Nujol); B: $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$ (Nujol, grün); C: $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$ (KBr, braun) und D: Cp_3UONO_2 (Nujol). Die NO_3 -Absorptionen sind markiert.

nur eine einzige, für unkoordiniertes ("frei ionisches") NO_3^- charakteristische Bande bei 1390 cm^{-1} (Tab. 4). Somit kann in C keine der zwei axialen Koordinationsstellen des Cp_3U^+ -Kations von Nitrat-O-Atomen besetzt sein, so dass für die grüne Spezies als einzige Alternative die Einbettung quasi-freier, trigonalplanarer NO_3^- -Ionen zwischen thp -konfigurierte $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]^+$ -Kationen in Frage kommt. KBr-Presslinge von C ergaben demgegenüber stets Spektren, in denen ausser der noch intensiveren $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1390 cm^{-1} bereits zwei weitere, für koordiniertes NO_3 (lokale Symmetrie: C_{2v}) charakteristische

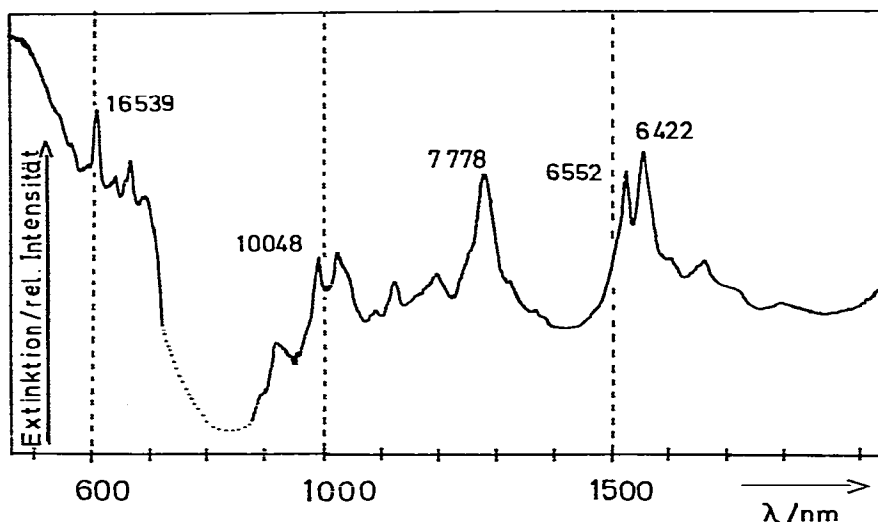


Fig. 4. NIR/VIS-Spektrum des grünen Addukts "Cp₃UCl·NH₃" (Teflon-Pressling) zwischen 600 und 2000 nm.

Absorptionen (bei 1270 und 1508 cm⁻¹) auftreten. Offenbar vermag das hier verwendete KBr dem [Cp₃U(OH₂)₂]⁺-Kation teilweise H₂O zu entziehen. Bereits stärker am Vakuum entwässerte Proben zeigen auf Kosten der Bande bei 1390 cm⁻¹ eine weitere Intensitätszunahme des Bandespaars bei 1270 und 1508 cm⁻¹, der eine kontinuierliche Abnahme der relativen Intensität der δ(OH)-Bande bei 1634 cm⁻¹ parallel läuft. Die für die Cp-Liganden besonders charakteristischen Absorptionen bei 798 und 1010 cm⁻¹ bleiben in ihrer Lage und relativen Intensität unverändert. Bemerkenswert ist, dass KBr-Presslinge des braunen Produkts D unabhängig von der Art seiner Darstellung [16] niemals ganz frei von der für ionisches NO₃⁻ charakteristischen Absorption bei 1390 cm⁻¹ erhalten werden, was auf einen teilweisen Austausch auch von koordiniertem NO₃⁻ durch Br⁻ während des Fliessvorganges des KBr hindeutet [17].

Die Reaktion von Cp₃UCl mit KNO₃ (1/1) in Acetonitril führt nicht zu dem salzartigen Primärprodukt [Cp₃U(NCCH₃)₃]NO₃, sondern unmittelbar zum Neutralkomplex [Cp₃UONO₂·NCCH₃] (E). Die ν(CN)-Schwingung des koordinierten CH₃CN liegt gegenüber freiem CH₃CN ähnlich verschoben wie in den schon bekannten Homologen [Cp₃UX·NCCH₃] (Tab. 5). Die charakteristischen IR-Absorptionen des NO₃-Liganden gleichen denen des tp-Systems Cp₃UONO₂ (Tab. 4); das optische Spektrum (Tab. 2) lässt allerdings trotz der bräunlich-grünen Farbe keinen Zweifel an einer tbp-Koordination in E. Obwohl die ν(NO₂)-Daten strukturelle Details des koordinierten NO₃-Liganden nur unvollkommen wiedergeben, sind sämtliche uns vorliegenden spektroskopischen Befunde optimal mit dem Vorliegen von koordinativ-einzähnigem, nicht verbrückendem NO₃ in C und D vereinbar. Während E am HV bei Raumtemperatur unverändert bleibt, gelingt beim Auflösen in THF die saubere Abspaltung des Acetonitrils unter Bildung von D. D lagert andererseits CH₃CN nicht wieder an.

Die Existenz von E (sowie von Cp₃UNCS·OH₂ [2]) lässt erwarten, dass bei

TABELLE 3
 IR-ABSORPTIONEN VON KOORDINIERTEM UND/ODER H-VERBRÜCKTEM H₂O IN VERSCHIEDENEN U^{IV}-, Sn^{IV}- UND Ti^{III}-ORGANYLEN

Verbindung	$\nu(\text{OH})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{OH})$ (cm^{-1})	Bemerkung	Lit.
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	3580, 3515, 3465	1655	koordiniert und "freies" H ₂ O	diese Arbeit
$\{\text{Cp}_3\text{UCr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$	3560, 3445	1665, 1645	H ₂ O nicht koordiniert	diese Arbeit
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	3520, 3460	1610, 1595	Ti(OH ₂)- und (μ -H ₂ O)Ti ₂ -Koordiniert	[12]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	3450	1592		[6]
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]_2\text{NO}_3$	3420	1625	^a	diese Arbeit
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]_2\text{NO}_3$	3300, 3220	1650, 1645, 1634	^b	diese Arbeit
$[(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	3280	1645	OH ₂ ··· O ₂ NO-Wechselwirkung ^b	[25]

^a KBr-Tablette. ^b Nujol-Paste.

TABELLE 4
 ORGANYL-NITRATE

Verbindung	N—O-Valenzschwingung(en)			Bemerkung	Literatur
KNO_3	1383			NO_3^- unkoord.	[8]
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3^a$	1390	(1345 ^c)		NO_3^- unkoord.	diese Arbeit
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3^b$	1508	1380	1270	NO_3^- unkoord. und koord.	diese Arbeit
$\text{Cp}_3\text{UONO}_2^a$	1510		1260	tp-Koord.	diese Arbeit
$\text{Cp}_3\text{UONO}_2^b$	1510	1382	1269		[16]
$\text{Cp}_3\text{UONO}_2 \cdot \text{NCCH}_3$	1515		1272	tbp-Koord.	diese Arbeit
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{ONO}_2)_2$	(1580) 1515		1275		[27]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	1360			NO_3^- unkoord.	[26]
$[(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2]_n$	1484		1270	polymer	[26]
$(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2 \cdot \text{py}^d$	1465		1290		[18]
$[(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	1455		1300	polymer	[25]

^a Nujol-Paste. ^b KBr-Tablette. ^c Absorption erscheint nur für $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$ in Nujol, ^d py = Pyridin.

der Entwässerung von C der definierte, teilentwässerte Komplex $[\text{Cp}_3\text{UONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (F) durchlaufen wird, der vermutlich wegen seiner grossen spektroskopischen Ähnlichkeiten mit C einerseits (NIR/VIS, IR: H_2O -Koordination) sowie E andererseits (IR: NO_3^- -Koordination) schwer zu identifizieren ist. Die Verbindung E ist formal mit dem vergleichsweise stabilen, über H-Brückenbindungen oligomerisierten Sn-Organyl $[(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ [24] vergleichbar; das C entsprechende Salz $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$ ist in reiner Form nicht bekannt.

$X = \text{HCOO}$

Versetzt man eine konzentrierte wässrige Lösung von Cp_3UCl mit Natriumformiat (ca. 1/4), so fällt wieder spontan ein hellgrüner Niederschlag aus, der sich im Gegensatz zur Nitratfällung jedoch nur unter deutlichen Veränderungen

TABELLE 5

$\nu(\text{CN})$ -ABSORPTIONEN UND BENACHBARTE FERMI-RESONANZEN ($\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_3)$) VERSCHIEDENER KOMPLEXE VOM TYP $[\text{Cp}_3\text{UX} \cdot \text{NCCH}_3]$

Verbindung	$\nu(\text{CN})$ (cm^{-1})	Fermi-Resonanz	Literatur
CH_3CN	2253.5	2293.0	[2]
$\text{Cp}_3\text{UCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2274.0 2250.0 sh	2301.0	[2]
$\text{Cp}_3\text{UNCS} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2268.5	2298.0	[2]
$\text{Cp}_3\text{UNCBH}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	2270.0	2296.0	[3]
$\text{Cp}_3\text{UONO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2271.3 2250.0 sh	2303.8	diese Arbeit

isolieren lässt. Das trotz vorsichtiger Trocknungsversuche letztlich erhaltene, völlig wasserfreie braune Endprodukt löst sich weder nennenswert in H_2O noch in Toluol oder THF. Sein NIR/VIS-Spektrum (Teflon) weicht mit ungewöhnlich breiten Absorptionen vom sonst üblichen Erscheinungsbild ab; es ähnelt aber, trotz der braunen Farbe des Produkts, mehr dem Spektrum eines tpb - als eines tp -Systems (Tab. 2). Das IR-Schwingungsspektrum enthält sämtliche für η^5 -koordinierte Cp-Liganden charakteristischen Signale. Die Frequenz der $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ -Schwingung des koordinierten HCO_2 -Liganden liegt mit 1560 cm^{-1} noch tiefer als für das oligomere $[(\text{CH}_3)_3\text{SnCO}_2\text{H}]_n$ (1580 cm^{-1} [19]) und schliesst somit das Vorliegen von monomerem Cp_3UOCHO aus.

Diskussion

In der grünen Verbindung $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$ (C) liegt das erste elementar-analytisch und auch IR- sowie NIR/VIS-spektroskopisch abgesicherte Beispiel für ein isolierbares Salz des seit 1956 lediglich ad hoc als in wässriger Lösung existent angenommenen $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]^+$ -Kations vor. Aus den in Tab. 3 zusammengestellten IR-Daten für koordiniertes H_2O geht hervor, dass nicht zuletzt in C Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H_2O -Liganden und dem quasi-freien NO_3^- -Ion ausgebildet und vermutlich auch für die Stabilität von C massgeblich sein dürften. Röntgenographisch sind kürzlich entsprechende Wechselwirkungen zwischen koordiniertem H_2O und "freiem" NO_3^- in der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ nachgewiesen worden [20]. Die durch Fällungsreaktion in H_2O erhältliche grüne Spezies "[$\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2$]BPh $_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ " [21] bietet naturgemäss weniger günstige Voraussetzungen für Wasserstoffbrückenbindungen als C (vgl. hierzu auch Tab. 3); tatsächlich verliert es sein Koordinationswasser bereits rasch bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre.

Gegenüber den zwei konkurrierenden Liganden H_2O und NO_3^- verhält sich das Uranorganyl $\{\text{Cp}_3\text{U}\}^+$ mithin ähnlich wie das $\{\text{UO}_2\}^{2+}$ -Ion, welches bekanntlich den anionischen Liganden leicht bevorzugt [22]. Das $3d$ -Metallorganyl $\{\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\}^{2+}$ [20] dürfte angesichts seiner vergleichsweise grösseren Affinität zu H_2O eher mit Beispielen aus der Mehrzahl der klassischen $3d$ -Metallnitrate $[\text{M}(\text{OH}_2)_n](\text{NO}_3)_m$ vergleichbar sein, während das Ti^{III} -System $\{\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\}^+$ [12] möglicherweise einen Übergangstyp repräsentiert.

Sn-Organyle vom Typ $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]\text{X}$ weisen offenbar eine noch geringere Stabilität als die entsprechenden U-Organyle $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{X}$ auf. Während z.B. die Sn-Verbindung mit $\text{X} = \text{NO}_3$ noch unbekannt ist, sind auf der anderen Seite zahlreiche homologe Ammin-Komplexe $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$ (einschliesslich $\text{X} = \text{NO}_3$ [23]) beschrieben worden. Eigene Versuche haben ergeben, dass z.B. beim Aufkondensieren von NH_3 auf festes Cp_3UCl sofort eine nur wenig konzentrierte, hellgrüne Lösung entsteht. Innerhalb von 1–2 Minuten färbt sich allerdings auch der feste Rückstand von rotbraun nach hellgrün. Aus dieser Suspension lässt sich nach vorsichtigem Abziehen des NH_3 ein festes grünes Produkt isolieren, in dessen IR-Spektrum für koordiniertes NH_3 charakteristische Absorptionen auftreten. Die $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen (3355, 3325) liegen ungefähr zwischen denen von freiem NH_3 (3414, 3336) und der wohldefinierten Verbindung $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ (3270, 3150, 3090 [23]). Das NIR/VIS-Spektrum eines unter NH_3 -Atmosphäre präparierten Teflon-Presslings (vgl. Tab. 2) zeigt eindeutig die

Bildung eines tbp -Systems an. Da allerdings schon im leichten N_2 -Strom NH_3 -Abgabe erfolgt, und im schwachen Vakuum reines Cp_3UCl zurückgebildet wird, lässt sich elementaranalytisch hier nicht schlüssig zwischen den tbp -Formen $[\text{Cp}_3\text{UCl} \cdot \text{NH}_3]$ bzw. $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ unterscheiden.

Experimentelles

Sämtliche Operationen erfolgten unter strikter N_2 -Schutzatmosphäre und Verwendung von frisch absolutierten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln. Die verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Gerätetypen vorgenommen: Beckman IR 12 bzw. Perkin-Elmer 325 (IR-Spektren), Cary 17 bzw. Beckman DK-2A (NIR/VIS-Spektren) und Jeol JNM-C-60 HL (^1H -NMR). Die Präparation der Teflon-Presslinge (NIR/VIS) geschah in Anlehnung an die Angaben in Ref. 9. Sämtliche Fällungsreaktionen in wässrigem Medium im Sinne von Gl. 2 wurden wie in Ref. 28 und 29 beschrieben durchgeführt.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zu einer klaren Lösung von 1.60 g (4.5 mmol) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ in 50 ml H_2O wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine unmittelbar zuvor bereitete und durch eine G4-Fritte filtrierte Lösung von 2.0 g (4.3 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ in 400 ml H_2O getropft. Der sofort entstandene braune Niederschlag wird auf einer G3-Fritte gesammelt und portionenweise mit ca. 50 ml H_2O ausgewaschen. Ausbeute nach 2 h Trocknen am HV: 83% (bezogen auf das eingesetzte $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$).

Analysen: Gef.: C, 29.16; H, 3.14; N, 9.77; Cr, 6.0; U, 31.0. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_4\text{CrU}$ (787.7) ber.: C, 28.97; H, 3.20; N, 10.67; Cr, 6.6; U, 30.22%.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$. Erhalten durch weiteres Trocknen (12 h) des obigen Produkts bei 40°C in ca. 82% Ausbeute.

Analysen: Gef.: C, 30.09; H, 2.80; N, 11.35; Cr, 6.0; U, 32.2. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{S}_4\text{CrU}$ (751.7) ber.: C, 30.36; H, 2.82; N, 11.18; Cr, 6.90; U, 31.70%.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$. Zu einer Lösung von 0.75 g (7.42 mmol) KNO_3 in ca. 10 ml H_2O wird rasch eine zuvor filtrierte Lösung von 1.52 g (3.40 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ in ca. 200 ml H_2O getropft. Der auf einer Fritte gesammelte, hellgrüne Niederschlag wird zweimal mit *n*-Pentan gewaschen und anschliessend am Ölpumpenvakuum getrocknet (1–2 h, keine Farbänderung). Ausbeute 0.76 g = 42% (bei Einsatz von 2.1 g KNO_3 (20.4 mmol) wurde die Ausbeute auf 60% gesteigert).

Analysen: Gef.: C, 34.02; H, 3.69; N, 2.66; U, 44.63 [30]. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{U}$ (531.0) ber.: C, 33.90; H, 3.58; N, 2.64; U, 44.82%.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UNO}_3$. Innerhalb von 4 h wandelt sich die obige Verbindung am HV bei 50°C vollständig in das dunkelbraune, wasserfreie Produkt um.

Analysen: Gef.: C, 36.76; H, 3.26; N, 2.57. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{U}$ (495.0) ber.: C, 36.36; H, 3.03; N, 2.83% [30].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 K.N. Raymond in T.J. Marks und R.D. Fischer (Hrsgb.), *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht (Holland), 1979, S. 249; K.N. Raymond und C.W. Eigenbrot, Jr., *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 276.
- 2 R.D. Fischer, E. Klähne und J. Kopf, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1393.
- 3 K.W. Bagnall, M.J. Plews, D. Brown, R.D. Fischer, E. Klähne, G.W. Landgraf und G.R. Siemel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Erscheinen.
- 4 Vgl. hierzu: J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, *Progr. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 251 und dort zitierte Lit.
- 5 R.D. Fischer und G.W. Landgraf, unveröffentlichte Ergebnisse (1975).
- 6 M. Wada und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 487.
- 7 L.T. Reynolds und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 246.
- 8 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York 1970, Kap. III.
- 9 H. Schmieder, E. Dornberger und B. Kanellakopoulos, *Appl. Spectroscopy*, 24 (1970) 499.
- 10 B. Kanellakopoulos, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1972, S. 9.
- 11 R.R. Ryan, R.A. Penneman und B. Kanellakopoulos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4258 und dort zitierte Lit.
- 12 R.S.P. Coutts, B. Kautzner und P.C. Wailes, *Austr. J. Chem.*, 22 (1969) 1137.
- 13 H.C. Clark und R.J. O'Brien, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1020.
- 14 H.C. Clark und R.G. Goel, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 998.
- 15 E. Dornberger, R. Klenze und B. Kanellakopoulos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 14 (1978) 319.
- 16 Wir danken Prof. B. Kanellakopoulos für die Überlassung eines IR-Spektrums von nach Ref. 15 dargestelltem Cp_3UNO_3 .
- 17 P.S. Gentile und L.S. Campisi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 2291.
- 18 D. Potts, H.D. Sharma, H.D. Carty und A. Walker, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1205 und dort zitierte Lit.
- 19 P.S. Simons und W.A.G. Graham, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 479.
- 20 H.-P. Klein und U. Thewalt, *Z. anorg. allg. Chem.*, 476 (1981) 62.
- 21 R.D. Fischer und K. Yünlü, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22 J.R. Ferraro und A. Walker, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 550.
- 23 H.C. Clark, R.J. O'Brien und A.L. Pickard, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 43.
- 24 R.E. Drew und F.W.B. Einstein, *Acta Cryst.*, B28 (1972) 345.
- 25 K. Yasuda und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 76.
- 26 H.C. Clark und R.J. O'Brien, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 740.
- 27 H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organometal. Chem.*, 206 (1981) 69.
- 28 R.D. Fischer und G.R. Siemel, *Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 126.
- 29 R.D. Fischer und G.R. Siemel, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) 383.
- 30 Elementaranalysen durchgeführt von Fa. Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr.