

Journal of Organometallic Chemistry, 435 (1992) 275–289
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22679

Molekülstruktur und Ladungsverteilung der 4*f*- und 5*f*-Elemente

III *. Dipolmomente und Ladungsverteilung der 1:1-Addukte der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide(III) bzw. -actinoide(III) mit Tetrahydrofuran; Röntgenstrukturanalyse von $(C_5H_5)_3Dy \cdot THF$

Ralph Maier, Basil Kanellakopulos

*Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640,
W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

Christos Apostolidis

*Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Institut für Transuranelemente, Postfach 2340,
W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

und Bernhard Nuber

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Dezember 1991)

Abstract

The dielectricity constant and the dipole moment of the 1:1 adducts of the tris(cyclopentadienyl)compounds of the trivalent lanthanoids La to Lu (with exception of the Pm compound) and of the lighter actinoids Th, U, Np, and Pu with tetrahydrofuran, $(C_5H_5)_3M^{III} \cdot THF$, were measured and the charge distribution within the molecule was investigated. From the partial electric moment for the metal–oxygen bond, the distribution of the 4*f*- and 5*f*-electrons to the total electric dipole moment of the molecule was calculated. The crystal and molecular structure of the $(C_5H_5)_3Dy \cdot THF$ was elucidated by single crystal X-ray investigation. The tetrad effect in the compound class $(C_5H_5)_3M^{III} \cdot THF$ is discussed.

Correspondence to: Dr. B. Kanellakopulos, Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Postfach 3640, W-7500 Karlsruhe, Deutschland.

* II. Mitteilung siehe Lit. 1.

Zusammenfassung

Die Dielektrizitätskonstante und das Dipolmoment der 1:1-Addukte der Tris(cyclopentadienyl)-komplexe der dreiwertigen Lanthanoide La bis Lu (mit Ausnahme des Pm) und der leichteren Actinoide Th, U, Np und Pu wurden gemessen und die Ladungsverteilung im Molekül untersucht. Durch Berechnung der partialen Bindungsmomente für die Metall-Sauerstoff-Bindung konnte der Beitrag der 4*f*- bzw. der 5*f*-Elektronen zum gesamten Dipolmoment eindeutig ermittelt werden. Die Kristallstruktur der homologen Dysprosium-Verbindung wurde aufgeklärt. Der Tetradeneffekt in der Verbindungsklasse $(C_5H_5)_3M^{III} \cdot THF$ wird diskutiert.

Einleitung

In den Tris(cyclopentadienyl)komplexen der dreiwertigen Lanthanoide (4*f*-) und Actinoide (5*f*-Ionen) ist das Zentralion koordinativ nicht abgesättigt. Demnach weisen die $(C_5H_5)_3M$ -Verbindungen Lewis-aciden Charakter auf und bilden mit Lewis-Basen isolierbare, stabile 1:1 Addukte [2–9], die in unpolaren Lösungsmitteln leicht löslich und damit zugänglich für physikalisch-chemische Untersuchungen sind.

In den letzten Jahren konnte die Molekülstruktur zahlreicher 1:1-Addukte der Tris(cyclopentadienyl)-lanthanoide(III) und -actinoide(III) mit Lewis-Basen an Einkristallen röntgenographisch aufgeklärt werden. Die gute Löslichkeit der Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln und die große Zahl aufgeklärter Molekülstrukturen lassen die 1:1-Addukte mit Tetrahydrofuran als Lewis-Base $((C_5H_5)_3M \cdot THF)$ für systematische Untersuchungen der Ladungsverteilung besonders geeignet erscheinen. Die Ladungsverteilung homologer Komplexe der 4*f*- bzw. 5*f*-Elemente geben Auskunft über die Bindungsmomente der koordinierten Base und die Acidität des Zentralions.

Ergebnisse und Diskussion

Partielle Ladungsverteilung der $(C_5H_5)_3M \cdot THF$ -Addukte, deren Molekülstruktur aufgeklärt ist

Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindungsklasse $(C_5H_5)_3M \cdot THF$ für $M = Y$ [10], La [10], Pr [11], Nd [11,12], Gd [13], Dy [14], Lu [15] und U [16] zeigen eine pseudo-tetraedrische Koordination der Liganden um das Zentralion. Die Ecken des Tetraeders, in dessen Mitte das Zentralion M^{III} sitzt, werden durch die Schwerpunkte der drei Cyclopentadienylringe und durch das Koordinationsatom der Base gebildet. Damit besitzt das Molekül eine C_3 -Achse, die durch den Verbindungsvektor zwischen dem Zentralion und dem Koordinationsatom der Base festgelegt ist (Fig. 1). Die aus den drei Cyclopentadienylringen bestehende Einheit " Cp_3M " ist um die C_3 -Molekülachse rotationsymmetrisch angeordnet. Inbezug auf die Winkel des Tetraeders bleibt die Molekülgeometrie aller untersuchten Komplexe des Typs $(C_5H_5)_3M \cdot B$ ($M = Ln, An$) annähernd die gleiche, so daß in Lösung aufgrund fehlender intermolekularer Wechselwirkungen [17*] für alle untersuchten Komplexe ein aus den bekannten Strukturdaten gemittelter Winkel für die folgenden Berechnungen verwendet werden kann.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

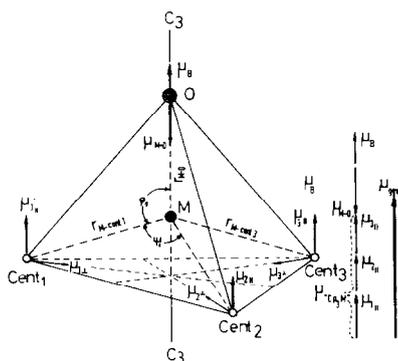


Fig. 1. Die Koordination des Zentralions M^{III} in den $(C_5H_5)_3M \cdot THF$ -Addukten.

Das Dipolmoment der $(C_5H_5)_3Ln \cdot B$ -Komplexe setzt sich vektoriell additiv aus den Partialmomenten zwischen dem Zentralion und den Liganden bzw. der koordinierten Lewis-Basen zusammen (Gl. 1).

$$|\mu_{exp}| = \sum q_{cent,i} \cdot r_{M-cent,i} \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ) + |\mu_B| - |\mu_{M-B}| \quad (1)$$

wobei $q_{cent,i} \cdot r_{M-cent,i} \cdot \sin(\phi_i - 90^\circ)$
das Partialmoment zwischen dem i -ten Cp-Ring und dem Zentralion,
 μ_{M-B} das Partialmoment zwischen dem Zentralion und der koordinierten Base B und
 μ_B das Dipolmoment der freien Base bedeutet.

Aufgrund der rotationssymmetrischen Anordnung der "Cp₃M"-Einheit heben sich die partiellen elektrischen Momente der drei Cyclopentadienyrringe senkrecht zur C₃-Molekülachse auf (Fig. 1).

Die partielle Ladungsverteilung wurde zunächst für die Komplexe, deren Molekülstruktur aufgeklärt ist, nach Gl. 1 berechnet. Dabei werden neben dem experimentell ermittelten Dipolmoment des jeweiligen Komplexes und der freien Base (THF) die kristallographischen Abstände ($r_{M-cent,i}$, r_{M-O}), der mittlere Winkel $\phi = \text{cent}_i-M-O = 99.4^\circ$ (Tabelle 1) und die effektive Ladung des Cp-Ringes $q_{cent,i} = 1e^-$ (zur Erhaltung der Aromatizität des Ringsystems) eingesetzt.

$$|\mu_{M-B}| = \sum |q_{cent,i} \cdot r_{M-cent,i} \cdot \sin(\phi - 90^\circ)| + |\mu_B| - |\mu_{exp}| \quad (2)$$

Weiter gilt für das Bindungsmoment μ_{M-B} :

$$|\mu_{M-B}| = |q_{eff,B} \cdot r_{M-B}| \text{ bzw. } |q_{eff,O} \cdot r_{M-O}| \quad (3)$$

Gleichung 2 ermöglicht die Berechnung der effektiven Ladung am Koordinationsatom der Lewis-Base (THF), die gleichzeitig als Maß für die Acidität des Zentralions innerhalb der Lanthanoiden- bzw. Actinoidenreihe angesehen werden kann.

Tabelle 1

Kristallographische Daten neben Ionenradien der Zentralionen in den $(C_5H_5)_3M \cdot THF$ -Addukten.
 (*: Über die berechneten Daten der röntgenographisch nicht aufgeklärten Strukturen siehe Text)

$Cp_3M \cdot THF$	Ref.	$r_{M^{3+}}$ (pm)	$r_{M-cent,i}$ (pm)	$r_{M-C(\eta^5)}$ (pm)	r_{M-O} (pm)	ϕ_i (°)	ψ_i (°)
$M^{3+} = La$	10	106.1	257.5	282.4	257.1	96.2	120.0
			257.5			102.2	117.0
			257.6			100.0	116.0
Ce*	–	103.4	250.0	276.3	255.3	99.4	117.4
			252.0				
Pr	11	101.3	255.0	280.0	255.5	96.1	118.4
			254.0			101.1	117.9
			251.0			99.7	116.5
Nd	11	99.5	251.0	278.0	254.1	95.9	118.0
	12		251.0			102.5	118.0
Sm*	–	96.4	248.0	275.8	251.2	99.4	117.4
			250.0				
Eu*	–	95.0	247.4	274.5	250.2	99.4	117.4
			248.8				
Gd	13	93.8	247.0	274.0	249.4	96.3	118.6
			249.0			101.0	117.0
			249.0			100.3	117.0
Tb*	–	92.3	245.8	273.5	248.1	99.4	117.4
			247.9				
Dy*	26	90.8	245.6	274.8	252.2	96.2	118.8
			247.3			101.1	118.9
			249.8			99.0	115.5
Dy	14	90.8	247.7	271.7	247.4	100.4	113.9
			251.6			100.6	118.9
			250.7			96.7	119.6
Dy	d.A.	90.8	247.0	271.8	245.3	99.4	117.4
			246.7				
Ho*	–	89.4	244.0	271.8	245.3	99.4	117.4
			245.5				
			247.0				
Er*	–	88.1	242.6	270.9	243.6	99.4	117.4
			244.3				
			246.0				
Tm*	–	86.9	242.0	270.5	242.8	99.4	117.4
			243.8				
			245.6				
Yb*	–	85.8	241.0	270.0	241.0	99.4	117.4
			242.5				
			244.0				
Lu	15	84.8	240.0	269.0	239.2	97.4	120.3
			242.0			100.0	114.3
			243.0			99.5	118.3

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$\text{Cp}_3\text{M} \cdot \text{THF}$	Ref.	$r_{\text{M}^{3+}}$ (pm)	$r_{\text{M-cent},i}$ (pm)	$r_{\text{M-C}(\eta^5)}$ (pm)	$r_{\text{M-O}}$ (pm)	ϕ_i (°)	ψ_i (°)	
Y	10	88.0	243.8	271.0	245.1	96.4	119.2	
			245.4			100.8	117.5	
			245.4			100.7	115.4	
Th*	-	105.5	252.0	281.3	257.2	99.4	117.4	
			254.0					
			255.4					
U	16	102.5	251.0	279.0	255.1	95.9	118.5	
			252.0			99.7	116.0	
			254.0			101.2	118.3	
Np*	-	101.0	249.4	278.4	253.5	99.4	117.4	
			251.2					
			252.8					
Pu*	-	100.0	248.8	277.8	252.7	99.4	117.4	
			250.7					
			252.4					

Die experimentell ermittelten Dipolmomente und die berechneten Partialmomente der röntgenographisch aufgeklärten $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M} \cdot \text{THF}$ -Addukte ($\text{M} = \text{Ln}, \text{An}$) sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Dipolmomente der Komplexe nehmen innerhalb der Lanthanoiden- bzw. Actinoidenreihe mit zunehmendem Z stark ab, während die Partialmomente zwischen den drei Cp-Ringen und dem Zentralion sich nur leicht verringern. Mit abnehmendem Ionenradius steigt das Bindungsmoment zwischen der koordinierten Base (THF) und dem Zentralion. Die Bindungsmomente $\mu_{\text{M-O}}$ und die effektive Ladung am Koordinationsatom der Base $q_{\text{eff,O}}$ beweisen das Ansteigen der Acidität des Zentralions mit abnehmendem Ionenradius. Die Zunahme der Koordinationsstärke der Base ans Zentralion vom La- zum Lu-Komplex spiegelt sich in der thermischen Stabilität der Komplexe wider. Die Abspaltung der Base im Vakuum (*ca.* 10^{-2} Torr) erfolgt im La- bzw. Ce-Komplex schon bei 100°C während zur Abspaltung des THF-Moleküls in der Lu-Verbindung Temperaturen über 160°C notwendig sind.

Voraussage kristallographischer Daten und Ladungsverteilung der $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M} \cdot \text{THF}$ -Addukte deren Strukturklärung noch aussteht

Gleichung 1 verdeutlicht die lineare Abhängigkeit des Dipolmomentes von der Molekülstruktur, d.h. von den Abständen $r_{\text{M-cent}}$, $r_{\text{M-O}}$ und von den Winkeln $\text{cent}_i\text{-M-O} = \phi$ bzw. $\text{cent}_i\text{-M-cent}_j = \psi$ (Fig. 1). Während die experimentell ermittelten Dipolmomente zum Abstand $r_{\text{M-O}}$ eine streng lineare Korrelation zeigen, liegen die experimentellen $r_{\text{M-cent},i}$ -Abstände in einem durch zwei parallele Geraden begrenzten Streifen, dessen Breite durch die unterschiedlichen M-cent_i -Abstände bedingt ist (Fig. 2). Die gleichbleibende Molekülstruktur ist für die Unabhängigkeit des Dipolmomentes vom Winkel ϕ bzw. ψ verantwortlich.

Die von Zhongwen Ye *et al.* ermittelte Molekülstruktur des Dy-Adduktes [14] zeigt Dysprosium-Ligand-Abständen (252.2 pm für Dy-O und 247.8 bis 251.6 pm für Dy-cent_i), die länger als die entsprechenden Abstände in der homologen

Tabelle 2

Dipolmomente, Partialmomente und effektive Ladung am koordinierten Sauerstoffatom der Cp_3M -THF-Addukte, deren Struktur bekannt bzw. anhand ihres Dipolmomentes vorausgesagt wurde (*)

$Cp_3M \cdot THF$	μ_{exp} (D)	μ^{MCp_3} (D)	μ_{M-O} (D)	$q_{eff(O)}$ (e ⁻)
$M^{3+} = La$ [10]	5.05	6.025	2.615	0.211
Ce*	4.90	6.274	3.024	0.246
Pr [11]	4.93	5.927	2.647	0.215
Nd [11,12]	4.79	5.872	2.732	0.224
Pm	—	—	—	—
Sm*	4.55	5.846	2.946	0.244
Eu*	4.48	5.825	2.995	0.249
Gd [13]	4.39	5.810	3.070	0.256
Tb*	4.29	5.797	3.157	0.265
Dy* ^a	4.21	5.794	3.170	0.266
Dy ^b [14]	4.64	5.884	2.894	0.239
Dy ^c	4.21	5.794	3.234	0.271
Ho*	4.05	5.741	3.341	0.283
Er*	3.90	5.713	3.463	0.296
Tm*	3.84	5.701	3.511	0.301
Yb*	3.70	5.671	3.621	0.313
Lu [15]	3.55	5.654	3.754	0.321
Y	4.01	5.729	3.369	0.286
Th*	5.06	5.953	2.563	0.207
U [16]	4.89	5.901	2.661	0.217
Np*	4.74	5.909	2.819	0.231
Pu*	4.69	5.898	2.858	0.235

Partialmomente und effektive Ladungen berechnet: ^a durch Extrapolation [26], ^b aus den kristallographischen Daten von Ref. 14, ^c aus den kristallographischen Daten dieser Arbeit.

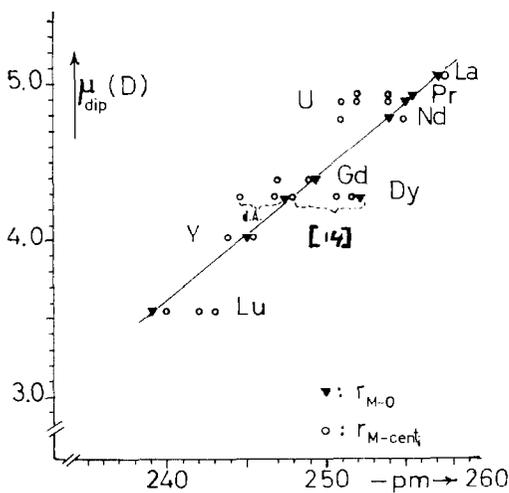


Fig. 2. Das Dipolmoment in Abhängigkeit der Abstände r_{M-O} (▼) bzw. r_{M-cent} (○).

Verbindung des Gadoliniums sind (Tabelle 1). Die von denselben Autoren zur Erklärung der experimentell ermittelten Daten herangezogenen sterischen Gründe, bzw. Änderung der Struktur (*Gadolinium-break*) erscheint uns nicht richtig. Denn, die Molekülstruktur des homologen Luthetium-Komplexes [15] mit sehr kurzen $r_{\text{Lu-O}}$ und $r_{\text{Lu-cent},i}$ -Abständen (Tabelle 1) widerspricht der Argumentation betreffs sterischer Hinderungen. Offensichtlich haben die Autoren Ref. 15 übersehen, wodurch sie falsche Konsequenzen gezogen haben. Demnach ist auch ihre Aussage, daß in den THF-Addukten der dem Gadolinium folgenden Lanthanoidionen die Abstände größer sein könnten als im Gd-Addukt widerlegt.

Werden die von Zhongwen Ye *et al.* ermittelten Strukturdaten für das $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Dy} \cdot \text{THF}$ [14] zur Berechnung der Ladungsverteilung herangezogen, ergeben sich gesamtes Dipolmoment (4.64 D) und Partialmomente ($\mu_{\text{MCP}_3} = 5.884$ D; $\mu_{\text{M-O}} = 2.89$ D), die mehr den homologen Verbindungen des leichteren Nd^{3+} ($\mu_{\text{MCP}_3} = 5.872$ D) bzw. Sm^{3+} ($\mu_{\text{MCP}_3} = 5.846$ D) entsprechen und damit unserem allgemeinen Befund eines monotonen Verlaufs dieser Daten in Abhängigkeit der Ordnungszahl widersprechen (Tabelle 2).

Andererseits zeigen die röntgenographisch aufgeklärten Molekülstrukturen der 1:1-Addukte der Triscyclopentadienyllanthanoide mit Propionitril, $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{NCC}_2\text{H}_5$ (Ln = La, Pr und Yb [18]), sowie die Ferninfrarotspektren aller 1:1-Propionitriladdukte, daß die Molekülstruktur dieser Verbindungsklasse innerhalb der ganzen Serie von La bis Lu unverändert bleibt.

Zur vollständigen Klärung der Diskrepanz erschien uns deswegen notwendig, eine ergänzende neue Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen des zur Diskussion stehenden $\text{Cp}_3\text{Dy} \cdot \text{THF}$ -Komplexes durchzuführen [19]. Geeignete Einkristalle konnten wir durch Extraktion der Verbindung mit Pentan erhalten. Die röntgenographische Untersuchung bestätigte die aus den experimentellen Dipolmomentdaten ermittelten Molekülstrukturdaten dieser Verbindung [26] (Winkel und Abstände: Tabelle 1, Partialmomente: Tabelle 2). Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Parametern $a = 822.1(9)$, $b = 2472.0(30)$, $c = 828.9(9)$ pm, $\beta = 101.24(8)^\circ$, $Z = 4$. Die Molekülstruktur der Verbindung, zusammen mit ausgewählten Abständen und Winkeln, ist in Fig. 3 dargestellt.

Mittels der diskutierten linearen Korrelationen zwischen Dipolmoment und Abständen bzw. Winkeln (Fig. 2) können nun sowohl Winkel als auch Abstände von röntgenographisch nicht aufgeklärten $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M} \cdot \text{THF}$ -Addukten anhand des experimentell bestimmten Dipolmomentes zuverlässig berechnet werden. Die in Fig. 2 eingebrachten Daten für das $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U} \cdot \text{THF}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Y} \cdot \text{THF}$ -Addukt zeigen zweifelsohne, daß diese Möglichkeit sich nicht nur auf die Tris(cyclopentadienyl)-Lanthanoid-THF-Addukte beschränkt, sondern ebenso für die homologen Komplexe der dreiwertigen Actinoide und der Übergangsmetalle gilt, sofern sie ähnlichen Molekülaufbau besitzen. Unabhängig von dem Zentralion bleibt der mittlere Wert des Winkels ϕ (ca. 99.4°) und ψ (ca. 117.4°) konstant. Die berechneten Abstände und Winkel der 1:1-Addukte der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide bzw. -actinoide mit THF, deren Struktur noch aussteht, sind (mit Sternchen versehen) in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Anhand der vorausgesagten Strukturdaten können die Partialmomente $\sum r_{\text{M-cent},i} \cdot q_{\text{eff},i} \cdot \sin(\phi - 90^\circ)$ und $\mu_{\text{M-O}}$ sowie die effektive Ladung am Sauerstoffatom des koordinierten Tetrahydrofuran-Moleküls berechnet werden (Tabelle 2).

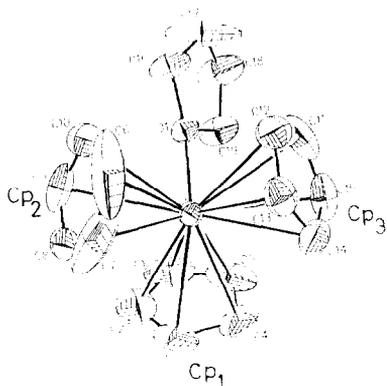


Fig. 3. Die Molekülstruktur von $\text{Cp}_3\text{Dy}\cdot\text{THF}$ im Kristall. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Dy-cent₁ 247.1(9), Dy-cent₂ 246.7(12), Dy-cent₃ 244.6(8), Dy-C_{i-1-5} 273.3, Dy-C_{i-6-10} 270.8, Dy-C_{i-11-15} 271.1; O-Dy-cent₁ 100.4, O-Dy-cent₂ 100.6, O-Dy-cent₃ 96.7, cent₁-Dy-cent₂ 113.9, cent₁-Dy-cent₃ 119.6, cent₂-Dy-cent₃ 118.9.

Die Betrachtung der Dipolmomente sowie der Partialmomente der homologen Komplexe der vollständigen Lanthanoidenreihe bzw. der leichten Actinoide zeigt eine lineare Abhängigkeit der Ladungsverteilung von der Kernladungszahl und damit auch vom Ionenradius. Während die Partialmomente der " $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}$ "-Einheit [25*] mit zunehmendem Z sich nur geringfügig verringern (6.02 D für La und 5.65 D für Lu), steigen die Bindungsmomente zwischen Lewis-Base und Zentralion stark an (2.61 D für La und 3.75 D für Lu) als Folge der zunehmenden Acidität des Zentralions und damit auch des abnehmenden Ln-O Abstandes (Fig. 4).

Elektronenpolarisierbarkeit und Einfluß der f-Elektronen auf die Ladungsverteilung der $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}\cdot\text{THF}$ -Addukte

Die graphische Auftragung der Dipolmomente der $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}\cdot\text{THF}$ -Addukte als Funktion der Ordnungszahl (Fig. 4) liefert einen monotonen Verlauf, dem aber eine Zick-Zack-Struktur aufmodelliert ist, deren Ursprung in der sich nicht kontinuierlich ändernden Elektronenpolarisierbarkeit der Moleküle zurückzuführen ist.

Die Polarisierbarkeit α (erste Spalte der Tabelle 3) wurde aus der experimentell bestimmten Molrefraktion unter Anwendung der Clausius Mosotti-Gleichung erhalten:

$${}_D P_E = (\eta^2 - 1)/(\eta^2 + 2) = (4 \cdot \pi)/3 \cdot N_L \cdot \alpha \quad (4)$$

bzw.

$$\alpha = 3 \cdot {}_D P_E / (4 \cdot \pi \cdot N_L) \quad (5)$$

Die Polarisierbarkeit von Kationen ist stets kleiner als diejenige von Anionen, da der Überschub der positiven Ladung der Kationen die Elektronen stärker am Kern bindet und deshalb eine geringere Deformation der Elektronenhülle zuläßt. In unserem Fall wird in der zur Diskussion stehenden Verbindungsklasse $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}\cdot\text{THF}$ nur das Zentralion variiert, während Liganden und Molekülaufbau unverändert bleiben. Die Polarisierbarkeit steigt einerseits mit der Größe des

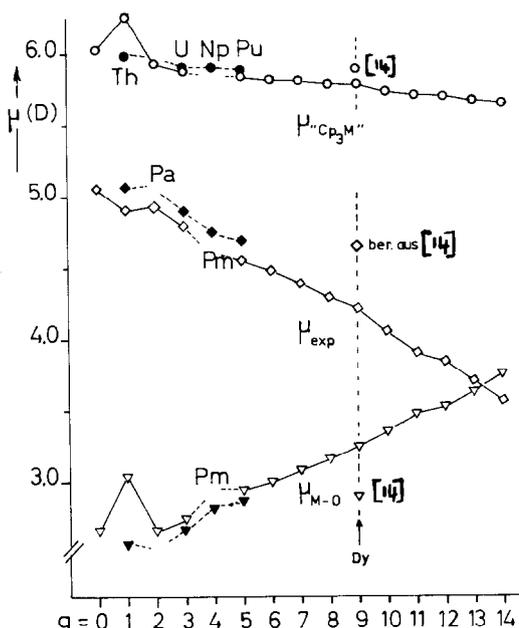


Fig. 4. Experimentell gemessene Dipolmomente und Partialmomente μ_{M-O} und μ_{Cp_3M} als Funktion der f -Elektronenzahl q in den Verbindungen $(C_5H_5)_3M \cdot THF$ der Lanthanoide (offene Symbole) und der Actinoide (volle Symbole).

Zentralions bzw. mit dem Molekülradius an, da sich die Elektronenhülle umso leichter polarisieren läßt, je weiter die Elektronen vom Kern entfernt sind. Andererseits steigt aber die Polarisierbarkeit mit der Anzahl der Elektronen im Molekül an. Die beiden Effekte sind gegenläufig und überlagern sich. Innerhalb der Lanthanoiden- bzw. Actinoidenreihe ist erwartungsgemäß ein leichtes Ansteigen der Polarisierbarkeit α_0 mit der Ordnungszahl festzustellen.

Der Tetradeneffekt

Die graphische Auftragung der Polarisierbarkeiten der $(C_5H_5)_3M^{III} \cdot THF$ -Addukte als Funktion der Ordnungszahl Z bzw. der Anzahl q der f -Elektronen (Fig. 5) zeigt ähnlich den Dipolmomentdaten in Fig. 4 einen Verlauf, der vier extreme Stellen aufweist. Der Verlauf entspricht dem sogenannten "Tetradeneffekt", wie er von Peppard *et al.* für die Komplexbildungs- und Extraktionsgleichgewichtskonstanten der Lanthanoide und Actinoide mit Di-2-ethylhexylchloromethylphosphonat, DEH[CIMP], zum ersten Mal beobachtet wurde [20,21].

Die Meßdaten der Polarisierbarkeiten, der $(C_5H_5)_3Ln \cdot THF$ -Addukte, können jeweils in vier Tetraden eingeteilt werden. Der Punkt für das Gadolinium gehört gleichzeitig der zweiten und dritten Tetraden an, während sich die verlängerten Kurven der ersten und zweiten Tetrade zwischen den Ordnungszahlen von Neodym und Promethium und die verlängerten Kurven der vierten und dritten Tetrade zwischen den Ordnungszahlen von Holmium und Erbium schneiden (Fig. 5).

Die Polarisierbarkeiten der leichten Actinoide Th^{3+} bis Pu^{3+} zeigen einen den Lanthanoid-Komplexen analogen Verlauf. Die kleinere Polarisierbarkeit des Np^{3+} -

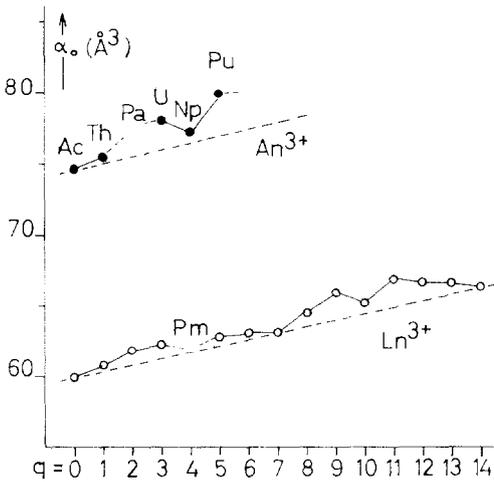


Fig. 5. Polarisierbarkeiten der $(C_5H_5)_3M \cdot THF$ -Addukte ($M = Ln, An$) als Funktion der f -Elektronenzahl q .

gegenüber dem U^{3+} -Komplex zeigt eindeutig, daß auch der Verlauf der Polarisierbarkeit in den leichten Lanthanoid-Addukten beim Pm^{3+} ein Minimum aufweisen muß. Die mit zunehmender f -Elektronenzahl verbundene Zunahme der Polarisierbarkeit in der $(C_5H_5)_3An \cdot THF$ -Serie ist mit der der homologen Lanthanoidaddukte näherungsweise vergleichbar, wie aus Fig. 4 leicht zu ersehen ist.

Die Polarisierbarkeiten der diamagnetischen Verbindungen des Lanthans und Lutetiums mit den Elektronenkonfigurationen $[Xe]4f^0$ und $[Xe]4f^{14}$ liegen zusammen mit der Polarisierbarkeit des dreiwertigen Gadoliniums, das eine halbgefüllte f -Elektronenschale mit kugelsymmetrischer Elektronendichteverteilung (8S -Grundzustand) besitzt, auf einer Geraden. Die Polarisierbarkeiten der übrigen Verbindungen weichen aufgrund des Tetradeneffektes von diesem linearen Verlauf ab.

Nach Jørgensen [22–24] ist der Tetradeneffekt eine Folge der interelektronischen Abstoßungsenergie H_r und speziell der Spinpaarungsenergie innerhalb der f^q elektronischen Konfiguration des Zentralions. Diese interelektronischen Wechselwirkungen machen sich auch in den Polarisierbarkeiten und in der Ladungsverteilung im Molekül deutlich bemerkbar. Der Einfluß der f -Elektronen ("Tetradeneffekt") auf die Dipolmomente und die Elektronenpolarisierbarkeit konnte durch die vorliegende Arbeit zum ersten Mal empirisch jedoch quantitativ erfaßt werden.

In den $(C_5H_5)_3M \cdot B$ -Addukten stellt die " $(C_5H_5)_3M$ "-Struktureinheit [25*] für alle Addukte eine Konstante dar und aufgrund ihrer Rotationsmöglichkeit um die Metall-Sauerstoff-Achse repräsentiert sie eine isotrope Größe, mit der aber der Tetradeneffekt keineswegs erklärt werden kann. Innerhalb der Ladungsverteilung im Molekül ist das Bindungsmoment μ_{M-B} zwischen dem Zentralion und dem koordinierenden Atom der Base B die einzige variable Größe, die für das Auftreten des Tetradeneffektes infrage kommt. Falls die koordinative Bindung einen "Tetradeneffekt" des Polarisierbarkeit und des Dipolmomentsverlaufs in Abhängigkeit

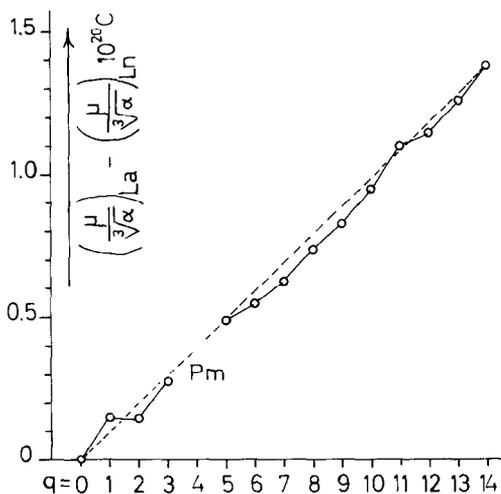


Fig. 6. Die Quotienten $[(\mu/\sqrt[3]{\alpha})_{La} - (\mu/\sqrt[3]{\alpha})_{Ln}]$ als Funktion der f -Elektronenzahl q .

der f -Elektronenzahl q verursacht, muß bei den 1:1-Addukten der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide mit anderen Lewis-Basen, unter Konstanzhaltung des Zentralions, die Differenz der Elektronenpolarisierbarkeiten zweier Addukte direkt proportional zur Differenz der Dipolmomente derselben Addukte sein, sofern zwischen Zentralion und Base der gleiche Bindungscharakter vorliegt. Detaillierte Untersuchungen an Nitriladdukten der Lanthanoide, $(C_5H_5)_3Ln \cdot NCR$, bestätigen diese Überlegung [26]. Sowohl die Elektronenpolarisierbarkeit als auch die Ladungsverteilung längs der C_3 -Achse ist für die entsprechende molare Größe α dominant.

Der Einfluß der f -Elektronen auf die Ladungsverteilung im Molekül kann zwar halbempirisch jedoch quantitativ, an der vollständigen Verbindungsreihe der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid-THF-Addukte und ergänzend an der homologen Verbindungsreihe der leichten Actinoide (Th^{3+} – Pu^{3+}) untersucht werden.

Der Quotient $\mu/\sqrt[3]{\alpha}$ aus dem Dipolmoment und der Kubikwurzel der Elektronenpolarisierbarkeit entspricht einer Ladung, die wegen der Isotropie des " $(C_5H_5)_3M$ "-Fragmentes proportional der Partiaalladung zwischen dem koordinativ gebundenen Atom des THF-Moleküls und dem Zentralion ist. Als Normierungsgröße kann der Quotient aus dem diamagnetischen Lanthanaddukt herangezogen werden. Die graphische Auftragung der Quotienten $[(\mu/\sqrt[3]{\alpha})_{La} - (\mu/\sqrt[3]{\alpha})_{Ln}]$ gegen die f -Elektronenzahl q (Fig. 6) verdeutlicht eine mehr oder weniger starke Abweichung der Quotienten der einzelnen Addukte aus der die diamagnetischen Lanthan- und Luthetiumkomplexe verbindenden Geraden.

Die Abweichungen der Daten aus der das La mit dem Lu verbindenden Geraden zeigen den typischen Tetradeneffekt, der jedoch für stärker als THF koordinierende Basen wie NCR, CNR und $O = P(OC_2H_5)_3$ [27] viel stärker ausgeprägt ist. Die Abweichungen können als ein direktes Maß für den Einfluß der f -Elektronen auf die Ladungsverteilung im Molekül betrachtet und entsprechend einer partiellen Ladung q_{f-EI} zugeschrieben werden (Tabelle 3). Negative Abweichungen entsprechen einem negativen, positive Abweichungen einem positiven Vorzeichen dieser Ladung.

Tabelle 3

Polarisierbarkeiten, partielle Ladung und Partialmomente als Ursache des *f*-Elektroneneinflusses sowie die korrigierten Dipolmomente der $(C_5H_5)_3M \cdot THF$ Addukte

$Cp_3M \cdot THF$	$\alpha \cdot (10^{24})$ (cm^3)	$\mu / \sqrt[3]{\alpha} \cdot (10^{20})$ (C)	$q_{f-EI} \cdot (10^{20})$ (C)	μ_{f-EI} (D)	μ_{korrt} (D)
$M^{3+} = La$	59.96	4.303	0.00	0.00	5.05
Ce	60.83	4.155	+0.04	+0.03	4.93
Pr	61.85	4.158	-0.06	-0.05	4.88
Nd	62.30	4.030	-0.03	-0.02	4.77
Pm	-	-	-	-	-
Sm	62.80	3.818	-0.01	-0.01	4.54
Eu	63.05	3.754	-0.05	-0.04	4.44
Gd	63.10	3.678	-0.08	-0.06	4.33
Tb	64.52	3.567	-0.05	-0.04	4.25
Dy	65.93	3.476	-0.10	-0.07	4.14
Ho	65.19	3.356	-0.03	-0.02	4.03
Er	66.85	3.205	+0.02	+0.02	3.92
Tm	66.64	3.159	-0.04	-0.03	3.81
Yb	66.49	3.046	+0.02	+0.01	3.71
Lu	66.30	2.925	0.00	0.00	3.55
Ac ^a	74.50	4.106	0.00	0.00	5.18
Th	75.29	3.997	+0.01	+0.01	5.07
U	77.95	3.818	-0.025	-0.02	4.87
Np	77.10	3.714	-0.02	-0.03	4.71
Pu	79.84	3.633	-0.03	-0.03	4.66

^a Dipolmoment μ , Polarisierbarkeit α_0 und Abstand r_{Ac-O} für die Actinium-Verbindung durch Extrapolation (siehe Fig. 2 bzw. Fig. 4).

Zur vollständigen Quantisierung des *f*-Elektroneneinflusses werden die q_{f-EI} -Werte mit dem entsprechenden Abstand zwischen der Base (THF) und dem Zentralion r_{M-O} multipliziert. Das Produkt entspricht einem Partialmoment μ_{f-EI} (Tabelle 3), das den *f*-Elektronen zugeordnet wird. Als Abstände r_{M-O} werden die kristallographisch ermittelten Abstände bzw. die anhand der Ladungsverteilung berechneten Abstände eingesetzt. Die vektorielle Summe der experimentell bestimmten Dipolmomente und der entsprechenden Partialmomente μ_{f-EI} ergibt ein korrigiertes Dipolmoment μ_{korrt} , das den Beitrag der *f*-Elektronen beinhaltet (Tabelle 3).

Im Gegensatz zu den experimentell bestimmten Dipolmomenten liegen jetzt die korrigierten Dipolmomente als Funktion der *f*-Elektronenzahl nahezu exakt auf einer Geraden und zeigen keinen Tetradeneffekt (Fig. 7), wie es für eine monotone Abnahme des Ionenradius mit zunehmender Ordnungszahl zu erwarten wäre.

Schlußfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit konnten wir zeigen, daß durch präzise Messungen der Ladungsverteilung in einem Molekül wichtige Informationen gewonnen werden können. Es wurde demonstriert, daß durch dielektrische Untersuchungen an Verbindungen mit bekannter Molekül- und Kristallstruktur, zuverlässige Voraussetzungen gemacht werden können über Winkel und Abstände von homologen Verbindungen, deren Molekülstruktur noch nicht aufgeklärt ist.

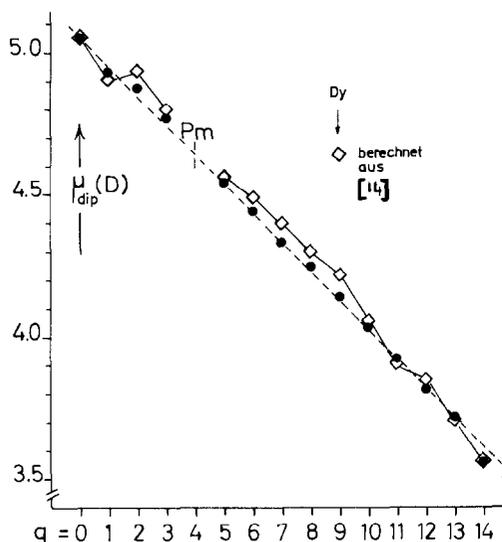


Fig. 7. Experimentell bestimmte (◇) und bezüglich des f -Elektronenbeitrags korrigierte (●) Dipolmomente der $(C_5H_5)_3M \cdot THF$ -Addukte als Funktion der f -Elektronenzahl q .

Mit Hilfe der berechneten elektrischen Partialmomente zwischen Zentralion und Liganden in den 1:1-Addukten der Triscyclopentadienyle der Lanthanoide und der leichten Actinoide mit Tetrahydrofuran konnte der Beitrag der $4f$ - bzw. der $5f$ -Elektronen auf die Ladungsverteilung im Molekül, obwohl sehr klein, durch das Partialmoment μ_{f-EI} eindeutig erfaßt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung von homologen Verbindungen der Lanthanoid-, Actinoid- und Übergangsmetallionen deutet darauf hin, daß die Molekülstruktur in erster Linie eher auf strukturellen (räumlichen) und elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkungen beruht als durch die Bindungsverhältnisse [28] diktiert wird. Als wichtiger Befund ist hier zu erwähnen, daß die Ladung im Molekül zwischen Zentralion und koordinierendem Atom des Liganden lokalisiert ist, wobei sowohl Natur und Größe des Liganden als auch die Molekülgeometrie des Komplexes, eine untergeordnete Rolle spielt. Dies konnte an von uns synthetisierten und untersuchten Verbindungen der Seltenerd- und Actinoidionen mit biologisch relevanten Liganden (Aminosäuren und Oligopeptiden) untermauert werden. Darüber wird demnächst berichtet werden.

Experimentelles

Synthese der Verbindungen

Die Verbindungen der Lanthanoide und des Yttriums [29,30], des Urans [5] und des Plutoniums [31] wurden nach klassischer Präparationsmethode aus den wasserfreien Trichloriden mit dreifacher äquimolarer Menge Cyclopentadienyl-Kalium in Tetrahydrofuran unter Rückfluß hergestellt. Das $Cp_3Np \cdot THF$ wurde durch die Umsetzung der Tetrakis(cyclopentadienyl)-neptunium(IV) mit der äquimolaren Menge Na-Metall in Tetrahydrofuran synthetisiert [31,32]. Die Synthese des

$Cp_3Th \cdot THF$ erfolgte durch Reduktion von Tris(cyclopentadienyl)thorium(IV)-chlorid mittels Natrium-Naphtalin in THF [33].

Die Reinigung der Produkte erfolgte durch Extraktion des getrockneten Reaktionsgutes mit Benzol und anschließende Feinreinigung durch Extraktion mit Pentan, wobei das Produkt analysenrein in Form von Einkristallen ausfällt. Sämtliche Manipulationen wurden unter einer Inertgasatmosphäre (Argon mit weniger als 2 ppm Feuchtigkeit und Sauerstoff) durchgeführt.

Instrumentelle Untersuchungen

Das Dipolmoment der Komplexe wurden bei 20°C in benzolischer Lösung mit einem Dipolmeter DM 01, der Fa. WTW-Weinheim ermittelt. Um eine Genauigkeit der Meßdaten zu erzielen wurden stets 2 bis 4 Messungen von unabhängigen Probenvorbereitungen und bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Die Molrefraktion wurde mit einem Präzisionsrefraktometer der Fa. Zeiss ermittelt. Molekulargewichtsbestimmungen wurden kryoskopisch in benzolischen Lösungen mittels einer Kryoskopie- und Präzisionstemperatur Meßapparatur der Fa. Knauer durchgeführt.

Kristallstruktur von $Cp_3Dy \cdot THF$

Elfenbeinfarbener, durchsichtiger, nadelförmiger Kristall (n-Pentan, $0,08 \times 0,4 \times 0,8 \text{ mm}^3$), monoklin, $C_{2h}^5 - P2_1/n$ (Nr. 14), Gitterkonstanten aus 40 Reflexen ($6,0 < \theta < 30,0^\circ$), $a = 822,1(9)$, $b = 2472(3)$, $c = 828,9(9) \text{ pm}$, $\beta = 101,24(8)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1652,21 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\mu = 45,6 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 844,00$, $d_{ro} = 1,73 \text{ Mg m}^{-3}$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 9 Reflexe $5,0 < \theta < 51,0^\circ$), Transmissionsfaktoren (min/max) = 0,271/1,000, Syntex R3 Vierkanaldiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, ω -scans im Bereich $3,0 < 2\theta < 57,5^\circ$, $h(-12/12)$, $k(0/34)$, $l(0/12)$. 4373 gemessene Reflexe, davon 3038 unabhängige Reflexe mit $I > 2,56\sigma(I)$ und $R_m = 0,053$. Es wurden 191 Variablen verfeinert, $R = 0,042$, $R_w = 0,038$, Goof = 2,56. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL PLUS [34] (Microvax II). Die Atomfaktoren wurden der Literatur entnommen [35].

Literatur

- 1 R. Maier, B. Kanellakopulos und C. Apostolidis. *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 33.
- 2 S. Manastyrskij und M. Dubbeck. *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1647.
- 3 E.O. Fischer und H. Fischer. *Angew. Chem.*, 77 (1965) 261.
- 4 E.O. Fischer und H. Fischer. *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 141.
- 5 B. Kanellakopulos, E.O. Fischer, E. Dornberger und F. Baumgärtner. *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 507.
- 6 R. von Ammon, R.D. Fischer und B. Kanellakopulos. *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1072.
- 7 R. von Ammon und B. Kanellakopulos. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76 (1972) 995.
- 8 R. von Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer und V. Formacek. *Z. Naturforsch., Teil B*, 28 (1973) 200.
- 9 B. Kanellakopulos, in T.J. Marks, R.D. Fischer (Hrsg.), *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1979, pp. 1–35.
- 10 R.D. Rogers, J.L. Atwood, A. Emad, D.J. Sikora und M.D. Rausch. *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 383.
- 11 Y.-g. Fan, P.-z. Lü, Z.-s. Jin und W.-q. Cheng. *Sci. Sin.*, 27B (1984) 993.

- 12 F. Benetello, G. Bombieri, C. Bisi Castellani, W. Jahn und R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, 95 (1984) L7.
- 13 R.D. Rogers, R. vann Bynum und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 65.
- 14 Z.-w. Ye, S.-w. Wang, Y.-f. Yu und L. Shi, *Inorg. Chim. Acta*, 177 (1990) 97.
- 15 C.-z. Ni, D.-l. Deng und C.-t. Qian, *Inorg. Chim. Acta*, 110 (1985) L7.
- 16 H.J. Wasserman, A.J. Zozulin, D.C. Moody, P.R. Ryan und K.V. Salazar, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 305.
- 17 Molekulargewichtsmessungen im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-4} und 10^{-2} M zeigten keine Assoziationstendenz.
- 18 M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis und B. Kanellakopulos, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 211.
- 19 B. Nuber, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos und R. Maier, *Acta Crystallogr.*, in Vorbereitung.
- 20 D.F. Peppard, G.W. Mason und S. Lewey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21 (1960) 2271.
- 21 D.F. Peppard, C.A. Bloomquist und E.D. Horwitz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 339.
- 22 C.K. Jørgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, New York, 1962.
- 23 C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, 5 (1962) 271.
- 24 S.P. Sinha, in S.P. Sinha (Hrsg.), *Systematics and Properties of the Lanthanoids*, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1982, pp. 71–125.
- 25 Als "(C₅H₅)₃M"-Struktureinheit wird die gegenüber dem adduktfreien (C₅H₅)₃M-Molekül durch die Base auftretende Winkeländerung bezeichnet.
- 26 R. Maier, Dissertation Universität Heidelberg, 1989; KfK-Bericht Nr. 4623 (1989)
- 27 C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier und X. Zhang, in Vorbereitung.
- 28 B.E. Bursten und R.J. Strittmacher, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1085.
- 29 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 6210.
- 30 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42.
- 31 C.M. Aderhold, Dissertation, Universität Heidelberg, 1975.
- 32 R. Bohlander, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1986; KfK-Bericht Nr. 4152 (1986).
- 33 B. Kanellakopulos, E. Dornberger und F. Baumgärtner, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 155.
- 34 SHELXTL-PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments Incorp., Madison, WI, USA (1989).
- 35 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.