



KfK 4152
September 1986

Zur metallorganischen Komplexchemie des Neptuniums

R. Bohlander
Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

INSTITUT FÜR HEISSE CHEMIE

KfK 4152

ZUR METALLOORGANISCHEN
KOMPLEXCHEMIE DES
NEPTUNIUMS *

Ralf Bohlander

* von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Metallorganische Verbindungen des Neptuniums mit carbozyklischen Liganden ($C_5H_5^- = cp$, $C_8H_8^{2-} = cot$) wurden hergestellt und untersucht.

Von der sehr stabilen und kovalenten Verbindung Bis(cyclooctatetraen)neptunium(IV) (Neptunocen, cot_2Np) sind kaum Derivate zu erhalten.

Ausgehend von Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium(IV) (cp_4Np) und Tris(cyclopentadienyl)neptunium(IV)chlorid (cp_3NpCl) konnten durch Ligandenaustausch viele weitere Tris(cyclopentadienyl)-Verbindungen mit Np(IV) der allgemeinen Formel cp_3NpL mit entweder anorganisch ionischen ($L = Br^-$, I^- , $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, NCS^- , $AlCl_4^-$) oder organischen Liganden ($L = NC_4H_4^-$, $N_2C_3H_3^-$, $C\equiv CH^-$, $\frac{1}{2}C\equiv C^{2-}$, CH_3^- , $C_2H_5^-$, $C_6H_5^-$) dargestellt werden.

Durch Reduktion erhältliches Tris(cyclopentadienyl)neptunium(III) (cp_3Np) bildet mit Lewis-Basen ($B = THF$, Diethylether, Acetonitril) 1:1-Addukt-Komplexe, cp_3Np^*B , die ähnlich wie die vorgenannten Verbindungen aufgebaut sind.

In ihrem chemisch-physikalischen Verhalten ähneln die Np-Verbindungen mehr den homologen U- als den Th- oder Pu-Komplexverbindungen.

Im Vergleich zu den homologen Th- und U-Verbindungen sublimieren oder zersetzen sich alle Np(IV)-Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen. Dies stimmt überein mit ihrer vergleichsweise höheren intramolekularen Absättigung und der leichteren Reduzierbarkeit des Np-Zentralatoms. Im Gegensatz zu den Th-Homologen werden σ -gebundene cp_3Np -Alkyle leicht thermisch, aber nicht photolytisch zu cp_3Np reduziert. Beim Erhitzen von $cp_3NpC\equiv CH$ in Lösung entsteht der verbrückte Komplex $cp_3NpC\equiv CNp_3$, welcher sich als thermisch und chemisch sehr stabil erweist.

Als gute Abgangsgruppen werden große anorganische Liganden (I^- , $AlCl_4^-$) durch Basen wie Acetonitril oder Cyclohexylisonitril aus den Komplexen cp_3NpX verdrängt, wobei sich kationische, trigonal-bipyramidale Komplexe $[cp_3Np^*B_2]^+X^-$ bilden. Der weniger raumbeanspruchende und kovalenter gebundene N-Thiocyanato-Ligand bleibt dagegen am Zentralatom gebunden. Es bildet sich entweder ein neutraler Addukt-Komplex $[cp_3NpNCS^*CNC_6H_{11}]$ oder mit überschüssigem Thiocyanat auch ein anionischer Komplex $[cp_3Np(NCS)_2]^-$. Aus dem 1:1-Addukt des $cp_3Np(III)$ mit Diethylether läßt sich die nur schwach gebundene Base mit stärkeren Basen (THF, Cyclohexylisonitril) zu anderen 1:1-Addukten verdrängen. Mit Acetonitril bildet sich ein bisher für die homologen $cp_3An(III)$ -Verbindungen unbekanntes, vergleichsweise stabiles 1:2-Addukt $[cp_3Np^*(NCCH_3)_2]$ mit trigonal-bipyramidaler Struktur.

Homologe An-Komplexe zeigen meist ähnliche IR-Spektren. In manchen Fällen kann man aus gewissen Bandenverschiebungen oder -aufspaltungen auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse schließen.

Die Komplexgerüstschwingungen im FIR-Bereich zeigen, daß die meisten homologen metallorganischen Verbindungen der Actinoide und Lanthanoide gleichartig aufgebaut sind.

Als hochsymmetrische Verbindung (D_{8h}) zeigt Neptunocen ein einfaches FIR-Spektrum.

Bei den cp -Verbindungen kann der Komplexstrukturwandel von tetraedrisch (T_d : cp_4Np), über pseudo-tetraedrisch (C_{3v} : cp_3NpL , cp_3Np^*B) zu trigonal bipyramidal (D_{3h} : $cp_3Np(III,IV)^*B_2$) verfolgt werden. In der Reihe $cp_4Np - cp_3NpN_2C_3H_3 - cp_3NpNC_4H_4$ zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Metall- cp -Streckschwingung und der Koordinationszahl des Zentralatoms.

cp_3NpX -Verbindungen mit ionischen Liganden X liefern in allen Lösungsmitteln und in fester Phase untereinander fast identische optische Spektren.

Die Spektren des cp_3NpNCS in Lösungen verschiedener Nitrile deuten bereits eine 1:1-Adduktbildung mit dem Lösungsmittel an; die entsprechenden Addukte können jedoch nicht in fester Form isoliert werden. Die als Feststoffe isolierbaren NCS^- - und Isonitril-Addukte des vierwertigen Neptuniums geben in Lösung ausschließlich das für trigonal bipyramidale Anordnung charakteristische Spektrum.

Im Gegensatz zu entsprechenden Lanthanoid-Verbindungen zeigt sich der Basenwechsel deutlich in den optischen Spektren der $\text{cp}_3\text{Np}/\text{Base}$ -Komplexe.

Verglichen mit dem theoretischen Wert des freien Np^{4+} -Ions sind die magnetischen Momente aller metallorganischen Np(IV) -Komplexe bei Raumtemperatur sehr niedrig. Mit abnehmender Symmetrie oder zunehmend ionischer Metall-Ligand-Bindung steigen sie an. cp_3NpCCH zeigt ein ähnliches Verhalten wie das isoelektronische cp_3NpNCS . Das magnetische Moment des $\text{cp}_3\text{NpC}\equiv\text{CNpcp}_3$ ist zunächst vergleichbar zu dem des ebenfalls verbrückten $\text{cp}_3\text{Np}(\text{SO}_4)\text{Npcp}_3$; bei tiefen Temperaturen fällt es dagegen stark ab. Die beiden Np-Zentralatome sind wahrscheinlich doppelt "side on" an den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Liganden gebunden, so daß eine antiferromagnetische Kopplung erfolgen kann.

Auch das hochsymmetrische 1:2-Addukt des dreiwertigen Neptuniums, $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$, zeigt im ganzen Temperaturbereich ein niedrigeres Moment als die 1:1-Addukte, $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{B}$. Verglichen mit den entsprechenden Addukten der dreiwertigen Lanthanoide ist der Einfluß der sich ändernden Komplexsymmetrie ($\text{C}_{3v} \rightarrow \text{D}_{3h}$) auf das magnetische Verhalten des dreiwertigen Neptuniums nach den vorliegenden Ergebnissen sehr stark. Dies beweist, daß die 5f-Elektronen aufgrund ihrer Delokalisierung und größeren räumlichen Ausdehnung teilweise an der chemischen Bindung beteiligt sind.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse werden durch die vorläufige Auswertung einiger Mößbauer-Spektren (aufgenommen und analysiert von Frau Dipl.Phys. G.Adrian, KfK/IHCh) untermauert.

The Organometallic Chemistry of Neptunium

Abstract

Organometallic compounds of neptunium with carbocyclic ligands ($C_5H_5^- = cp$, $C_8H_8^{2-} = cot$) have been prepared and investigated.

Only a few derivatives of the very stable and covalent compound bis(cylooctatetraene)neptunium(IV) (neptunocene, cot_2Np) can be prepared.

Starting from tetrakis(cyclopentadienyle)neptunium(IV) (cp_4Np) and tris(cyclopentadienyle)neptunium(IV)chloride (cp_3NpCl) a lot of other Np(IV)-compounds can be obtained by ligand-exchange reactions. These have the general formula cp_3NpL with either inorganic ionic ($L = Br^-$, I^- , $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, NCS^- , $AlCl_4^-$) or organic ligands ($L = NC_4H_4^-$, $N_2C_3H_3^-$, $C\equiv CH^-$, $\frac{1}{2}C\equiv C^{2-}$, CH_3^- , $C_2H_5^-$, $C_6H_5^-$).

Produced by reduction, tris(cyclopentadienyle)neptunium(III) (cp_3Np) gives similar structured 1:1-adduct complexes, $cp_3Np \cdot B$, with Lewis-bases like THF, diethylether, acetonitrile. Generally the physico-chemical properties of Np-compounds are similar to homologous U-, but different from Th- or Pu-complexes.

Compared with Th- and U- all Np(IV)-compounds sublime or decompose at lower temperatures. This is in accordance with their higher intramolecular saturation and the more positive reduction potential Np(IV)-Np(III). In contrast to homologous Th-compounds, σ -bonded cp_3Np -alkyles can easily be thermally reduced to $cp_3Np(III)$, but not photolytically. Heating of $cp_3NpC\equiv CH$ in solution yields the bridged complex $cp_3NpC\equiv CNp_3$, which has a high thermal and chemical stability.

In the cp_3NpX -complexes, big inorganic ligands ($X = I^-$, $AlCl_4^-$) as good leaving groups can be displaced by bases like acetonitrile or isonitriles to give cationic trigonal

bipyramidal complexes $[\text{cp}_3\text{Np}^*\text{B}_2]^+\text{X}^-$. The less space demanding and more covalently bound ligand NCS^- remains bound to the central atom. Either neutral ($[\text{cp}_3\text{NpNCS}^*\text{B}]$) or anionic ($[\text{cp}_3\text{Np}(\text{NCS})_2]^-$) adduct complexes can be formed. The only weakly bound base in $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ can be replaced by stronger bases (THF, isonitrile) to give other 1:1-adducts, while acetonitrile forms the 1:2-adduct $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$, a trigonal bipyramidal complex yet only known for the earlier lanthanides.

In most cases homologous actinide compounds show similar IR spectra. Different ways of ligand bonding can be concluded from bandshifts or bandsplittings.

The vibrations of the complex itself in the FIR region prove most actinide and lanthanide complexes to be isostructural.

Because of its high molecular symmetry (D_{8h}) neptunocene shows a simple FIR spectrum.

The change of structure in the cp-compounds from tetrahedral ($T_d:\text{cp}_4\text{Np}$) to pseudo tetrahedral ($C_{3v}:\text{cp}_3\text{NpL}$, $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{B}$) and trigonal bipyramidal ($D_{3h}:\text{cp}_3\text{Np}(\text{III,IV})^*\text{B}_2$) can be recognized. In the series $\text{cp}_4\text{Np} - \text{cp}_3\text{NpN}_2\text{C}_3\text{H}_3 - \text{cp}_3\text{NpNC}_4\text{H}_4$ a correlation between the metal-cp-stretch vibration and the coordination number of the central atom can be found.

The optical absorption spectra of cp_3NpX -compounds with inorganic ligands X in solution and in the solid state are almost identical. The spectra of cp_3NpNCS in nitrile solutions indicate formation of 1:1-adducts, but these adducts can not be isolated in the solid state. The adducts with NCS^- or isonitriles which can be obtained in the solid state show exclusively the spectrum characteristic for trigonal bipyramidal arrangement of the ligands.

In contrast to lanthanide(III) compounds the exchange of

bases effects markedly the spectra of $\text{cp}_3\text{Np(III)}$.

The magnetic moments at room temperature of all complexes, especially the highly symmetric and covalent Np(IV) -complexes, are much lower than the predicted value for the free Np^{4+} -ion. The moment increases with decreasing symmetry or increasing ionic character of the metal-ligand bonding. $\text{cp}_3\text{NpC}\equiv\text{CH}$ behaves like the isoelectronic cp_3NpNCS . At high temperatures the magnetic moment of $\text{cp}_3\text{NpC}\equiv\text{CNp}\text{cp}_3$ is comparable to that of the ionically bridged complex $\text{cp}_3\text{Np}(\text{SO}_4)\text{cp}_3$. Its vanishing moment at low temperatures indicates antiferromagnetic coupling. This can be explained by a small Np-Np distance caused by a double side-on bonding of the $\text{C}\equiv\text{C}$ -ligand.

The highly symmetric 1:2-adduct of $\text{cp}_3\text{Np(III)}$ with acetonitrile, $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$, shows in the whole temperature range a lower magnetic moment than 1:1-adducts, $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{B}$. Compared with the homologous adducts of cp_3Ln compounds the influence of the different complex symmetry on the magnetic behavior of trivalent Np is much stronger. This proves the 5f electrons to be participating in the chemical bondings because of their delocalization and higher spatial extension.

All main results that have been obtained in this work are supported by preliminary analysis of some Moessbauer spectra (by G. Adrian, Karlsruhe-Nuclear Research Center, IHCh).

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

Zusammenfassung	I
Abstract	V

Inhalt:

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Das Element Neptunium.....	1
1.2.	Aktinoide.....	2
1.2.1.	f-Orbitale.....	2
1.2.2.	Elektronenstruktur.....	4
1.3.	Aufgabenstellung.....	5
1.4.	Herstellung metallorganischer Np-Verbindungen.....	6
2.	Grundlagen der physikalisch-chemischen Meßmethoden.....	7
2.1.	Spektroskopie im Infrarot(IR)- und Fernen Infrarot(FIR)-Bereich.....	7
2.2.	Optische Spektroskopie im Nahen Infrarot(NIR)-, Sichtbaren(VIS)- und Ultraviolett(UV)-Bereich.....	7
2.3.	Magnetische Suszeptibilität.....	8
2.4.	Mößbauer-Spektroskopie.....	9
3.	Komplexe mit Cyclooctatetraenyl-Liganden.....	11
3.1.	Eigenschaften des Cyclooctatetraens.....	11
3.2.	Bis(cyclooctatetraen)neptunium, Neptunocen, (η -C ₈ H ₈) ₂ Np(IV).....	12
3.3.	Derivate des Neptunocens.....	21
4.	Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden.....	23
4.1.	Eigenschaften des Cyclopentadiens.....	23
4.2.	Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium, (η -C ₅ H ₅) ₄ Np(IV).....	23

4.3.	Quasitetraedrische Tris(cyclopentadienyl)-Np(IV)-Komplexe.....	31
4.3.1.	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{NpX}$ mit einem anorganischem Liganden X..	31
4.3.2.	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Np}(\eta^1\text{-NC}_4\text{H}_4)$ und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Np}(\eta^2\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)$ mit isocp-Liganden.....	40
4.3.3.	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{NpR}$ mit einem Alkyl- oder Aryl-Liganden.	48
4.3.4.	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{NpC}\equiv\text{CH}$ und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{NpC}\equiv\text{CNp}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3$ mit Acetylid-Liganden.....	59
4.4.	Trigonal-bipyramidale Tris(cyclopentadienyl)- Np(IV)-Komplexe.....	71
4.5.	Tris(cyclopentadienyl)neptunium, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Np(III)}$	85
4.6.	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Np}^*\text{B}$, quasitetraedrische 1:1-Basenaddukte.....	88
4.7.	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$, trigonal-bipyramidales 1:2-Basenaddukt.....	93
5.	Ergebnisse der Mößbauer-Spektroskopie.....	102

Anhang:

I	Tabellenverzeichnis	107
II	Abbildungsverzeichnis	108
III	Nomenklatur der Verbindungen	111
IV	Synthesen	111
	Allgemeine Arbeitsmethodik	111
	Darstellung der Np-Verbindungen	113
	Vorkommende An- und Ln-Vergleichssubstanzen	123
V	Meßverfahren und Ergebnisse	125
	IR-Spektren	126
	FIR-Spektren	133
	Optische Spektren	143
	Magnetische Messung	151

EPR-Messung	157
Mößbauer-Spektren	157
VI Abkürzungsverzeichnis	158
VI Quellen	160

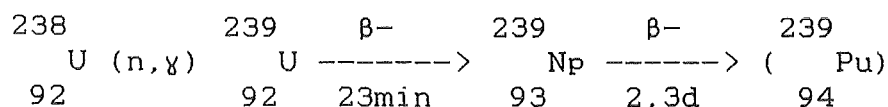
1. Einleitung

1.1. Das Element Neptunium

Das Element Neptunium (Np) mit der Ordnungszahl 93 steht im Periodensystem zwischen den bekannteren Elementen Uran und Plutonium.

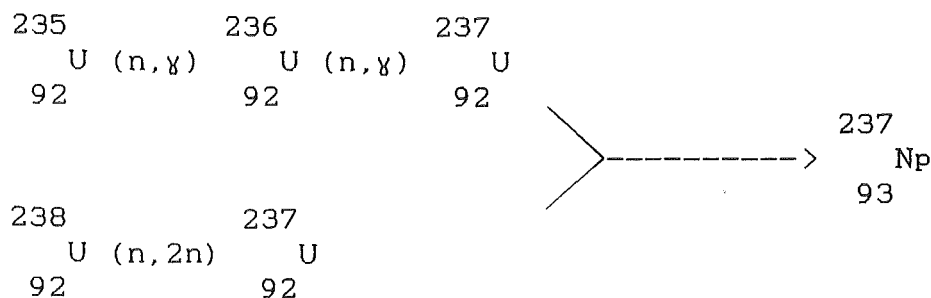
Neptunium ist das erste Element in der sich ständig verlängernden Reihe der Transuranelemente, die in der Natur nicht mehr vorkommen. Die Halbwertszeiten ihrer längstlebigen Isotope sind zu kurz, um als primordiale Elemente die Zeit von der Entstehung der Erde (vor ca. 4,5 Mrd Jahren) bis heute überdauern zu können.

Das erste, künstlich hergestellte Transuran-Isotop war Np-239. Es wurde von Mc Millan und Abelson /1/ in einer neutronenbestrahlten U-238-Probe nachgewiesen:



Heute sind 25 Np-Isotope bekannt, von denen nur das längstlebige, α -strahlende Np-237 ($t_{1/2} = 2,14$ Mio Jahre) in wägbaren Mengen herstellbar ist.

Np-237 bildet sich in Kernreaktoren (weltweit jährlich ca. 3,5 Tonnen) aus U-235 mit thermischen und aus U-238 mit schnellen Neutronen:



Es läßt sich bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen durch ein etwas modifiziertes Purex-Verfahren von den Spaltprodukten abtrennen, reinigen und isolieren.

1.2. Aktinoide

1.2.1. f-Orbitale

Die Lanthanoid(Ln) ($Z=58-71$)- und Aktinoid(An) ($Z=90-103$)-Elemente sind durch die schrittweise Auffüllung ihrer f-Schalen ($l=3$) mit Elektronen gekennzeichnet. Die Chemie dieser Elemente ist auf den besonderen Aufbau ihrer Elektronenhüllen zurückzuführen. Deswegen ist eine genaue Kenntnis ihrer Elektronen-Konfiguration wichtig.

Die f-Orbitale unterscheiden sich in Form und energetischem Verhalten von den s,p und d-Orbitalen.

Ein f-Orbital läßt sich als Einteilchenfunktion in einen radial- und einen winkelabhängigen Anteil faktorisieren.

Die Abb. 1 zeigt eine mögliche, dreidimensionale Darstellung der 7 reellen Winkelfunktionen.

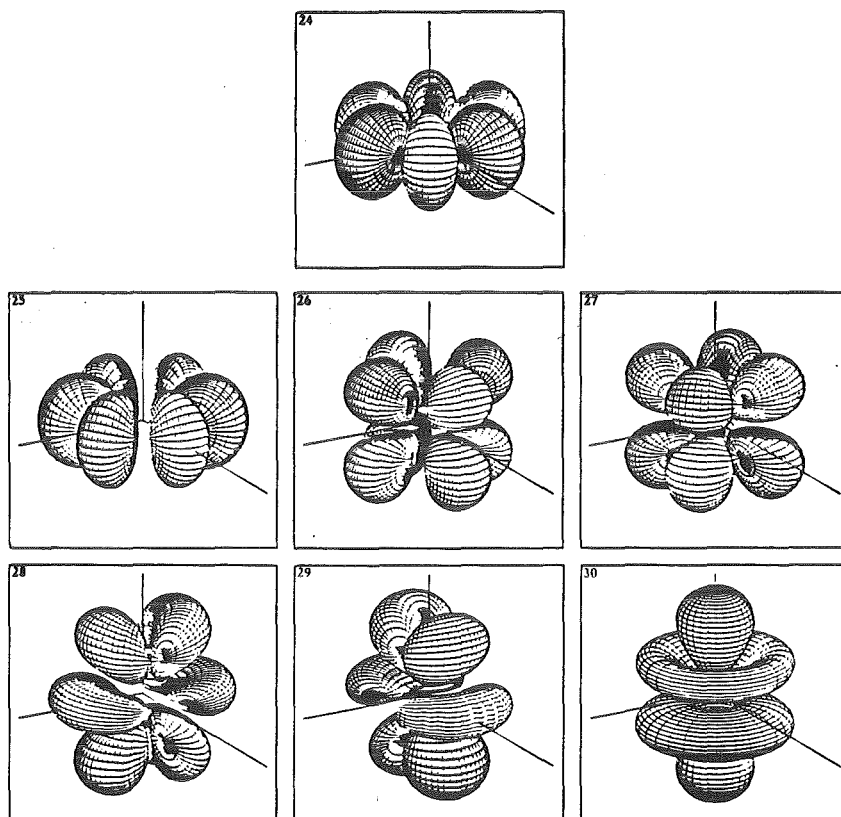


Abb. 1: Dreidimensionale Darstellung der 7 reellen f-Winkelfunktionen /2/

Die 4f-Orbitale bilden eine "innere" Elektronenschale. Sie reichen mit ihrer radialen Ausdehnung praktisch nicht über die 5s- und 5p-Orbitale hinaus und damit nicht in die atomare Umgebung hinein.

Wegen der weniger kernnahen Potentialsenke und der zusätzlichen Abschirmung durch die bereits besetzte 4f-Schale haben die 5f-Orbitale ein höheres Potential und dehnen sich radial weiter aus. Dadurch wird eine merkliche Wechselwirkung mit der atomaren Umgebung und eine Beteiligung an der chemischen Bindung möglich. Die Abb. 2 verdeutlicht diesen Unterschied am Beispiel von Nd(III) und U(III) mit gleicher f-Elektronenbesetzung.

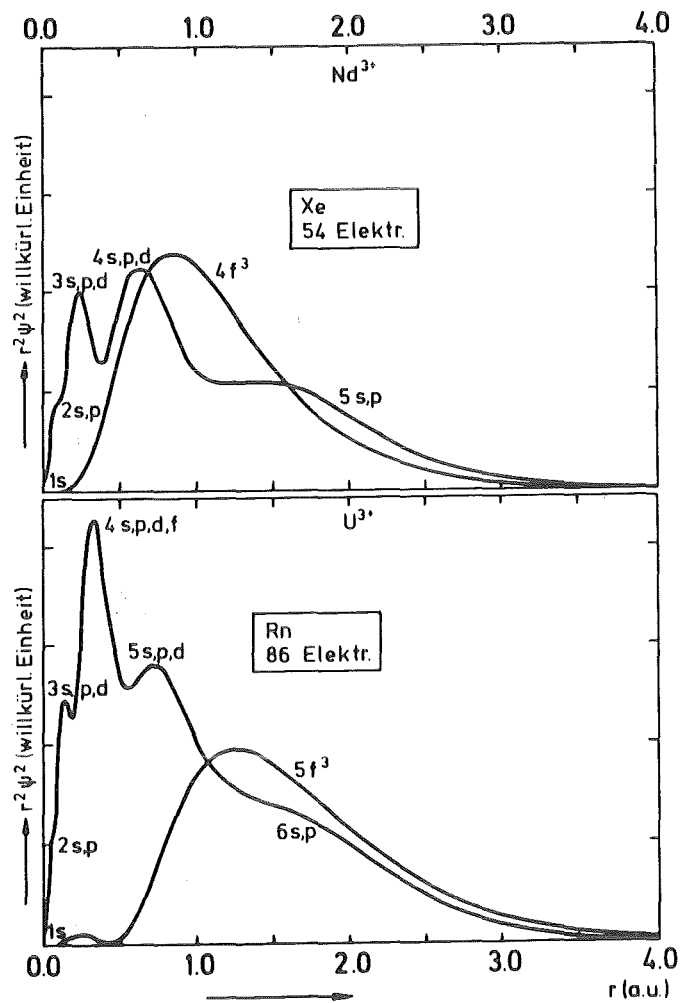


Abb. 2: Radialverteilung der Valenzelektronen in Nd^{3+} und in U^{3+} /3/

Die 5f-Elektronen können bei den leichteren Aktinoiden aus der $[Rn]5f^n$ -Konfiguration noch vergleichsweise leicht abgelöst werden. Sie zeigen deswegen eine größere Zahl möglicher Oxidationsstufen im Vergleich zu den Lanthanoiden und schwereren Aktinoiden:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
					2	2						2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4					4	4					

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	2			2	2	2						2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	4					
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

Abb. 3: Mögliche Oxidationsstufen der Ln- und An-Ionen /4/

1.2.2. Elektronenstruktur

Ausgehend von der An-Ionen-Grundkonfiguration $[Rn,5f^n]$ müssen zur Erstellung eines Energietermschemas die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit dem Kern, die Spin-Bahn(SB)-Kopplung und die durch die Liganden erzeugte Kristallfeld(KF)-Aufspaltung beachtet werden. Die SB-Kopplung ist bei Ln- und An-Ionen mit ca. $2000-4000\text{ cm}^{-1}$ groß.

Die KF-Aufspaltungen der dreiwertigen Lanthanoiden sind relativ klein (einige Hundert Wellenzahlen). Ihre optischen Spektren lehnen sich eng an die der freien Ionen an /5/. Die Aufspaltung der dreiwertigen Aktinoiden ist nur leicht größer. Für die höheren Oxidationsstufen nimmt die KF-Aufspaltung große Werte an, die mit denen der SB-

Kopplung vergleichbar sind /6/. Die Berechnung der Elektronenstruktur eines Komplexes erfordert dann die gleichzeitige Berücksichtigung der Elektronen-Wechselwirkung, SB-Kopplung und KF-Wechselwirkung. Im Magnetfeld wird die verbliebene Entartung der Terme vollständig aufgehoben (Zeeman-Effekt). Die unterschiedliche Besetzung der magnetischen Niveaus führt zu den temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften.

1.3. Aufgabenstellung

Frühere Versuche, flüchtige metallorganische Verbindungen der Aktinoide (AnR_4) herzustellen, scheiterten an deren thermischer Instabilität /7/. Erst Verbindungen mit carbocyclischen Liganden, insbesondere $C_5H_5^-$ (cp) und $C_8H_8^-$ (cot), waren stabil bei Raumtemperatur.

Davon ausgehend wurden einige metallorganische Verbindungen von Thorium und Uran eingehend untersucht. Diese wurden zumeist mit entsprechenden Ln-Verbindungen verglichen, wobei die Frage der Beteiligung der 5f-Elektronen an der chemischen Bindung und damit verbundener Kovalenz eine wichtige Rolle spielten /8/. Es zeigte sich, daß bei den Lanthanoiden i.a. allein die koordinative Absättigung des Zentralatoms und die Raumbeanspruchung der Liganden die Verbindungsbildung bestimmen /9/.

Von Neptunium sind bisher nur wenige metallorganische Verbindungen bekannt geworden /10/. Die Darstellung und physikalisch-chemische Untersuchung seiner Verbindungen in dieser Arbeit ermöglicht nun auch einen Vergleich innerhalb der An-Reihe.

In der letzten Zeit wurden verstärkt NMR-spektroskopische Untersuchungsmethoden zur Erforschung von Komplexstrukturänderungen bei Th-, U- und Ln-Verbindungen herangezogen. Im IHCh stand kein NMR-Gerät zur Verfügung.

In dieser Arbeit wird erstmals versucht, Strukturänderungen der metallorganischen Komplexe mittels FIR-Spektroskopie zu erfassen.

1.4. Herstellung metallorganischer Np-Verbindungen

Folgende Gesichtspunkte bestimmen wesentlich den experimentellen Aufwand beim Herstellen metallorganischer Np-Verbindungen:

Der α -Strahler Np-237 übertrifft die spezifische Aktivität von Natururan ca. 2000-fach. Deswegen darf Neptunium nur in Handschuhkästen gehandhabt werden. Deren Raumenge schränkt von vornherein stark die Anzahl und das Angebot an verwendbaren Reaktionsgeräten ein. Auch bei den physikalisch-chemischen Messungen mußten die Proben stets dicht umschlossen bleiben. Durch die Beachtung der Strahlenschutz-Vorschriften verzögerten sich alle Synthesen bzw. Untersuchungen entsprechend.

Die behandelten Verbindungen sind meist sehr empfindlich gegen Hydrolyse und Oxidation. Alle Manipulationen mußten daher unter Ar-Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden (Schlenkrohrtechnik).

2. Grundlagen der physikalisch-chemischen Meßmethoden

2.1. Spektroskopie im Infrarot(IR)- und Fernen

Infrarot(FIR)-Bereich

Für ein n-atomiges Molekül sind $3n-6$ unabhängige Normal-Schwingungen möglich. Wenn sich das molekulare elektrische Dipolmoment bei der zugehörigen Bewegung ändert, ist die Schwingung IR-aktiv.

Bei der Beurteilung von IR-Spektren spielen folgende drei Hauptfaktoren eine Rolle:

- a) die Massen der schwingenden Atome (bzw. Atomgruppen),
- b) die Art der Bindung und
- c) die Symmetrie des Moleküls.

Die gruppentheoretische Behandlung eines Moleküls mit bekanntem Aufbau (meist aus Röntgen-Strukturanalyse) ermöglicht die Vorhersage von IR-, Raman-, bzw. inaktiven Normal-Schwingungen.

Umgekehrt läßt sich auch anhand der aufgenommenen (F)IR-Spektren einer unbekanntes Verbindung einiges über deren Aufbau ableiten.

In einem π -Komplex aus Zentral-Metallatom und vereinfacht als flache, starre Scheiben gesehene C_nH_n -Liganden kann man formal die Frequenzen der Liganden selbst und die des Komplex-Skeletts trennen (Methode der lokalen Symmetrie) /11,12/. Dabei wird die mögliche Kopplung symmetriegleicher Schwingungen über das Zentralatom vernachlässigt und das erhaltene Spektrum als Überlagerung der Einzelspektren der Liganden und des pseudo-punktförmigen Komplexskeletts gesehen.

2.2. Spektroskopie im Nahen Infrarot(NIR)-, Sichtbaren

(VIS)- und Ultraviolett(UV)-Bereich

In den optischen Absorptions-Spektren der An-Ionen findet man drei Arten von elektronischen Übergängen /13/:

- a) Interne f-f-Übergänge zwischen einzelnen $5f^n$ -Konfigura-

tionen ergeben schmale, linienförmige Banden. Obwohl sie LaPorte-verboden sind, wird ihre Intensität durch KF-Störung und Schwingungskopplung verstärkt.

- b) Erlaubte $5f^n-5f^{n-1}6d$ -Übergänge ergeben meist breitere, intensivere Banden.
- c) Als dritte Art der Spektralübergänge mit zumeist hohen Intensitäten und großen Bandbreiten findet man Ligand zu Metall Charge-Transfer(LMCT)-Übergänge, wobei Elektronendichte von Ligand-Molekülorbitalen (L-MO) zu den Metallorbitalen übertragen wird. Solche Übergänge liegen bei den Aktinoiden meist auch im VIS-Bereich und verursachen die intensive Farben ihrer Verbindungen.

2.3. Magnetische Suszeptibilität

Magnetochemische Untersuchungen liefern Aussagen über die Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse von paramagnetischen Verbindungen. Grundlegend dafür sind die Theorie des Paramagnetismus von vanVleck /14/ und die KF-Theorie für Komplexverbindungen. Die magnetischen Eigenschaften der freien f-Ionen ergeben sich aus dem durch die Hund'schen Regeln bestimmten Ionen-Grundzustand $2S+1L_J$. Bei reinen Russel-Saunders-Zuständen errechnet sich das effektive magnetische Moment μ_{eff} aus dem Gesamtdrehimpuls J gemäß

$$\mu_{\text{eff}}^2 = g_J^2 J(J+1),$$

wobei g_J den Landé-Aufspaltungsfaktor des ionischen Grundzustandes darstellt.

Die Ln-metallorganischen Verbindungen erreichen bei 300 K ein dem theoretischen Wert vergleichbares magnetisches Moment. Dagegen ist es bei metallorganischen An-Verbindungen viel kleiner als der zu erwartende Wert. Den Haupteinfluß auf den Temperaturverlauf des magnetischen Moments übt das Ligandfeld-Potential aus. Allerdings enthalten die "wahren" Wellenfunktionen der besetzten Niveaus Beimischungen höherer Niveaus über folgende Wechselwir-

kungen:

- a) Intermediäre Kopplung des Grundzustandes mit anderen Multipletts mit demselben Gesamtdrehimpuls
- b) J-J-Mischung, abhängig von der KF-Aufspaltung, besonders bei höher ionisierten An-Ionen
- c) Konfigurationsbeimischungen der gleichen Parität zum Grundzustand, bedeutend durch Akkumulation.

Wegen der niedrigen Symmetrie der meisten Organoaktinoide ist eine quantitative Berechnung des magnetischen Verhaltens nur für einige, ausgesuchte Verbindungen möglich.

2.4. Mößbauer-Spektroskopie

In der Mößbauer(Mb)-Quelle ergibt sich die für die Untersuchung nützliche 59,5keV-Strahlung beim Übergang des Np-237m ($t_{1/2} = 63\text{ns}$) in den Np-237-Grundzustand.

Die unterschiedliche chemisch-physikalische Beschaffenheit der zu untersuchenden Substanz im Absorber zeigt sich in den folgenden Kenngrößen /15/:

- a) Isomerieverschiebung (δ):

Die substanzspezifische Coulomb-Wechselwirkung des Kerns mit der Elektronenhülle führt zur Isomerieverschiebung (in [mm/s]) gegen einen Standard, z.B. NpAl_2 . Die unterschiedliche Besetzung der 5f-Orbitale bzw. deren Beteiligung an der chemischen Bindung verändern die s-Elektronendichte am Kernort. Np zeigt eindeutig abgegrenzte Bereiche der Isomerieverschiebung für seine möglichen Oxidationsstufen (Np(III)-Np(VII)) (Abb. 4).

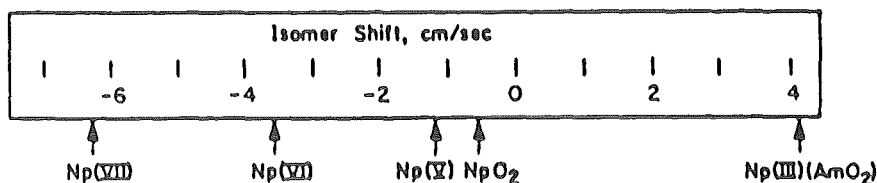


Abb. 4: Isomerieverschiebung in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Neptuniums /16/

b) Quadrupol-Aufspaltung, Asymmetrieparameter:

Die Quadrupol-Aufspaltung entsteht aus der Wechselwirkung des Kern-Quadrupol-Moments mit einem elektrischen Feldgradienten. Dieser Gradient entsteht bei nicht kubischer Anordnung der Liganden, ungleichmäßiger Verteilung der Valenzelektronen oder einem Bindungsorbitalbeitrag bei Komplexen mit kovalenten M-L-Bindungen.

c) Magnetische Aufspaltung, Hyperfeinkopplungsparameter:

Die Hyperfeinwechselwirkung des Kerns mit den Elektronen ergibt im Spektrum eine magnetische Aufspaltung der Mößbauer-Linie.

d) Relaxationsfrequenz:

Weil die Elektronen mit den Bausteinen des Gitters wechselwirken, fluktuieren die elektronischen Zustände. Die Relaxationsfrequenz gibt eine Vorstellung darüber, wie schnell die Spins "umklappen".

Bei langsamer Relaxation sieht der Kern im Grenzfall ein festes Feld; man erhält ein rein magnetisch aufgespaltenes Mößbauer-Spektrum. Schnelle Relaxation mittelt das Feld am Kern auf Null, so daß sich ein Ein-Linien- oder Quadrupol-Spektrum ergibt.

Für die paramagnetischen metallorganischen Verbindungen des Neptuniums muß zunächst in jedem Fall ein magnetisch aufgespaltenes Spektrum erwartet werden. Da sich hierbei die gemessene Zählrate auf mehrere Banden verteilt, mußte mit verhältnismäßig großen Substanzmengen (>100mg Np/Absorber) gearbeitet werden.

3. Komplexe mit Cyclooctatetraenyl-Liganden

3.1. Eigenschaften des Cyclooctatetraens

Das Cyclooctatetraen (C_8H_8 , COT, [8]-annulen) ist ein ringförmiger, ungesättigter Kohlenwasserstoff mit je 4 abwechselnd aufeinander folgenden C-C-Einfach- und -Doppelbindungen /17/. Es liegt zumeist in der energetisch günstigen Wannenform vor. Mit $4n\pi$ -Elektronen ist es nach der Hückel-Theorie nicht aromatisch.

Bei der Reduktion, z.B. durch elektropositive Metalle, nimmt der Ring zwei Elektronen auf und formt das ebene $C_8H_8^{2-}$ -Dianion(cot) mit gleichlangen C-C-Abständen. Dieses ist nun Hückel-aromatisch. Nach der MO-Theorie sind im aromatischen 8-Ring die a_1 , e_1 und e_2 -Orbitale mit 10π -Elektronen voll besetzt, welche bindenden bzw. nicht-bindenden Charakter haben.

Wie quanten-theoretische Rechnungen /18/ und reaktions-energetische Untersuchungen /19/ zeigen, ist die Anlagerung eines Elektrons an ein isoliertes COT-Molekül zur Bildung des $C_8H_8^-$ -Anion-Radikals exotherm. Dagegen ist die Anlagerung des zweiten Elektrons wegen der hohen Elektron-Elektron-Abstoßung stark endotherm und wird nur teilweise durch die aromatische Resonanz-Energie ausgeglichen.

Die Gründe für die Stabilität der cot-Verbindungen liegen im hohen kovalenten Charakter der Metall(M)-Ring(R)-Bindung, der höheren Solvatationsenergie (des $C_8H_8^{2-}$ gegenüber $C_8H_8^-$) in Lösung bzw. der hohen Gitterenergie seiner ionischen Salze.

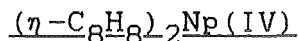
Das planare cot-Dianion zeigt entsprechend der Gruppentheorie (D_{8h} -Symmetrie) ein einfaches IR-Spektrum mit nur vier aktiven Normalschwingungen /20,21/:

C-H-Dehnung (Streckung)	[ν_{CH} , E_{1u}]
C-C-Dehnung	[ν_{CC} , E_{1u}]
C-H-Deformation (Biegung)	[$\delta_{CH_{ }}$, E_{1u}]
C-H-Deformation _⊥	[$\delta_{CH_{\perp}}$, A_{2g}]

(μ und ν definieren die Richtung der Kernverschiebung relativ zur C_nH_n -Ringebe)

Das ionische Salz $K_2C_8H_8$ zeigt diese Schwingungen bei 2995, 1300, 877 und 683 $[cm^{-1}]$ als Hauptbanden.

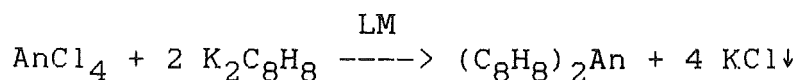
3.2. Bis(cyclooctatetraen)neptunium, Neptunocen,



Darstellung

Hauptsächliche Darstellungsweisen für Actinocene sind /22, 23,24/:

a) Ligandenaustauschreaktion zwischen Kalium-Cyclooctatetraenid und Aktinoid-Tetrachloriden in einem organischen Lösungsmittel(LM) (treibende Kraft dieser und auch aller folgenden Ligandenaustausch-Reaktionen ist die hohe Gitterenergie der gebildeten Alkali- bzw. Erdalkali-Halogenide), anschließender Extraktion mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel(LM), oder Sublimation unter vermindertem Druck:



b) direkte Umsetzung von COT mit reaktivem An-Metall (aus der Thermolyse von AnH_3 , Reduktion von An-Tetrachlorid mit Na/K, oder als Amalgam); diese Möglichkeit zeigt, daß die Actinocene mit vierwertigem Zentralatom stabil sind:



Heute sind Darstellungen für die Actinocene von Th/25/, Pa /26/, U/22/, Np/27/ und Pu/28/ bekannt. Für unsere Darstellung des Neptunocens wurde Diethylether als Reaktionsmedium und erst Pentan, dann auch Benzol als Extraktionsmittel verwendet.

Eigenschaften

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Uranocen, Neptunocen und Plutonocen sind sehr ähnlich. Anders als fast alle Metallverbindungen mit cot (auch cot_2Th) sind sie stabil gegen luftfreies Wasser und verdünnte Basen.

Wegen ihres trotzdem recht hohen ionischen Charakters lösen sie sich nur sehr schlecht in allen LM ($<10^{-2}\text{mol/l}$). Lösungen von Neptunocen in Benzol haben mit zunehmender Schichtdicke zitronengelbe, orangebraune bis blutrote Farbe.

An der Luft verkohlen Neptunocen-Kristallite.

Bereits bei $110^\circ\text{C}/10^{-5}\text{torr}$ sublimiert Neptunocen und gibt schwarze Kristallnadeln. Es verhält sich somit ähnlich wie seine Homologen. Selbst eine Schockerhitze größerer Substanzmengen bei $190^\circ\text{C}/10^{-2}\text{torr}$ ergibt fast vollständige Sublimation; es ist somit thermisch sehr stabil.

Struktur der Komplexe

H-NMR-Messungen mit nur einem Protonensignal /29/, die Röntgenstrukturanalysen von Thorocen /25/ und Uranocen /30/, daneben Röntgen-Pulverdiagramme der anderen Actinocene beweisen die "Sandwich"-Struktur aller dieser Moleküle mit D_{8h} -Symmetrie.

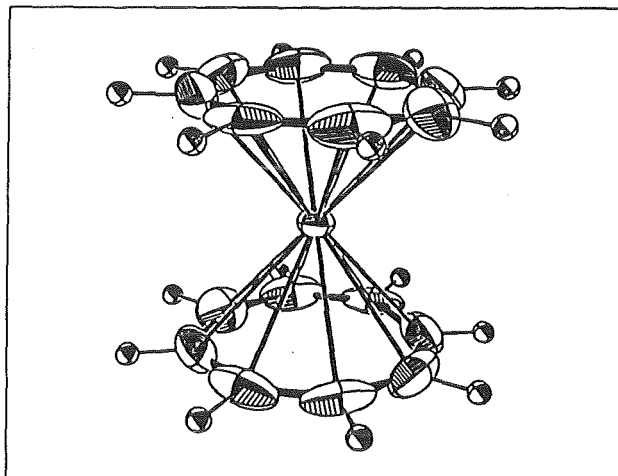


Abb. 5: Dreidimensionales Modell der cot_2An -Moleküle /30/

Der Unterschied in den An-C(cot)-Bindungslängen zwischen Thorocen (270,1pm) und Uranocen (264,7pm) entspricht der Differenz der Radien der vierwertigen Ionen (98-93pm). So konnte man mit den Röntgen-Daten die bei der Erstsynthese postulierte höhere Kovalenz des Uranocens nicht bekräftigen.

Die H-Atome (bzw. kleine Ringsubstituenten) im Uranocen sind etwas aus der jeweiligen Ringebene zum Zentralatom gebogen /31/. Möglicherweise werden die Ring-C-Atome leicht umhybridisiert, um eine bessere Überlappung mit den U-5f- und 6d-Orbitalen zu ermöglichen /32/. Andererseits sind die hochgeladenen An(IV)-Zentralionen bestrebt, ihre Koordinationszahl (KZ 10, gewertet nach gebundenen Elektronenpaaren der η -Ring-Liganden) weiter zu erhöhen.

Bindungstheorie

Die Existenz des Uranocens wurde bereits 5 Jahre vor der Erstsynthese theoretisch vorausgesagt /33/.

Abb. 6 zeigt die hauptsächlichen Orbitalüberlappungen in den f-Metall-(cot)₂-Molekülen. Die Ähnlichkeit zu Ferrocen veranlaßte Streitwieser zur Namensgebung "Uranocen".

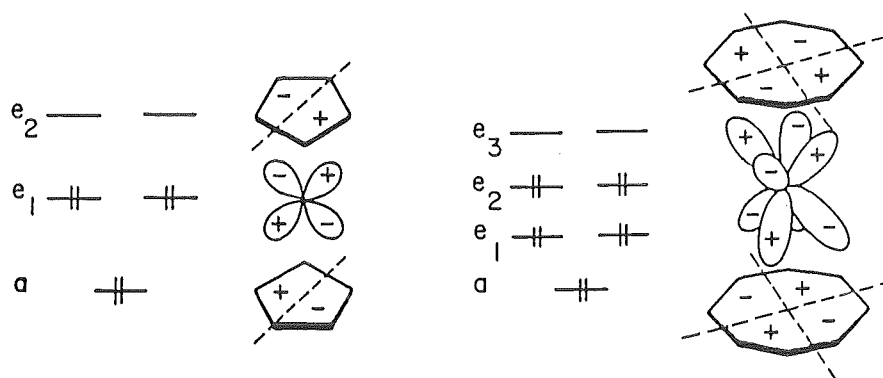


Abb. 6: Schematische Darstellung eines Teils der R-M-Wechselwirkungen in Ferrocen und Uranocen
 $2 * e_{1g}$ -HOMO von 2 cp $2 * e_{2u}$ -HOMO von 2 cot
 + e_{1g} -d-Orbital + e_{2u} -f-Orbital

MO-Rechnungen nach der Wolfsberg-Helmholz-Methode (WH) von R.D.Fischer /33/, Hayes und Edelstein /34/, Amberger et al. /35/ und Warrens /36/ ergaben numerisch unterschiedliche Ergebnisse.

Die neuesten SCF-X α -Rechnungen von Rösch /37/ und die Auswertung von PES-Spektren /38,39/ weisen den 5f-Elektronen eine deutliche Beteiligung an den M-L-Bindungen zu. Daneben ergibt sich eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung der 6d-Metallorbitale mit den Ligand-MO's.

IR-Spektroskopie

Alle Actinocene zeigen ein einheitliches IR-Spektrum wegen ihres analogen Molekülaufbaus. Tab. 1 bringt einen Vergleich der Hauptbanden anhand eigener Messungen (Abweichungen von Literatur-Daten geringfügig).

Tab. 1: IR-Absorptionen der Actinocene in [cm⁻¹]

cot ₂ Th	cot ₂ U	cot ₂ Np	cot ₂ Pu	Zuordnung / \approx 40/
3040				
3010	3006	3005	3000	ν_{CH} (A _{2u} , E _{1u})
		2922	2920	
		2865	2860	
1320	1322	1321	1320	ν_{CC} (E _{1u})
898	899	899	898	δ_{CH_n} (E _{1u})
778	779	778	775	δ_{CH_1} (E _{1u})
743	746	747	747	ν_{CC_1} (A _{2u})
698	698	698	696	δ_{CH_1} (A _{2u})

Gruppentheoretische Überlegungen /41/ sagen für die Actinocene mit D_{8h}-Symmetrie vier A_{2u}- und sechs E_{1u}-Übergänge voraus. Die für das freie cot-Dianion erlaubten Schwingungen treten ebenfalls auf. Die Hauptbanden im Neptunocen-Spektrum sind ähnlich denen des ionischen cot

in dessen K-Salz:

3005(2995), 1321(1320), 899(877), 698(683) [cm^{-1}].

Die Frequenzen aller Ring-Schwingungen erhöhen sich nur geringfügig bei der Koordination. In d-Übergangsmetall-Sandwichkomplexen dagegen verringert sich immer die C-C-Dehnungs-Schwingung in Ringebene /42/. Die etwas andere Art der Bindung in 5f-C₈-Sandwichkomplexen erklärt diesen Unterschied. Wie bei den Übergangsmetallen gibt der Ligand Elektronendichte aus nicht bindenden Orbitalen an das Zentralatom ab, dagegen erfolgt kaum Rückbindung in die antibindenden Ring-Orbitale.

Von Th⁴⁺ zum Pu⁴⁺ verringert sich der Kationenradius /43/, dabei erhöht sich der Lewis-Säure-Charakter und der M-R-Abstand fällt. Dies ermöglicht eine verstärkte Wechselwirkung der 6d- und 5f-Orbitale mit den leichter umzuhybridisierenden C-Orbitalen. Dies erklärt vielleicht die Abnahme der hauptsächlich C-H-Streck-Schwingungen (3010-3000 cm^{-1}), d.h. Schwächung der C-H-Bindung.

FIR-Spektroskopie

Abb. 7 zeigt die drei noch fehlenden IR-aktiven Schwingungen der Sandwich-Komplexe. Dieses sind die Gerüstschwingungen der Komplexe:

asymm. R-M-Streck- asymm. R-Kipp- R-M-R-Deformations-
 $\nu_{\text{RM}}(\text{A}_{2\text{u}})$ $\alpha_{\text{RMR}}(\text{E}_{1\text{u}})$ $\delta_{\text{RMR}}(\text{E}_{1\text{u}})$ -Schwingung

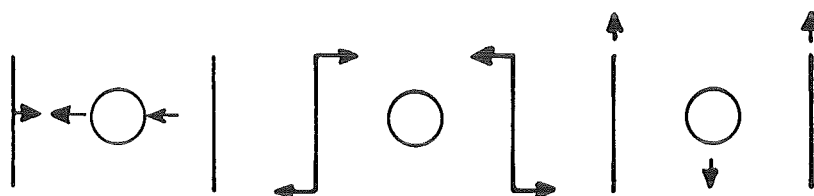


Abb. 7: (F)IR-aktive Gerüst-Schwingungen von Sandwich-Komplexen

Bei allen d-Übergangsmetall-Komplexen findet man die asymmetrische R-M-R-Kipp-Schwingung bei der höchsten Frequenz, wenig darunter die asymmetrische M-R-Streck-Schwingung, als tiefste erlaubte Schwingung die R-M-R-Deformation /44/. Bei wenig kovalenten Komplexen, z.B. cp_2Ni , fallen ν_{RM} und α_{RMR} zusammen, bzw. ν_{RM} wird inaktiv für rein ionische Verbindungen.

In Analogie dazu erfolgt die nachstehende Zuordnung für die untereinander recht ähnlichen Actinocen-FIR-Spektren (Abb. 8, Tab. 2).

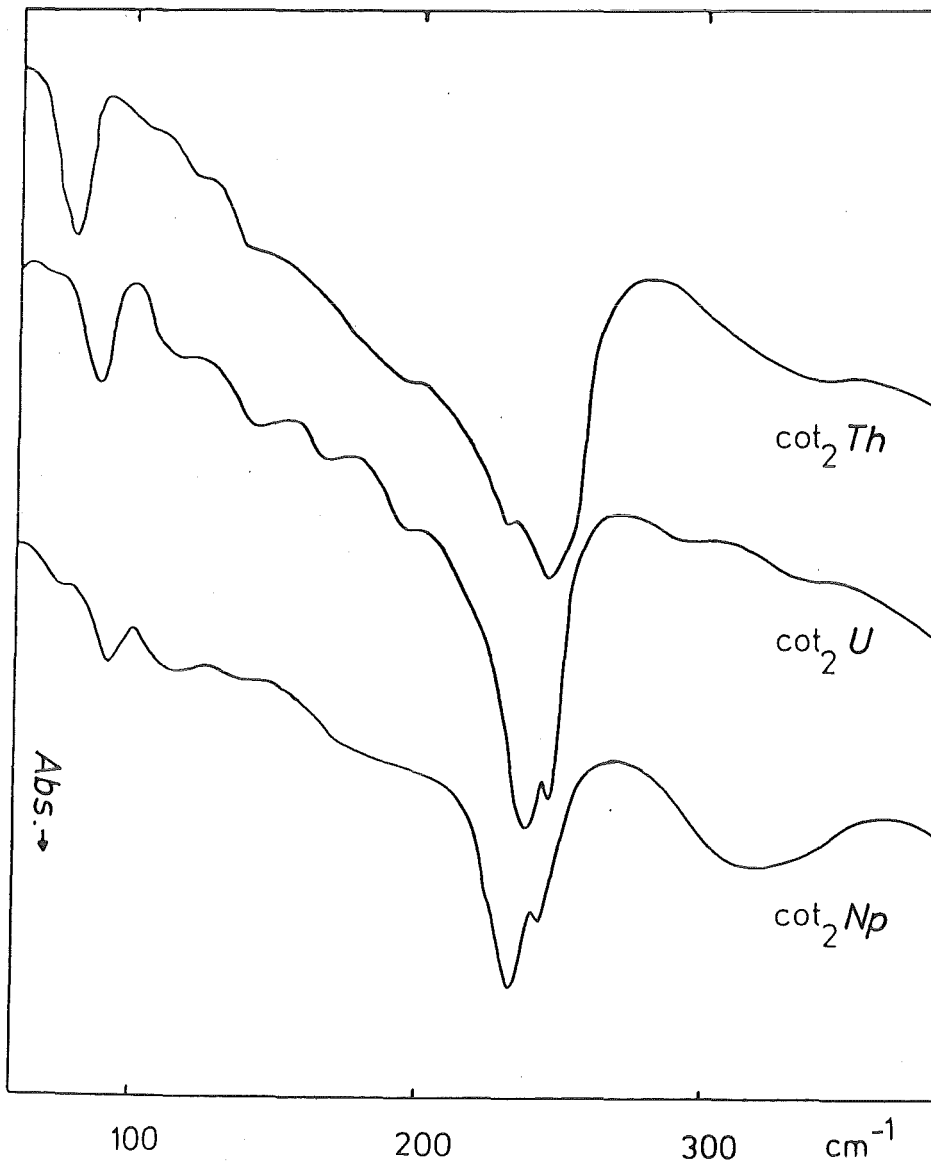


Abb. 8: FIR-Spektren von Thorocen, Neptunocen und Uranocen

Tab. 2: Zuordnung der Actinocen-Gerüst-Schwingungen:

$\cot_2\text{Th}$	$\cot_2\text{U}$	$\cot_2\text{Np}$	Zuordnung
246	244	242	$\alpha_{\text{RMR}}(\text{E}_{1\text{u}})$
232	236	232	$\nu_{\text{RM}}(\text{A}_{2\text{u}})$
82	88	89	$\delta_{\text{RMR}}(\text{E}_{1\text{u}})$

Es fällt auf, daß die Intensität der R-M-Streck-Schwingung bei Uranocen und Neptunocen verglichen mit den beiden anderen Fundamentalschwingungen anwächst.

Mit der bekannten asymmetrischen M-R-Valenz-Schwingung läßt sich die Bindungsstärke für lineare R-M-R-Komplexe abschätzen /45/:

$$(5,89 \cdot 10^{-2}) \nu_{\text{MR}}^2 = \left(1 + \frac{2m_{\text{R}}}{m_{\text{M}}} \right) \frac{f}{m_{\text{R}}}$$

Man erhält $f_{\text{Th}} = 1,74 \text{ [Ncm}^{-1}\text{]}$

$f_{\text{U}} = 1,79 \quad "$

$f_{\text{Np}} = 1,83 \quad "$

, somit einen geringfügigen Anstieg mit zunehmender Kovalenz. Bei Übergangsmetall-Komplexen zeigen sich Kovalenzunterschiede wesentlich deutlicher:

$f(\text{cp}_2\text{Fe}) = 2,7 \text{ [Ncm}^{-1}\text{]}$

$f(\text{cp}_2\text{Ni}) = 1,5 \quad "$

Der Anstieg der R-M-R-Deformations-Frequenz (82-->89 cm^{-1}) deutet auf zunehmend festere Einbindung des Zentralatoms im Komplex.

Optisches Spektrum

Das optische Spektrum von Neptunocen (Abb. 9) zeigt intensive ($\epsilon > 10^3$) CT-Banden im UV- und VIS-Bereich, daneben sehr schwache ($\epsilon \approx 10$) 5f-5f-Banden, weil die hohe D_{8h} -Symmetrie mit Inversionszentrum zu einem strikten Übergangsverbot führt. Die Lage der Banden ist etwas vom verwendeten LM abhängig. Die Verschiebungsbreite (Aceto-

nitрил: 590 - Pentan: 599 nm) entspricht der des Uranocens (Aceton: 608 - Hexan: 617 nm /23/).

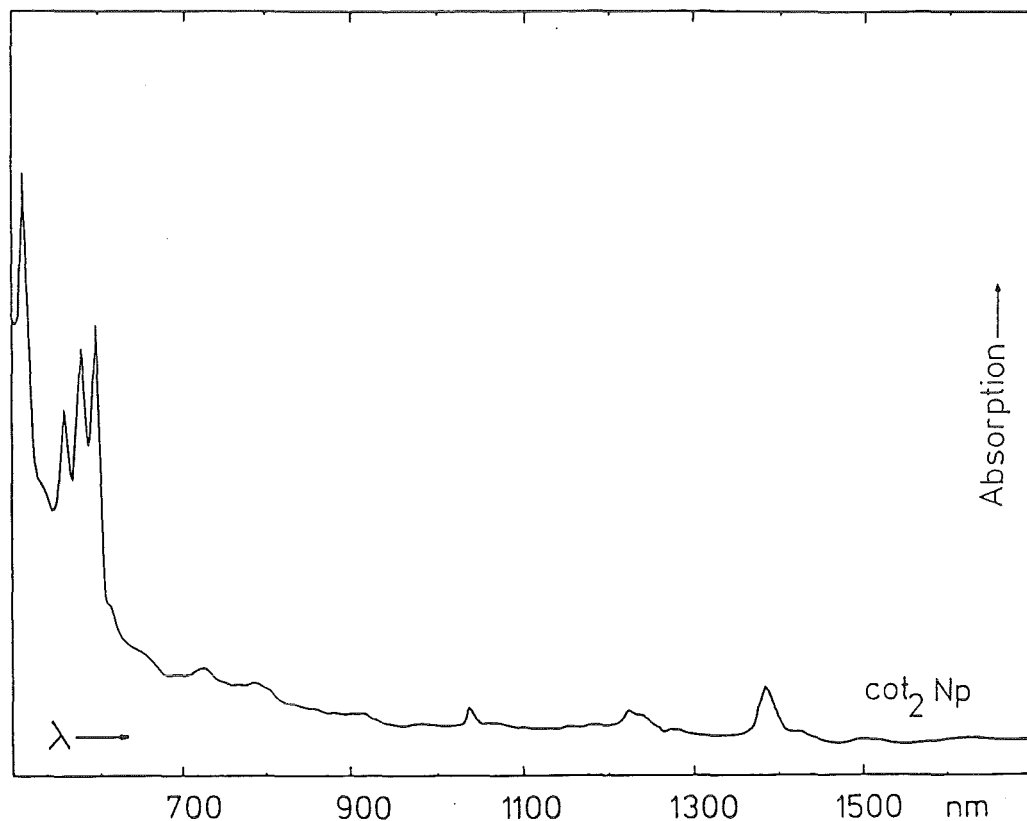


Abb. 9: Optisches Spektrum von cot_2Np in THF

Magnetische Messung

Unsere Meßergebnisse /27/ stimmen weitgehend mit der von Karraker /28/ angegebenen Messung bis 32 K überein. Allerdings machen sich KF-Effekte erst bei höheren Temperaturen bemerkbar.

Bei tiefen Temperaturen zeigt sich eine schwache, ferromagnetische Feldstärkeabhängigkeit. Die $1/\chi$ (T)-Kurve (Abb. 10) zeigt eine Krümmung im gesamten T-Bereich (wie auch bei allen folgenden Verbindungen). Die Extrapolation einer Curie-Weiß-Geraden für $T \rightarrow 0$ K ergibt eine Curie-Temperatur von $-0,6$ K mit einer Steigung, die einem magnetischen Moment μ_{eff}^2 von $2,90\mu_{\text{B}}^2$ des Grundzustandes entspricht /46/.

In der μ_{eff}^2 (T)-Darstellung (Abb. 10) zeigt sich eine

antiferromagnetische Kopplung durch den gekrümmten Verlauf der Kurve von 1-20K. Bemerkenswert ist der sehr langsame, lineare Anstieg der Kurve bis auf $3,9\mu_B^2$ bei 300 K (theor. : $14,6\mu_B^2$), was auf einen hohen energetischen Abstand der angeregten magnetischen Niveaus vom Grundzustand hinweist.

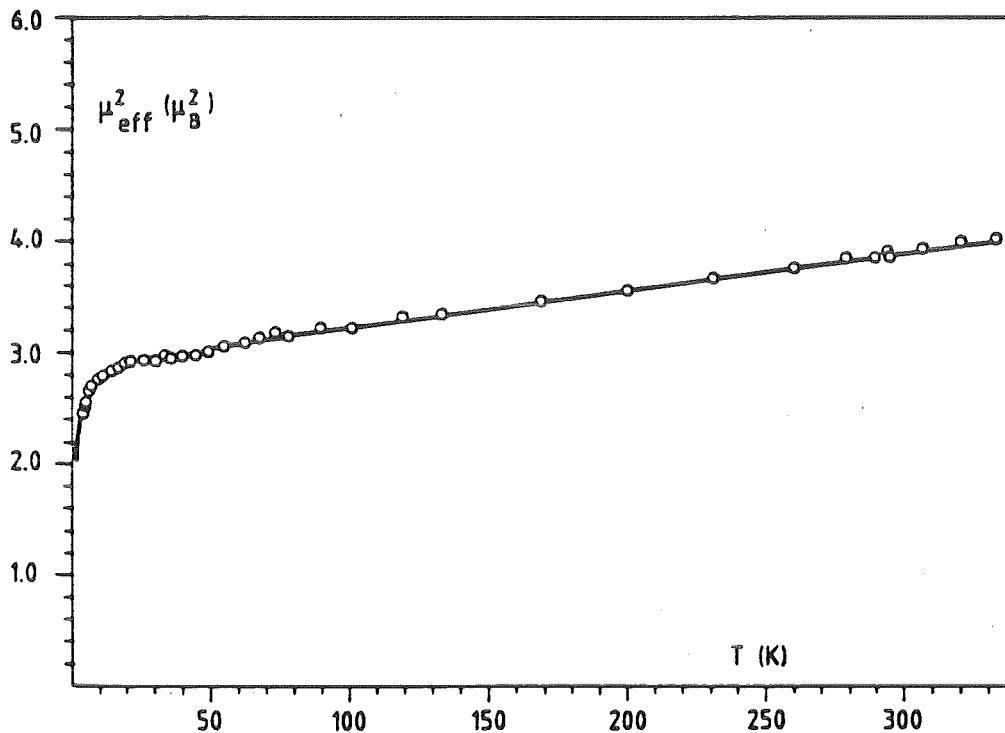


Abb. 10: Experimentelle (○) und berechnete $\mu_{\text{eff}}^2(T)$ -Kurve des Neptunocens

Nach einer genaueren theoretischen Analyse der Neptunocen-Daten sowie der Messungen an Protactinocen, Uranocen und Plutonocen konnte Klenze /46/ ein für alle Actinocene gültiges KF-Potential erstellen. Dieses ist erheblich größer als das der bisherigen theoretischen Überlegungen. Das KF-Modell unter Einbeziehung von J-J-Mischung verträgt sich mit einer MO-Aufspaltung, die eine sehr große Separation des e_{2u} -Orbitals aufzeigt. Der antibindende Charakter dieses Orbitals unterstützt die ursprüngliche Hypothese Streitwiesers der direkten Beteiligung der 5f-Elektronen an der chemischen Bindung. Wegen des kovalenten

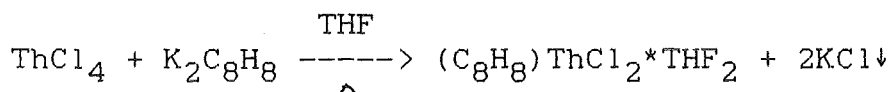
Bindungsanteils erniedrigt sich der pauschalen magnetische Bahn-Reduktionsfaktor k vom theoretischen Wert 1 auf den experimentellen Wert 0,841.

3.3. Derivate des Neptunocens

Thorocen ist in der Reihe der Actinocene die empfindlichste Verbindung. Es wird sofort durch Wasser zerstört, während Uranocen und Neptunocen in luftfreiem Wasser stabil sind. Thorocen reagiert schnell mit den höheren An-Tetrachloriden unter Ligandenaustausch:

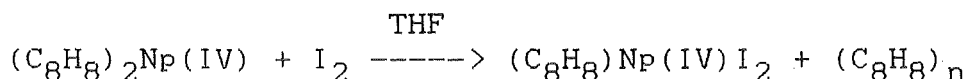


Dagegen reagieren $U\{Np\}Cl_4$ und $cot_2Np\{U\}$ nicht miteinander. Bei unterstöchiometrischer Eduktmenge läßt sich bei der Thorocen-Synthese ein Zwischenprodukt abfangen /47/:



Die gleiche Umsetzung ergibt bei Uran bzw. Neptunium ein Gemisch von $U\{Np\}Cl_4 * THF_x$, $cot_2U\{Np\}$ mit nur wenig $cotU\{Np\}Cl_2$.

Sandwichkomplexe der Übergangsmetalle lassen sich leicht mit Jod oxidieren (z.B. $cp_2Fe(II)$ zu $cp_2Fe(III)I$ /48/). Streitwieser gibt an, daß Uranocen mit Iod und Brom nicht definierbare, unlösliche Addukte bildet /23/. Neptunocen reagiert mit Iod in THF nur langsam, bei gelindem Erwärmen schnell unter Abspaltung eines cot -Liganden zu $cotNpI_2$ ohne Oxidation des Zentralions.



Dagegen läßt sich Neptunocen mit metallischem Kalium in heißer THF-Lösung reduzieren zu $K[cot_2Np(III)]$, welches analog den dreiwertigen Ln-Verbindungen $K[cot_2Ln]$ auch aus MCl_3 und $2K_2cot$ darzustellen ist /49/.

Die dreiwertige Verbindung ist extrem empfindlich und reagiert ähnlich wie die homologen Verbindungen des U(III) und Pu(III) explosionsartig an der Luft.

Alle diese Verbindungen zeigen ähnliche IR-Spektren /49/. Unsere FIR-Spektren zeigen, daß alle sandwichartig, aber ionisch aufgebaut sind. Untereinander ist die Bindungsstärke kaum verschieden, dagegen deutlich geringer als in den An(IV)-Komplexen. Die bedeutendste Bande (α_{RMR} und ν_{RM}) erniedrigt sich von (246-232) auf 210 $[\text{cm}^{-1}]$.

4. Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden

4.1. Eigenschaften des Cyclopentadiens

Cyclopentadien (C_5H_6) ist ein reaktionsfreudiger, ungesättigter Kohlenwasserstoff. Seine Säurestärke ($pK_s=17$) deutet an, daß es leicht in seine zugehörige Base $C_5H_5^-$ (cp) übergeführt werden kann. Das Anion mit D_{5h} -Symmetrie ist nach der Hückel-Theorie aromatisch mit besetzten, bindenden a_2^- und e_1^- sowie unbesetzten, antibindenden e_2^- Orbitalen.

Wegen des planaren, hochsymmetrischen Aufbaus zeigt es ein einfaches IR-Spektrum mit 4 aktiven Normal-Schwingungen (analog zu cot), z.B. im ionischen Kcp:

$\nu_{CH}(E_1)$ bei 3039, $\nu_{CC}(E_1)$ bei 1455, $\delta_{CH_2}(E_1)$ bei 1003, $\delta_{CH_2}(A_2)$ bei 710 [cm^{-1}].

Mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen bildet es sehr stabile Komplexe mit penta-hapto-Bindung (bekanntester Vertreter, cp_2Fe , Ferrocen). In einigen Fällen, insbesondere bei Bindung mehrerer raumbeanspruchender Ring-Liganden, können cp-Ringe auch σ -gebunden werden (z.B. cp_4Zr).

4.2. Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium, $(\eta-C_5H_5)_4Np(IV)$

Darstellung, Eigenschaften

Rötlich braunes cp_4Np läßt sich durch Umsetzung von Np-Tetrachlorid mit Kcp in geeigneten organischen Lösungsmitteln herstellen und durch Extraktion in reiner Form mit hoher Ausbeute isolieren /51/.



Es verhält sich ähnlich wie seine Homologen cp_4Th /52/, cp_4Pa /53/ und cp_4U /54/ (bisherige Versuche, auch cp_4Pu darzustellen, scheiterten), ist in organischen Lösungs-

mitteln nur mäßig löslich (bis zu 2mg/ml) und ist thermisch stabil bis 200°C.

Struktur des Komplexes

Die optimale Anordnung von vier Liganden mit gleichzeitiger räumlicher Absättigung des Zentralatoms erfordert einen tetraedrischen Aufbau der cp_4An -Komplexe. H-NMR-Untersuchungen (Th, U /55/, Np /56/) liefern nur je ein Protonen-Signal. In benzolischer Lösung findet man ein verschwindendes Dipolmoment /57/. Die Röntgenstrukturanalyse von cp_4U /58/ bestätigt die Annahme des tetraedrischen Aufbaus (Abb. 11) mit nur penta-hapto-gebundenen Ringen. Die einzelnen Moleküle im Kristallverband haben eine Punktsymmetrie S_4 . Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern zeigen, daß alle cp_4An -Verbindungen isostrukturell sind /8/.

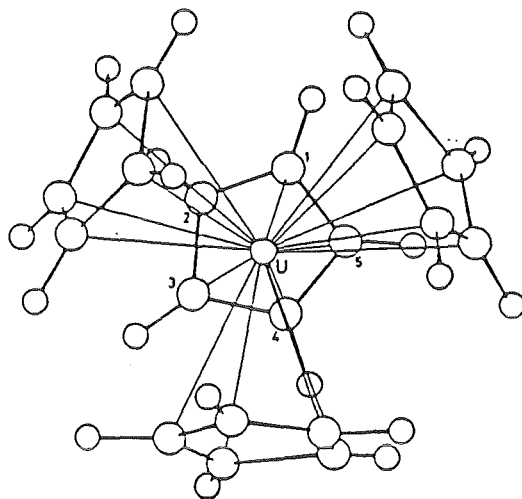


Abb.11: Komplexstruktur des cp_4U /58/

Mit 281pm ist der gemittelte Abstand aller 20 C-Atome zum U-Atom der größte der bisher röntgenographisch untersuch-

ten U(IV)-cp-Komplexe. Die vier η^5 -gebundenen Ringe ergeben die hohe formale Koordinationszahl 12 des Zentralions (drei Elektronenpaare pro cp gerechnet) und beanspruchen offensichtlich so viel Platz, daß es zur Aufweitung der Koordinationssphäre kommt.

Der hohe Absättigungsgrad behindert den Angriff von Lösungsmittelmolekülen am Zentralatom und begründet die schlechte Löslichkeit dieser Verbindungen.

IR-Spektrum

cp_4Np zeigt ein seinen Homologen sehr ähnliches Spektrum mit den Hauptbanden bei

3082 (ν_{CH}); 1447 (ν_{CC}); 1065 (δ_{CC}); 1010 (δ_{CH_2});
810, 780 (δ_{CH_1}) [cm^{-1}].

Diese für ein An-cp-Modell mit C_{5v} -Symmetrie charakteristischen Banden /21/ finden sich auch (etwas verschoben) in allen weiteren Np(IV)-cp-Verbindungen.

FIR-Spektrum

Abb. 12 zeigt die Normal-Schwingungen eines tetraedrischen Moleküls mit vier gleichen Substituenten in T_d -Symmetrie.

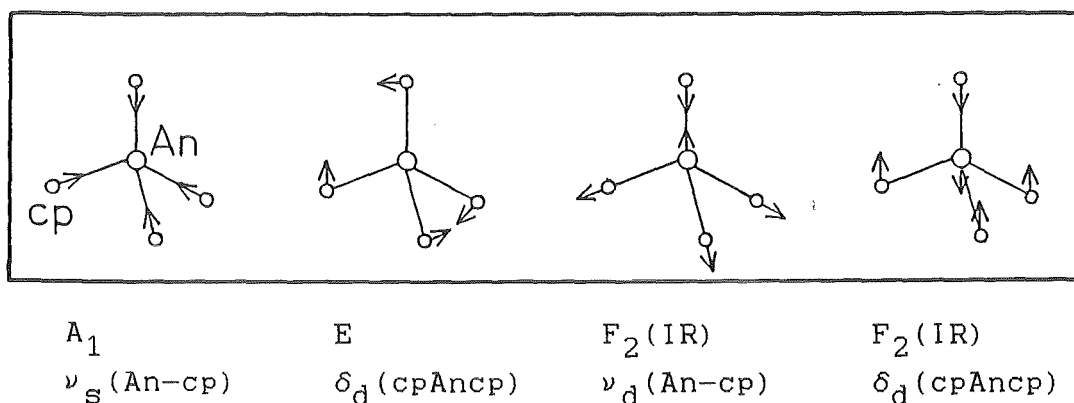


Abb. 12: Normal-Schwingungen der tetraedrischen Komplexe cp_4An in T_d -Symmetrie

Dabei sind nur die dritte und vierte Schwingung IR-aktiv.

Die FIR-Spektren enthalten, wie erwartet, im wesentlichen zwei Banden (Abb. 13).

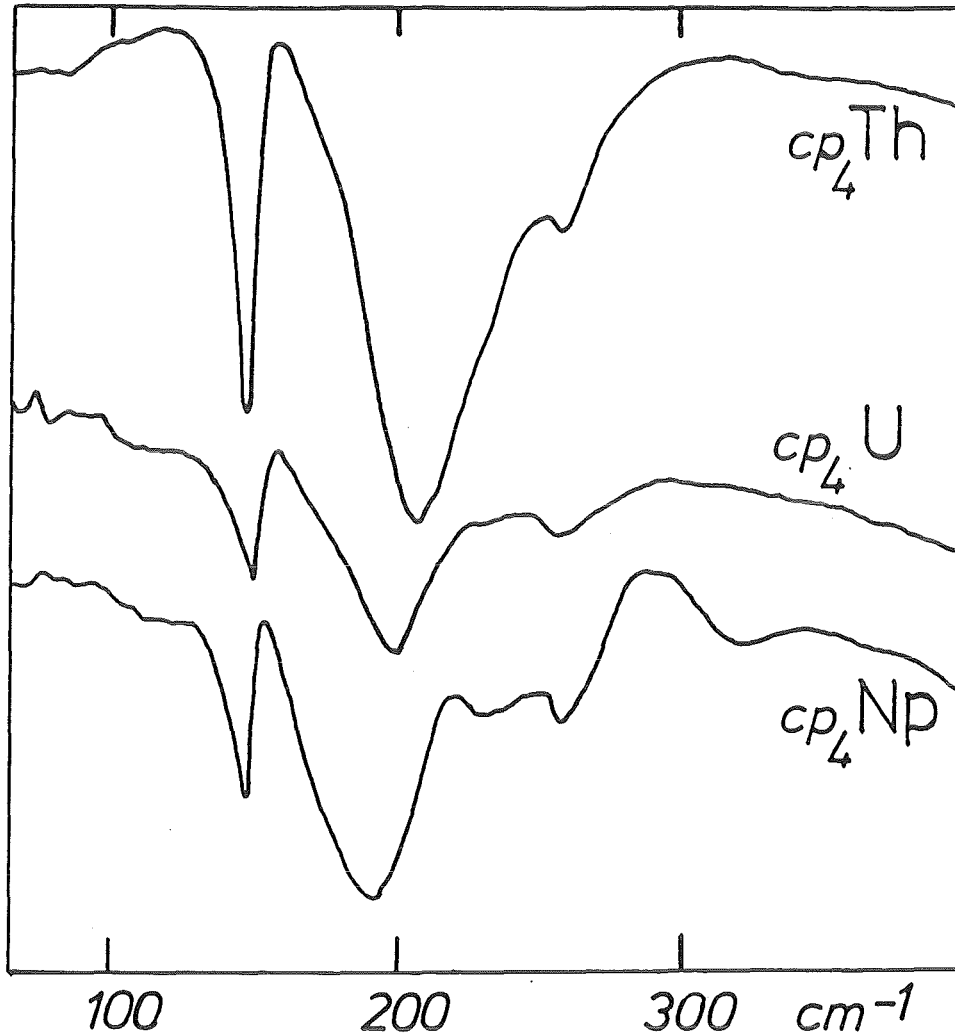


Abb. 13: FIR-Spektren der cp_4An -Komplexe

Tab. 3: Zuordnung der cp_4An -Gerüst-Schwingungen [cm^{-1}]

cp_4Th	cp_4U	cp_4Np	Zuordnung
206	199	189	$\nu_d(An-cp)$
146	149	151	$\delta_d(cpAncp)$

Die erste Schwingung (Raman-aktiv) erscheint als weitere, wenig intensive Bande bei $260cm^{-1}$. Durch die Symmetrierniedrigung $T_d \rightarrow S_4$ im Kristall bzw. durch Kopplung von

Gitterschwingungen wird sie IR-aktiv.

Die erhebliche Energieabnahme der An-cp-Streck-Schwingung zeigt abnehmende Bindungsstärke von Th zu Np an. Die Liganden-Schale aus vier cp-Ringen läßt sich wohl, trotz abnehmendem Zentralatomradius, nicht weiter komprimieren, so daß die kovalente Wechselwirkung der cp-Orbitale mit den An-5f{6d}-Orbitalen geschwächt wird. Daneben steigt die interelektronische Abstoßung mit zunehmender f-Orbital-Besetzung am Zentralatom.

Außerdem weist die An-cp-Streck-Schwingung innerhalb der jeweiligen An-cp-Verbindungsreihen den niedrigsten Wert auf in Übereinstimmung mit dem jeweils größten An-cp-Bindungsabstand in den cp₄An-Komplexen.

Die Lage der cpAncp-Kipp-Schwingung ändert sich nicht. Sie wird im wesentlichen durch die Raumbeanspruchung der vorhandenen cp-Liganden bestimmt, die für alle drei Komplexe gleich ist.

Optisches Spektrum

Stollenwerk gelang eine semiempirische Erklärung der optischen Eigenschaften des cp₄Np ausgehend von einem von Amberger /59/ vorgeschlagenen Modell einer Parametrisierung der KF-Eigenfunktionen des Zentralatoms mit einer anschließenden Störungsrechnung /60/.

Die benötigten Eigenwerte wurden, falls möglich, den experimentellen Beobachtungen entnommen. Kovalente Effekte und Fehler der Eigenwertsbestimmung wurden in einem summarischen Bahnreduktionsfaktor (k) eingebracht.

Mit dem Amberger-Parametersatz für cp₄U ließ sich das optische Spektrum des cp₄Np ebenfalls erklären. Die metallorganischen Verbindungen des Neptuniums schließen sich somit eng an die der homologen U-Verbindungen an. Abb. 14 zeigt das UV-VIS-Spektrum des cp₄Np mit den berechneten Energieniveaus (Strichdiagramm).

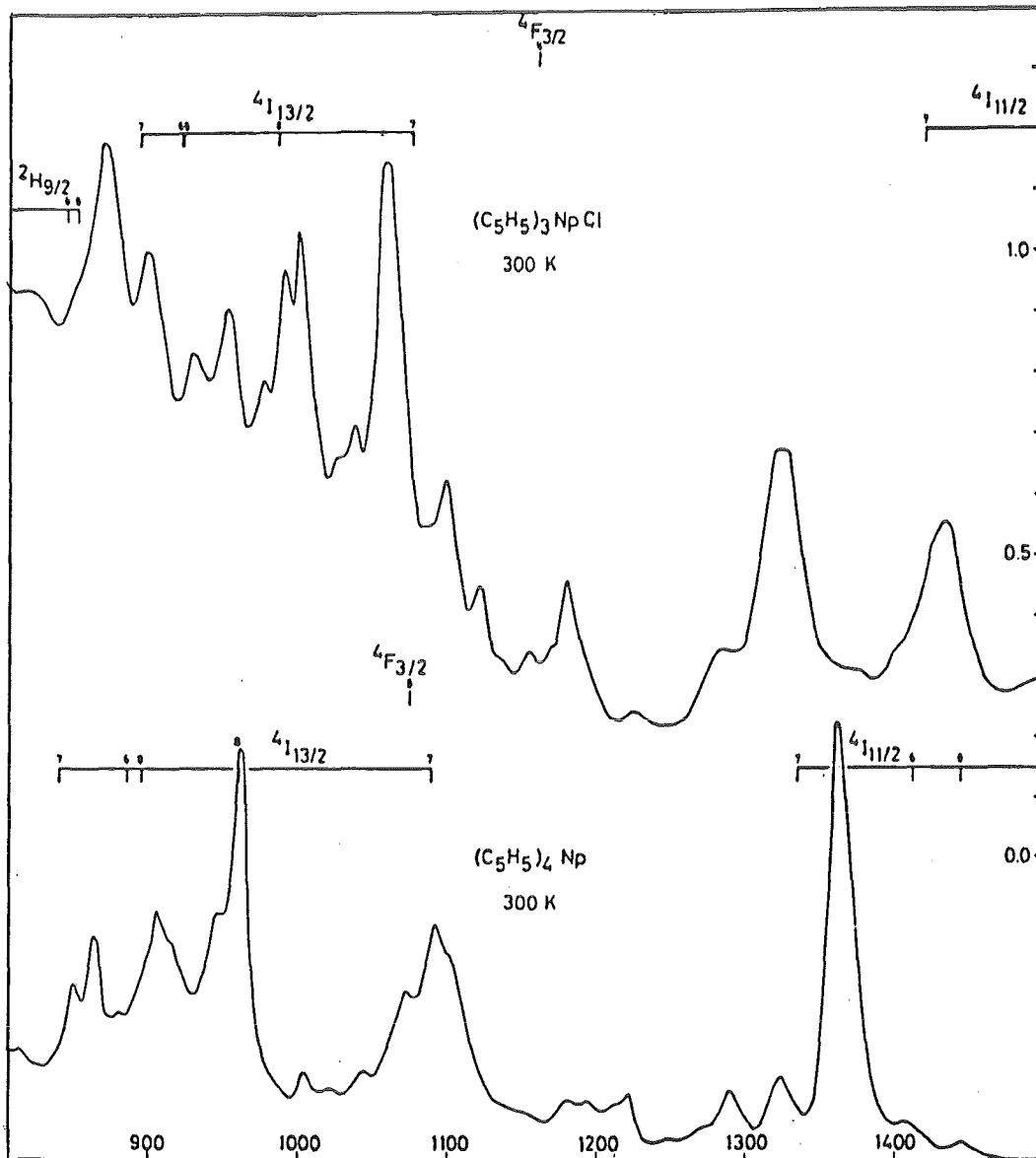


Abb. 14: Ausschnittswises optisches Spektrum von cp_4Np und cp_3NpCl in Benzol mit empirischer Bandenzuordnung /60/

Magnetische Suszeptibilität

Die magnetischen Eigenschaften des cp_4Np wurden eingehend untersucht /60/. Von einem kubischen Potential ausgehend lassen sich die magnetischen Eigenschaften der Tetrakis(cyclopentadienyl)-Verbindungen der Aktinoide (An= Pa, U, Np) in guter Näherung beschreiben. Die theoretische $\mu_{\text{eff}}^2(\text{T})$ -Kurve ließ sich damit relativ gut an die experimentelle anpassen (Abb. 15).

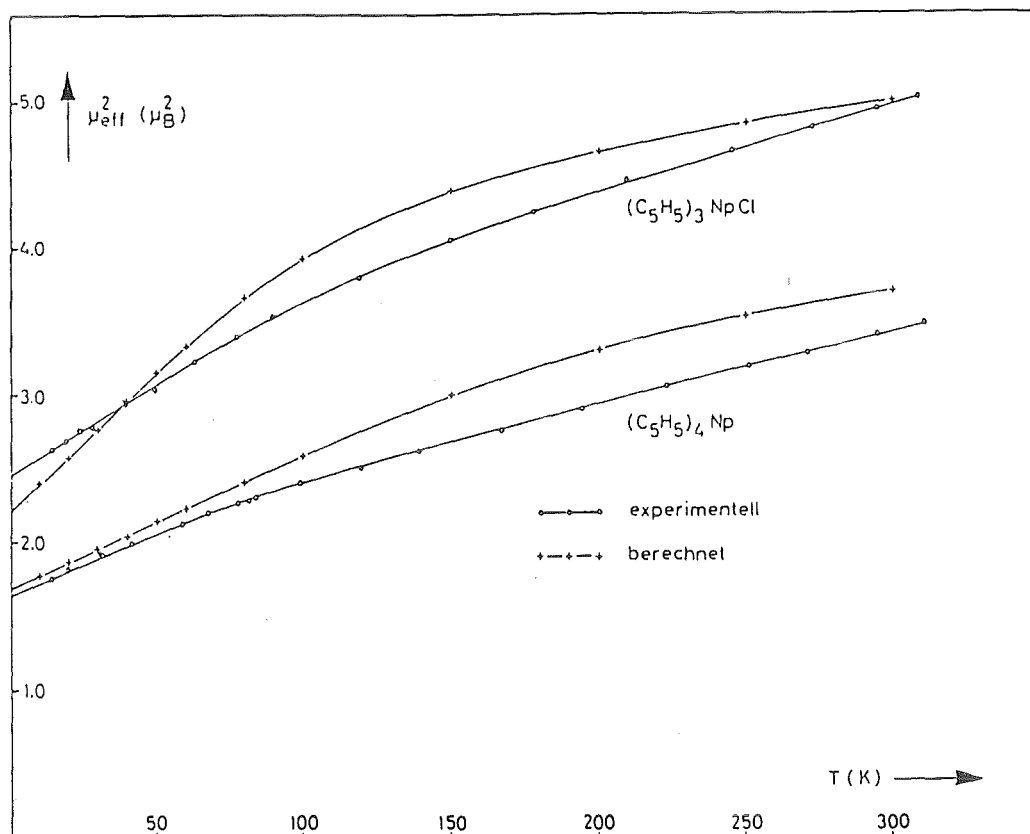


Abb. 15: Experimentelle (o) und berechnete (+) $\mu_{\text{eff}}^2(T)$ -Kurven des cp_4Np und cp_3NpCl /60/

EPR-Spektrum

Nur von wenigen An-Verbindungen sind EPR-Spektren bekannt. Im Gegensatz zu den Lanthanoiden mit gut abgeschirmten 4f-Elektronen und Übergangsmetallen mit unterdrücktem Bahnmoment sind die Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationszeiten sehr kurz, so daß nur bei sehr tiefen Temperaturen EPR-Spektren von diamagnetisch verdünnten Proben zu erwarten sind.

Um so erstaunlicher ergibt eine reine, unverdünnte Pulverprobe von cp_4Np (als erste metallorganische An-Verbindung) ein Spektrum bei 2,4 K mit zwar breiten, aber gut getrennten Signalen (Abb. 16). Dieses Ergebnis bestätigt die aus der magnetischen Messung gewonnene Erkenntnis, daß die großen organischen Liganden eine ausreichende Abschirmung der Zentralatome ergeben.

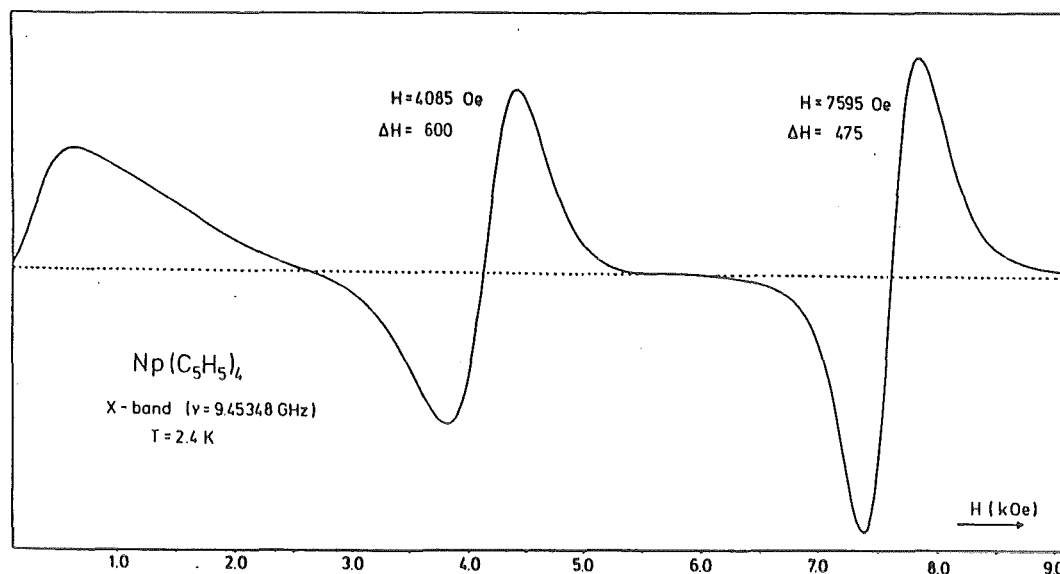


Abb. 16: EPR-Spektrum von unverdünntem cp_4Np bei 2,4 K.

cp_4Np zeigt als einzige der bisher im Arbeitskreis untersuchten metallorganischen Np-Verbindungen ein interpretierbares EPR-Spektrum.

Im Meßbereich unseres EPR-Gerätes (X-Band) erscheinen nur vier der möglichen sechs Banden. Sie werden erzeugt durch Hyperfeinwechselwirkung der drei ungepaarten f-Elektronen (effektiver Elektronen-Spin $S=1/2$) mit dem Np-237-Kernspin ($I=5/2$).

Klenze konnte einen isotropen g-Faktor und die Hyperfeinwechselwirkungskonstante ableiten /61/. Aus der schwachen Asymmetrie der Banden konnte er folgern, daß die Liganden nicht exakt T_d -symmetrisch angeordnet sind.

Wie von ihm vorgeschlagen, wurde das EPR-Spektrum einer pulverförmigen Mischkristall-Probe (2% cp_4Np in cp_4Th -Matrix) aufgenommen. Es zeigt eine deutlich höhere Feinstruktur (Abb. 17).

Die gemittelte Lage der Banden stimmt innerhalb der Fehlergrenzen überein mit denen der früheren Messung. Infolge der geringen Asymmetrie des Komplexes werden die Absorptionslinien ungleichmäßig aufgespalten.

Um die geringe Asymmetrie des g-Faktors genau zu ermitteln, müßten noch EPR-Aufnahmen von orientierten, diamag-

netisch verdünnten Einkristallen erstellt werden.

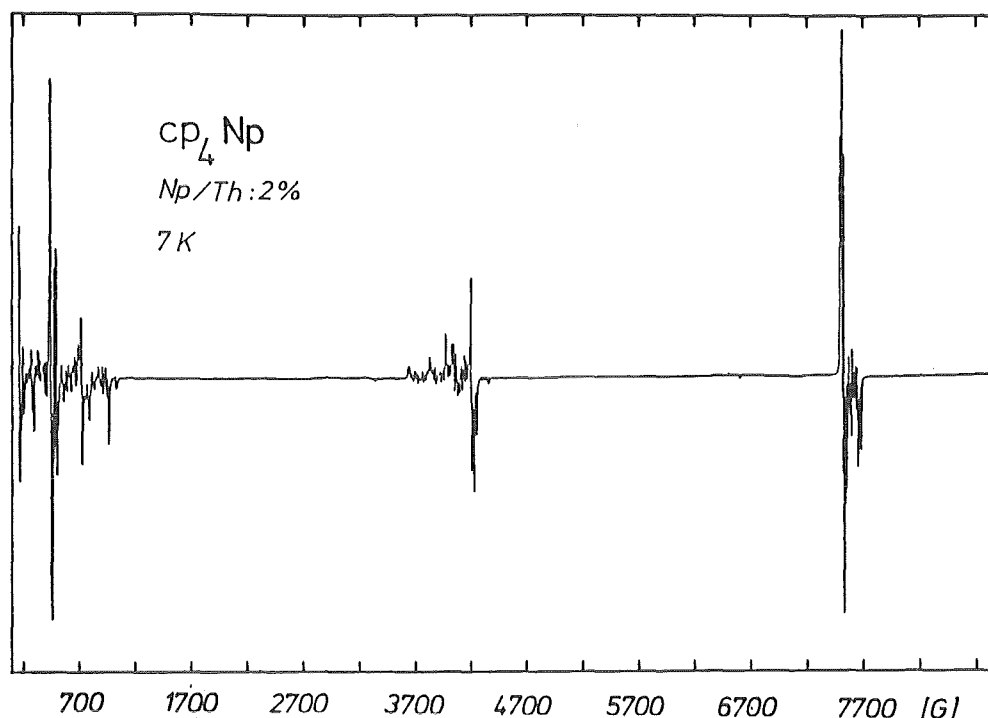


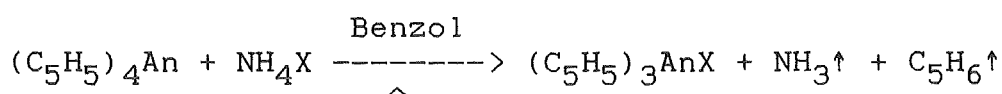
Abb. 17: EPR-Spektrum von diamagnetisch verdünntem cp_4Np

4.3. Quasitetraedrische Tris(cyclopentadienyl)-Np(IV)-Komplexe

4.3.1. $(\eta-C_5H_5)_3NpX$ mit einem anorganischen Liganden X

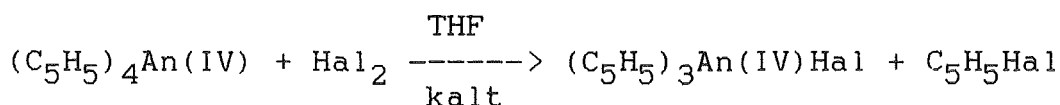
Darstellung und Eigenschaften

cp_3AnX -Komplexe (Nomenklatur der Verbindungen siehe Anhang) mit einem anorganischen Liganden X lassen sich leicht aus cp_4An durch Ligandenaustausch herstellen, falls deren Ammoniumsalze existieren. In der von Dornberger /62/ entwickelten "Eintopf"-Reaktion entstehen meist direkt analysenreine Produkte:

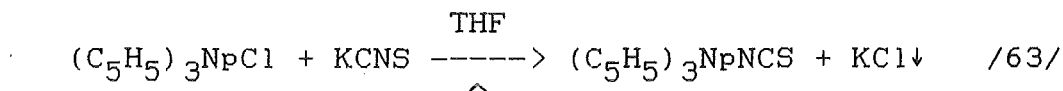


Andere Darstellungsmöglichkeiten sind Halogenierung (Brom, Iod) der Tetrakis(cyclopentadienyl)-Verbindungen (ohne

Oxidation der Zentralionen):



oder X-Liganden-Austausch in geeigneten organischen Lösungsmitteln mit löslichen Alkali-X-Salzen, z.B.:



Letztere Darstellungen erfordern immer eine anschließende extraktive Reinigung, um analysenreine Produkte zu erhalten.

Die monomeren cp_3AnX -Komplexe lassen sich innerhalb einer homologen Reihe vom Th zum Np zunehmend leichter sublimieren, hier beispielhaft dargestellt für die Thiocyanate:

Tab.4: cp_3AnNCS -Sublimationstemperaturen [$^{\circ}C$] bei 10^{-4} torr

An= Th: 160 U: 120 Np: 105

Die Komplexe sind thermisch sehr stabil, so zersetzt sich cp_3NpCl z.B. erst bei $330^{\circ}C$ /64/.

Allgemein verhalten sich homologe Np- und U-Verbindungen sehr ähnlich. In halbkonzentrierten, luftfreien Säuren lösen sich cp_3NpX -Komplexe mit rosabrauner Farbe, wobei die stabile cp_3Np^+ -Einheit als hydratisiertes Ion erhalten bleibt. Das cp_3Np^+ -Kation reagiert nur sehr langsam in Wasser oder THF mit $FeCl_2$ unter Bildung von Ferrocen. Dagegen lassen sich die Halogenid-Liganden sofort mit Ag^+ -Ionen ausfällen. Bei den entsprechenden Th-Verbindungen erfolgt rasche Hydrolyse unter Zerstörung des cp -Komplexes.

Struktur der Komplexe

H-NMR- und C-NMR-Untersuchungen mit jeweils nur einem Ring-Signal /65/ und unsere neuen Röntgenstrukturanalysen

/66/ zeigen, daß alle cp_3UX -Verbindungen einen quasi-tetraedrischen Aufbau haben (C_{3v} -Symmetrie, falls Liganden als punktförmig angesehen werden) mit jeweils ungefähr gleichem cp_3U -Teil. Hierbei variieren die U-cp -Abstände von 271-274pm. Mit ansteigender U-X -Bindungslänge steigt das molekulare Dipolmoment in Lösung /57/.

IR-Spektren

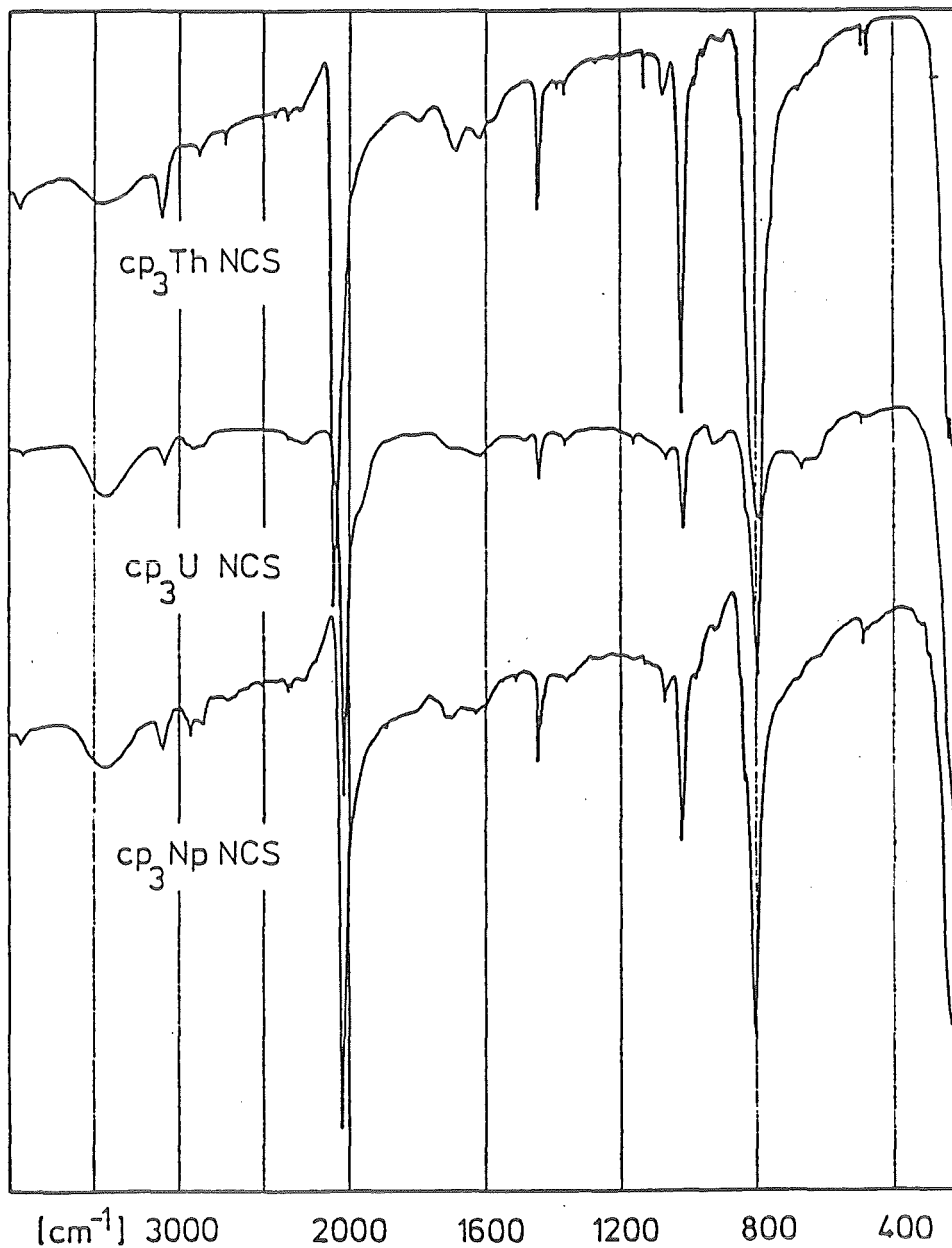


Abb. 18: IR-Spektren von cp_3ThNCS , cp_3UNCS und cp_3NpNCS

In der Reihe der Rhodanide tritt eine Anomalie in der Lage der C-N-Streck-Schwingungen auf (Abb. 18, Tab. 5):

Tab. 5: C-N-Streck-Schwingungen der cp_3AnNCS -Verbindungen in $[\text{cm}^{-1}]$

Th: 2074 U: 2027 Np: 2030 (Pu: 2035 /67/)

Die Absenkung der Lage der C-N-Schwingung gegenüber dem freien Liganden (in KCNS : 2053 cm^{-1}) bedeutet N-Bindung des ambidenten Liganden zum An-Atom und Elektronenabzug aus der C-N-Bindung bei reiner σ -Donor-Wirkung des Thio-cyanat-Liganden.

Die bei $780\text{--}840\text{cm}^{-1}$ zu erwartende C-S-Schwingung /63/ wird von der hier starken δ_{CH_1} -Absorption überdeckt.

Gemäß der Säure-Base-Theorie von Pearson /68/ bindet die harte Säure $[\text{cp}_3\text{An}]^+$ bevorzugt das ambidente Anion an dessen härterem N-Ende.

Der erhöhte Wert für die C-N-Streck-Schwingung des cp_3ThNCS deutet auf zusätzliche Koordination auch des S-Endes /63/. Der in der An(IV)-Reihe größte Ionenradius des Thoriums ermöglicht diese Aufweitung der Koordinationssphäre (cp_3AnNCS , KZ = 10; $^*\text{cp}_3\text{ThNCS}^*\text{cp}_3\text{ThNCS}^*$, KZ = 11). Wegen dieser verbrückenden Eigenschaft des Liganden sinkt die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erheblich gegenüber den homologen monomeren Komplexen (z.B. in Pentan: $\text{Th} < 10^{-5}$, $\text{U} = 1,3$, $\text{Np} \approx 1,2$ [mmol/l]).

FIR-Spektren

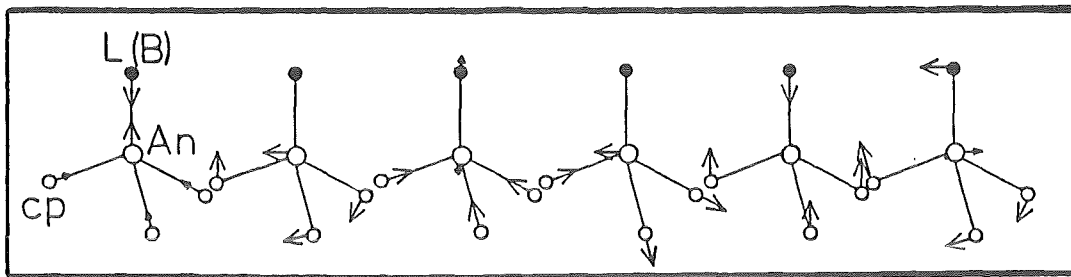
Der Austausch eines der vier cp-Ringe im cp_4An -Komplex durch einen anderen Liganden erniedrigt die Symmetrie von T_d auf C_{3v} (Liganden als punktförmig angenommen). Die Entartung wird teilweise aufgehoben. Die Zahl IR-aktiver Gerüst-Schwingungen erhöht sich auf sechs (Abb. 19).

T_d : A_1

E

F_2

F_2



A_1

E

A_1

E

A_1

E

$\nu(\text{An-L})$

$\nu(\text{cp}_3\text{An-L})$ $\nu(\text{An-cp})$

$\delta(\text{cpAncp})$

$\delta(\text{cp}_3\text{An-L})$ $\delta(\text{cpAncp})$

Abb. 19: Mögliche Normal-Schwingungen eines $\text{cp}_3\text{AnL}\{\text{B}\}$ -

Komplexes in pseudo- C_{3v} -Symmetrie

Ohne die Kenntnis des zugehörigen Raman-Spektrums ist die Zuordnung aller Banden schwierig. Anhand eines Vergleichs einer Vielzahl von FIR-Spektren anderer cp-Komplexe kann eine teilweise, empirische Zuordnung erfolgen.

Folgende Gesichtspunkte bestimmen die Bandenlage:

- $\nu(\text{An-L})$ ist hauptsächlich von der Masse des Liganden L abhängig
- $\delta(\text{cpAncp})$ wird beim Übergang von der T_d zur C_{3v} -Symmetrie kaum verändert
- $\nu(\text{cp}_3\text{An-L})$ hängt etwas von der Masse und der Raumbeanspruchung von L ab
- $\nu(\text{An-cp})$ sollte einen ähnlichen Wert wie in cp_4An haben, wegen einer verringerten Koordinationszahl können die verbleibenden Liganden enger (vgl. Röntgenstrukturanalysen) und damit auch fester gebunden werden
- $\delta(\text{cp}_3\text{An-L})$ ist von der Raumbeanspruchung und Masse von L abhängig
- $\delta(\text{Lancp})$ ist ebenfalls etwas von Raum und Masse von L abhängig.

Die Valenz-Schwingungen sollten gegenüber den Kipp-Schwingungen infolge der damit verbundenen stärkeren Änderung des molekularen Dipolmoments eine höhere Intensität haben.

Zunächst deuten die jeweils gleichförmigen FIR-Spektren homologer Verbindungen des Urans und Neptuniums darauf hin, daß der Komplexaufbau gleich sein muß (Abb. 20-22).

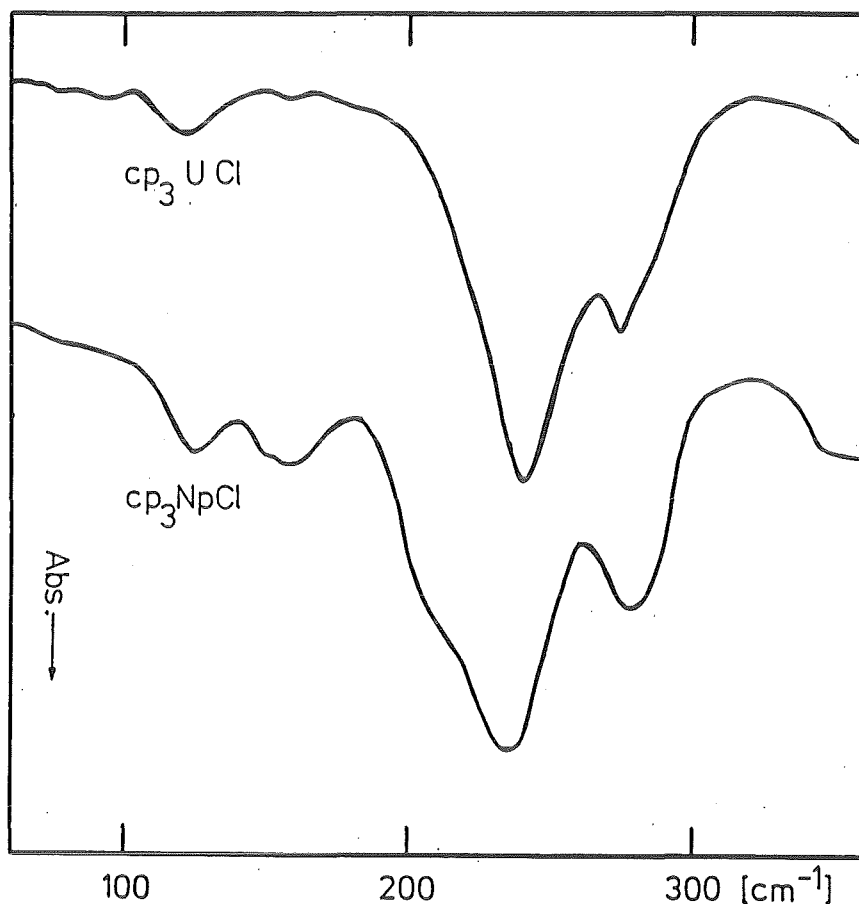


Abb. 20: FIR-Spektren von cp₃UCl und cp₃NpCl

Die Anregung der δ -Schwingungen benötigt bei den Np-Komplexen höhere Energie, weil die Liganden weniger Bewegungsfreiheit haben.

Anders als bei den cp₄An-Komplexen kann die Ligandensphäre infolge des kleineren Np-Zentralatomradius stärker komprimiert werden. Die Streck-Schwingungen sind, wenn überhaupt, nur geringfügig gegenüber den analogen U-Verbindungen erniedrigt. Die Bindungskräfte in den homologen cp₃AnX-Komplexen sind jetzt also ähnlich.

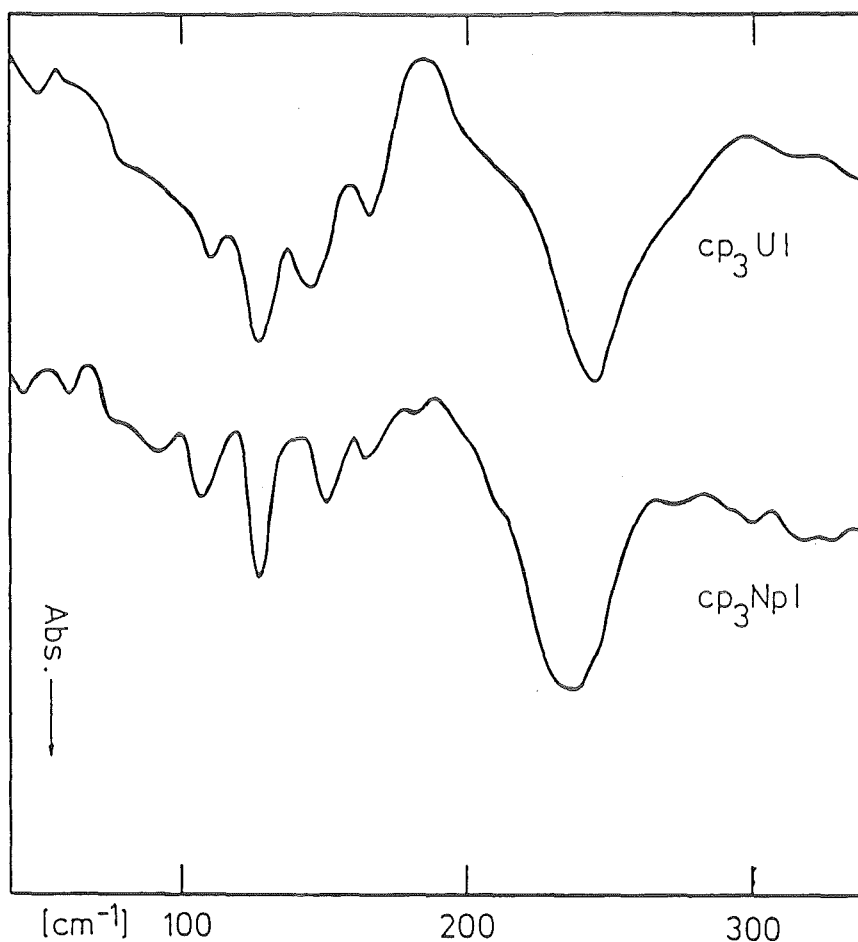


Abb. 21: FIR-Spektren von cp_3UI und cp_3NpI

Tab. 6: Empirische Zuordnung der FIR-Gerüst-Schwingungen von cp_3AnX -Komplexen

Komplex	U	Np	Zuordnung
cp_3AnCl	121w	124w	$\delta(cp_3An-L), \delta(LAncp)$
	164vw	154sh, 166w	$\delta(cpAncp)$
	241vs	210sh, 236vs	$\nu(cp_3An-L), \nu(An-cp)$
	276m	280m	$\nu(An-L)$
cp_3AnI	78vw, 109vw	90vw, 105w	$\delta(cp_3An-L), \delta(LAncp)$
	127m	127m	$\nu(An-L)$
	145w, 167w	159w, 164vw	$\delta(cpAncp)$
	sh, 246s	208sh, 237s	$\nu(cp_3An-L), \nu(An-cp)$
$(cp_3An)_2SO_4$	144w, 171w	145w, 171w	$\delta(cpAncp)$
	227s	225s	$\nu(An-cp)$

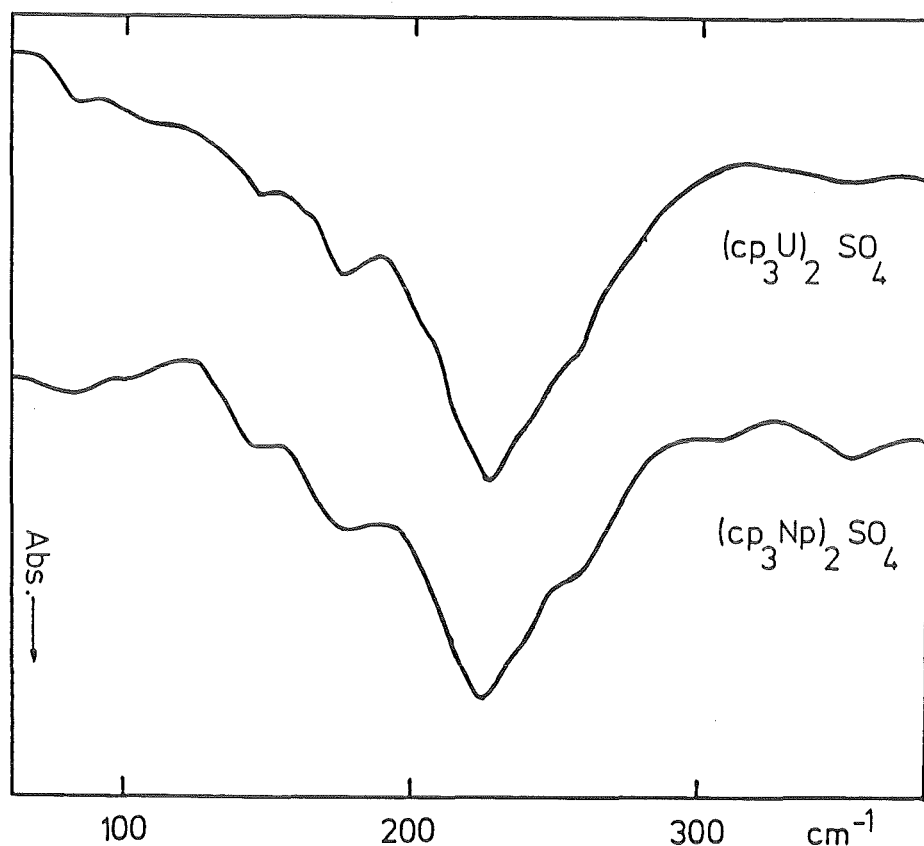


Abb. 22: FIR-Spektren von $\text{cp}_3\text{U}(\text{SO}_4)\text{Ucp}_3$ und $\text{cp}_3\text{Np}(\text{SO}_4)\text{Npcp}_3$

Optische Spektren

Alle cp_3NpX -Komplexe ergeben untereinander fast identische Spektren, sowohl als Feststoff /60/ als auch in Lösung (Pentan, Benzol, THF, Ether, z.T. Acetonitril; vgl. Kap.4.4).

Bei diesen pseudo-tetraedrisch gebauten Verbindungen fehlt ein Inversionszentrum, so daß mehrere Banden mit hohen Extinktionen auftreten. Bedingt durch die vielen Schwingungsfreiheitsgrade der organischen Liganden wird die Anzahl der möglichen vibronischen Kombinationsbanden groß.

Ausgehend vom empirischen KF-Modell konnte Stollenwerk auch hier ein Energieniveau-Schema erstellen (Strich-Diagramm in Abb. 14, S.28). Besonders charakteristisch ist die vvs-Bande bei 1060 ± 2 nm innerhalb des $^4\text{I}_{13/2}$ -Multipletts.

Magnetische Suszeptibilität

Abb. 23 zeigt die T-Abhängigkeit des magnetischen Momentes der von uns gemessenen cp_3NpX -Verbindungen.

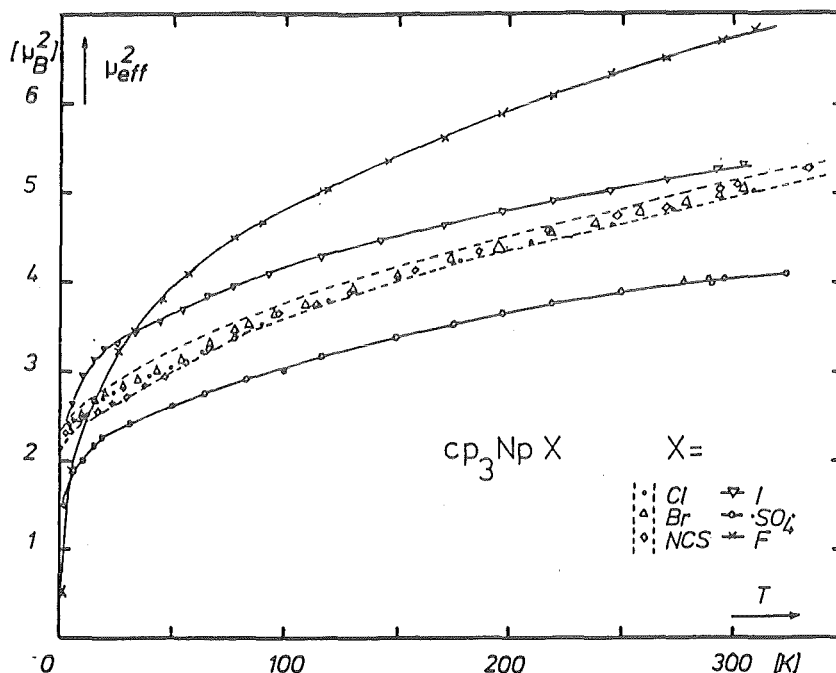


Abb. 23: $\mu_{eff}^2(T)$ -Kurven der cp_3NpX -Verbindungen

Mit Ausnahme des cp_3NpF (Sonderstellung wie cp_3UF in seiner Reihe) findet man für alle Verbindungen zwischen 15 und 80 K einen linearen Anstieg des quadrierten magnetischen Moments. Oberhalb 80 K beginnt die merkliche Besetzung eines nächsten KF-Zustands, der daher ca. $200cm^{-1}$ über dem KF-Grundzustand liegen sollte. Bei 300 K werden magnetische Momente erreicht, die noch weit unter $14,6 \mu_B^2$ liegen, dem für das freie Np(IV)-Ion berechneten Wert (Grundzustand $^4I_{9/2}$).

Die magnetischen Momente bei 300 K und die aus dem linearen Kurvenabschnitt auf Null extrapolierten magnetischen Momente der Grundzustände sind in Tab. 7 aufgelistet.

Es fällt auf, daß die Kurven von cp_3NpBr , $-Cl$ und $-NCS$ innerhalb eines schmalen Bandes zusammenfallen. cp_3NpI liefert höhere Werte. Der in der Reihe mit Abstand größte An-X-Abstand /66/ verringert den X-Einfluß im Ligandfeld.

Tab. 7: Experimentelle, effektive magnetische Momente in der cp_3NpX -Reihe (mit cp_4Np) in $[\mu_B^2]$

Ligand X	μ_{eff}^2 (0 K)	μ_{eff}^2 (300 K)	% des freien Np^{4+}
(cp)	1,67	3,43	23,5
$(\mu-SO_4)_{1/2}$	2,08	4,20	28,8
F	≈ 0	6,76	46,3
Cl	2,47	4,97	34,0
Br	2,49	5,05	34,6
I	2,98	5,29	36,2
NCS	2,36	5,09	34,9

Der Sulfat-verbrückte Komplex liefert infolge seiner erhöhten Komplex-Symmetrie ($\approx D_{3h}$) im gesamten Temperaturbereich niedrigere Werte, ohne dabei die niedrigsten Werte des höchst-symmetrischen cp_4Np (T_d) zu erreichen.

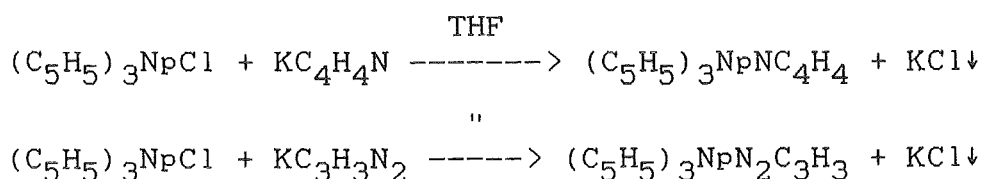
Einige Meßkurven der Abb. 23 ließen sich theoretisch annähern unter Annahme eines kubischen Kristallfeldes (Anpassung für cp_3NpCl siehe Abb. 15). Es müssen nur verbindungsspezifisch verschiedene, summarische Bahnreduktionsfaktoren k (cp_4Np : 0,6, cp_3NpCl : 0,7) mit einberechnet werden. Eine abnehmende kovalente Bindung in der Abfolge der Liganden $cp \rightarrow I$ wurde vermutet /60/.

4.3.2. $(\eta-C_5H_5)_3Np(\eta^1-NC_4H_4)$ und $(\eta-C_5H_5)_3Np(\eta^2-N_2C_3H_3)$ mit isocp-Liganden

Darstellung und Eigenschaften

Das Pyrrolyl-Anion $C_4H_4N^-$ (pyr) und das Pyrazolyl-Anion $C_3H_3N_2^-$ (pyz) sind isoelektronisch zum Cyclopentadienyl-Anion. Es ist daher interessant, wie sich ein cp -(isocp)-Austausch von cp_4Np zu $cp_3Np(isocp)$ auswirkt.

Der Ligandenaustausch von cp_3NpHal mit Kpyr oder Kpyz in einem etherischen Lösungsmittel ergibt die monosubstituierten $cp_3Np(isocp)$ -Verbindungen.



Bei der notwendigen extraktiven Reinigung lösen sich die Verbindungen entsprechend dem cp_4Np sehr schlecht im organischen Extraktions/Lösungsmittel.

Wie cp_4Np (und die ionischen cp_3NpX -Verbindungen) sind sie thermisch stabil und lassen sich leicht sublimieren:

Tab. 8: Sublimationsverhalten von $\text{cp}_3\text{An(isocp)}$ -Verbindungen [$^{\circ}\text{C}$] bei 10^{-4} torr

cp_3Nppyr : 140	cp_3Nppyz : 120
cp_3Upyr : 155	

Struktur der Komplexe

Die Ring-N-substituierten aromatischen Anionen haben eine gegenüber cp erhöhte Elektronendichte an den Heteroatomen und wirken über diese als stärkere σ -Donatoren. Nach der Säure-Base-Theorie von Pearson sollte an das An-Zentralatom als harte Säure von den Ringatomen bevorzugt das härtere basische N-Atom gebunden werden. Bei einer σ - cp -Bindung wird das aromatische π -System im cp -Ring aufgehoben; im Gegensatz dazu bleibt es z.B. bei der σ - pyr -Bindung erhalten.

Von einem cp_3Anpyr -Komplex ist bisher keine Röntgenstrukturanalyse erstellt worden. (Die Untersuchung unseres cp_3Upyr ist in Vorbereitung /66/).

In Übergangsmetall-Komplexen verbrücken pyz -Liganden verschiedene Zentralatome zu dimeren Komplexen.

cp_3Upyz war das erste Beispiel für einen monomeren M- pyz -Komplex mit endo-bidentater ("side on")-Koordination des Liganden (Abb. 24).

Der gefundene, gegenüber dem freien Anion fast unverän-

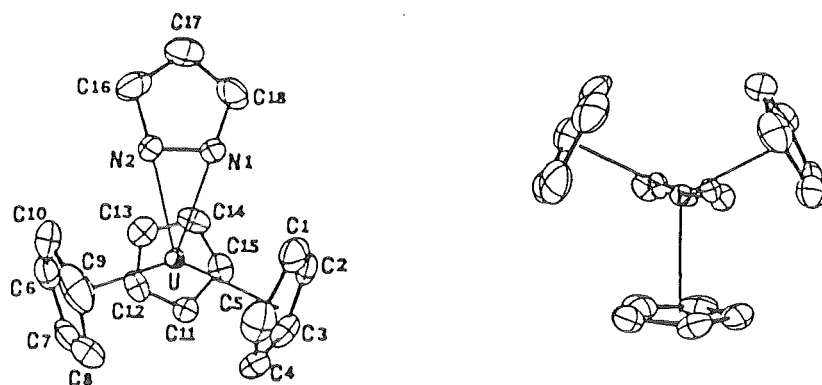


Abb. 24: Perspektivische Darstellungen des $cp_3UN_2C_3H_3$ /69/

derte N-N-Abstand im Ring deutet auf nur geringe kovalente U-N₂-Wechselwirkung. Trotzdem zeigt sich eine Tendenz der An-Zentralatome, ihren Elektronenmangel durch Wechselwirkung mit möglichst vielen Mehrelektronen-Donatoren auszugleichen. Der erhöhte Raumbedarf der "side on"-Bindung in erster Koordinationssphäre um das Zentralatom (KZ 11) bewirkt eine Stauchung der cp-U-cp-Winkel und eine Erhöhung des mittleren U-C(cp)-Abstandes auf 276pm.

cp_3Nppyz läßt sich leichter sublimieren als cp_3Nppyr (vgl. Tab. 8). Bei gleichem Molekulargewicht und isoelektro-nischen Liganden kann dies durch eine unterschiedliche intramolekulare Absättigung aufgrund verschiedener Koordi-nationsverhältnisse erklärt werden. Der Pyrrolyl-Ligand sollte, wie vorher abgeleitet, allein über sein N-Atom gebunden sein, damit der Komplex nur 10 Atome in erster Koordinationssphäre aufweist.

IR-Spektren

Der Austausch eines cp- durch die unsymmetrischeren pyr- und pyz-Liganden sowie deren andere Art der Bindung ergeben zusätzliche Absorptionen im IR-Spektrum. Die cp-typischen Banden werden weiter aufgespalten. Die Spektren sind praktisch deckungsgleich mit denen der U-Homologen.

Tab. 9: IR-Absorptionen von cp_4Np , cp_3Nppyr und cp_3Nppyz

Zuordnung	$(\eta^5-C_5H_5)_4Np$	$cp_3Np(\eta^1-NC_4H_4)$	$cp_3Np(\eta^2-N_2C_3H_3)$
		3106 sh	3118 m
		3097 m	3093 sh
ν_{CH}	3082 s	3085 m	3085 m
		3069 m	
	2920 s	2925 w	2925 m
	2854 m	2855 w	2855 m
			1471 m
ν_{CC}	1447 s	1446 s	1448 w
		1439 s	1439 w
			1409 m
		1372 w	
	1366 m	1365 w	1362 w
			1344 w
			1282 s
		1190 m	
		1145 m	
δ_{CC}	1065 m	1066 s	1065 w
		1021 vs	1028 vs
$\delta_{CH_{II}}$	1010 s	1015 vs	1012 sh
			1004 vs
	915 m		922 m
	890 w	901 vw	892 w
	840 sh	844 sh	840 sh
		830 sh	
δ_{CH_I}	810 sh	805 sh	810 sh
	780 vvs	788 vvs	776 vvs
		741 vs	
	665 w	651 s	665 w
	615 s	616 s	618 s
	593 m	595 s	595 m

FIR-Spektren

Die Änderung des Komplexaufbaus in der Reihe $cp_4Np \rightarrow cp_3Np_{pyz} \rightarrow cp_3Np_{pyr}$ (vereinfacht in Abb. 26) zeigt sich deutlich in den FIR-Spektren (Abb. 25, Tab. 10).

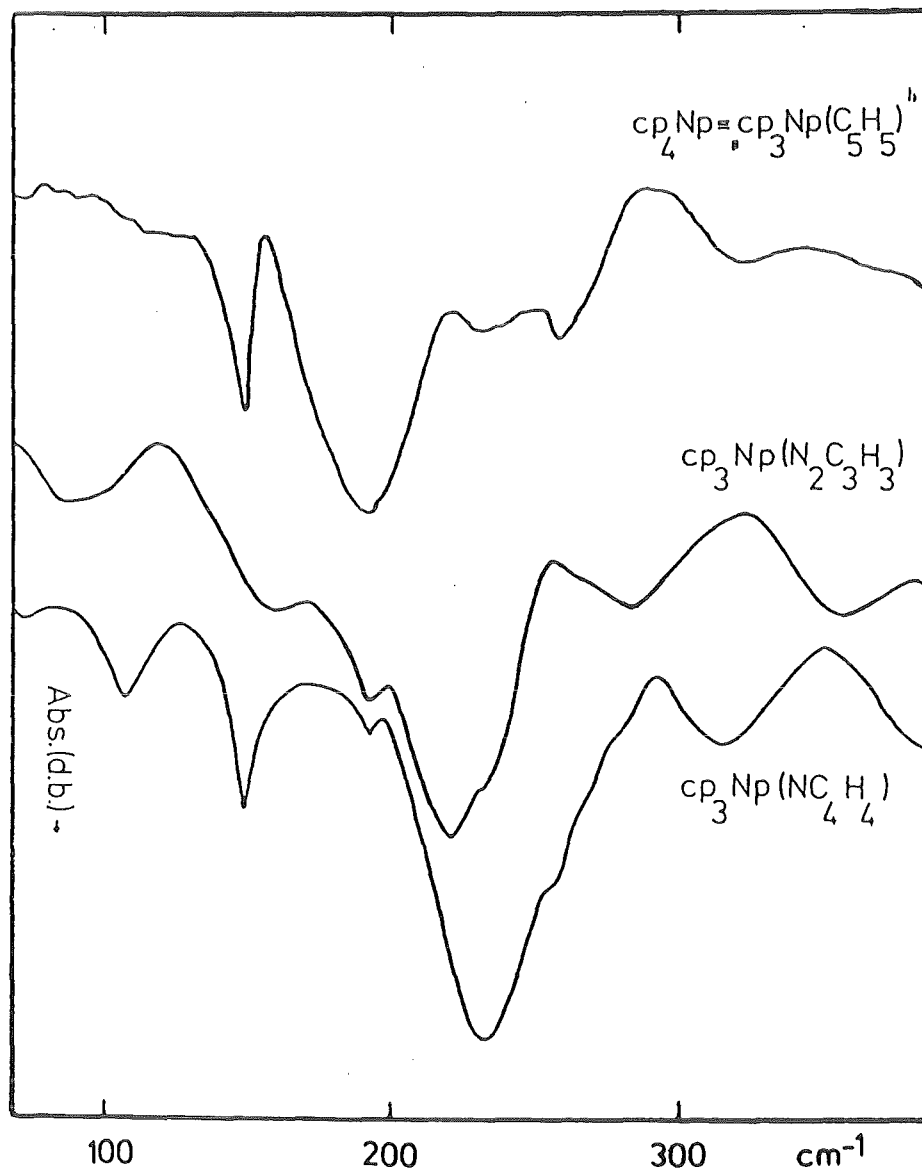


Abb. 25: FIR-Spektren des cp_4Np und der $cp_3Np(isocp)$ -Verbindungen

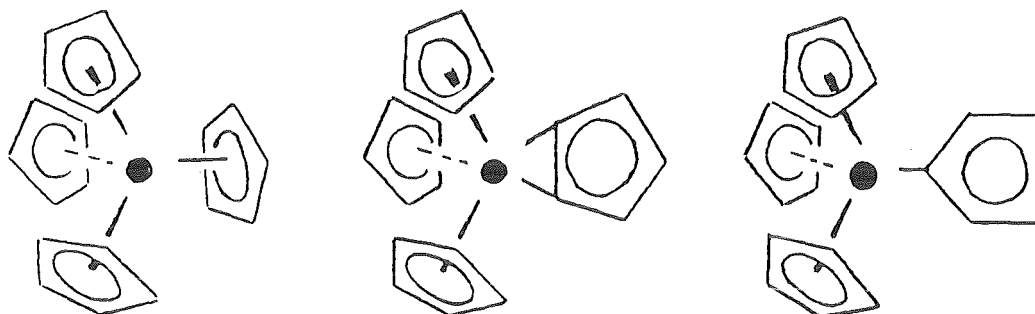


Abb. 26: Skizzen der Strukturen von cp_4Nb , cp_3NppyZ und cp_3Nppyr

Tab. 10: FIR-Absorptionen des cp_4Nb und der $cp_3Nb(isocp)$ -Verbindungen [cm^{-1}]

cp_4Nb	cp_3NppyZ	cp_3Nppyr	Zuordnung
	82	108	$\delta(LAncp)$
149	152	148	$\delta(cpAncp), \delta(cp_3AnL)$
189	220, 232sh	232, 254sh	$\nu(An-cp), \delta(An-L)$
	290	320	

Die Energie der stärksten Bande der An-cp-Streck-Schwingung steigt mit fallender Koordinationszahl. Dies ist verständlich angesichts der damit einhergehenden steigenden Elektronendichte in dieser Bindung.

Die Entartung der $\delta_d(cp-An-cp)$ -Schwingung des cp_4Nb wird aufgehoben. Die Lage einer Aufspaltungsbande bleibt unverändert, weil alle Liganden die gleiche Masse haben, die der anderen wird erniedrigt infolge der erhöhten Bewegungsfreiheit der nicht penta-hapto-gebundenen isocp-Liganden.

Optische Spektren

Abb. 27 gibt einen Vergleich der optischen Spektren der $cp_3Nb(isocp)$ -Verbindungen in Lösung. Das Spektrum des cp_3Nppyr ist dem der ionischen cp_3NbX -Verbindungen noch

Koordinationsphäre 10 Atome gebunden sind.

Im Spektrum des cp_3Nppyz fehlt die charakteristische Bande bei 1060 nm. Daneben sind die Banden innerhalb des $^4\text{I}_{11/2^-}$ Multipletts gegenüber cp_3Nppyr deutlich blau-verschoben.

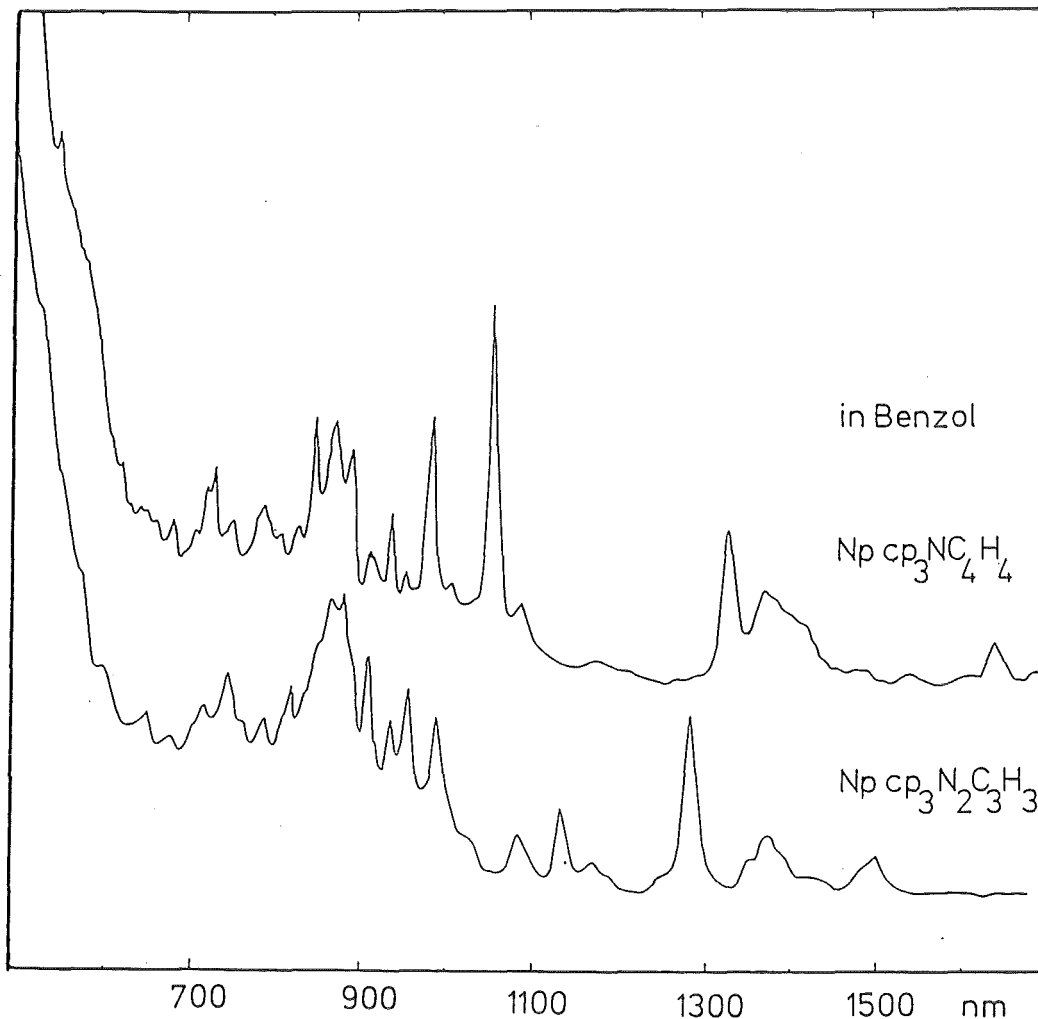


Abb. 27: Optische Spektren der $\text{cp}_3\text{Np}(\text{isocp})$ -Verbindungen

Magnetische Suszeptibilität

Die Kurven der magnetischen Momente des cp_4Np und der $\text{cp}_3\text{Np}(\text{isocp})$ -Verbindungen sind in Abb. 28 aufgeführt. Zum Vergleich sind die der isoelektronischen $\text{cp}_3\text{U}(\text{III})$ -Komplexe ($5f^3$) mitaufgenommen. Das THF-Addukt des dreiwertigen Urans (vgl. Kap.4.6) und cp_3Nppyr sollten nach den bisherigen Überlegungen ähnlich aufgebaut sein.

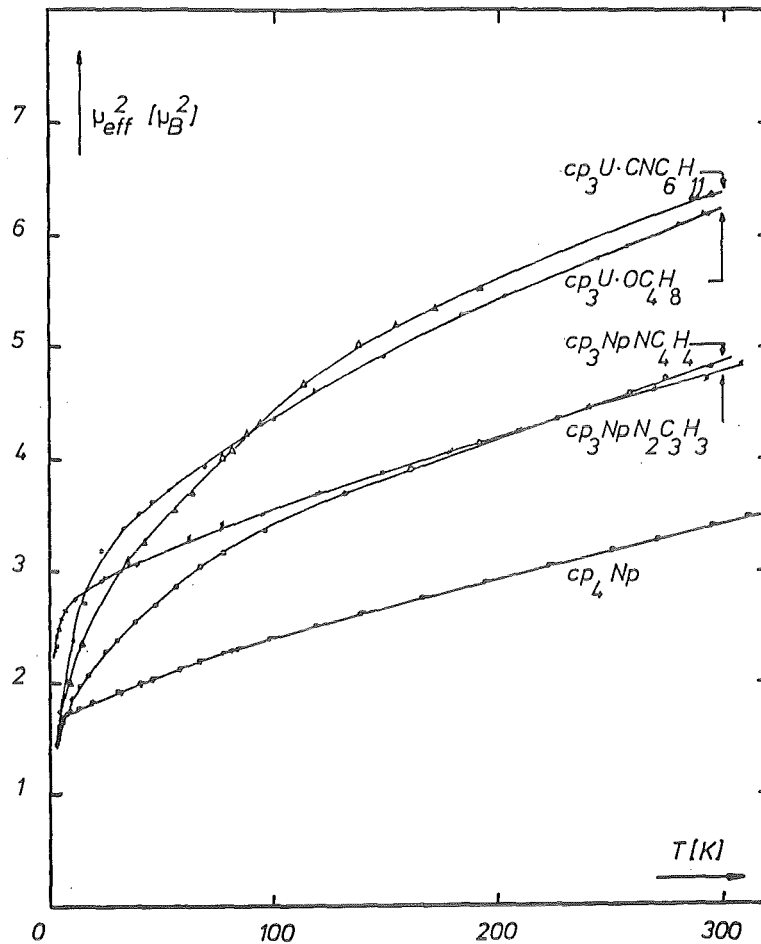


Abb. 28: $\mu_{\text{eff}}^2(T)$ -Kurven der $cp_3Np(\text{isocp})$ - im Vergleich zu cp_3U^*B -Verbindungen

Alle Kurven, mit Ausnahme der des $cp_3Np\text{pyz}$, fallen bei tiefen Temperaturen bei ca. $1,5[\mu_B^2]$ zusammen. $cp_3Np\text{pyz}$ erreicht schnell höhere Werte, und der Kurvenverlauf ähnelt mehr demjenigen der cp_3NpX -Verbindungen.

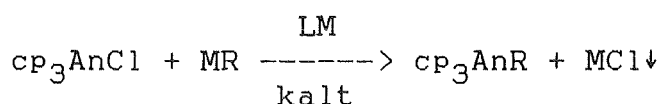
Alle Kurven steigen monoton mit zunehmender Temperatur. Bei Raumtemperatur werden im Vergleich zum theoretischen Wert der freien Ionen sehr erniedrigte Momente gefunden. Die Erniedrigung fällt von den cp_3U^*B -Addukten (Nomenklatur der Verbindungen siehe Anhang III) über die $cp_3Np(\text{isocp})$ -Verbindungen zum cp_4Np zunehmend deutlicher aus. Es zeigt sich, daß bei den Verbindungen des vierwertigen Np die 5f-Elektronen noch stärker als in Verbindungen des dreiwertigen U an der chemischen Bindung beteiligt werden.

Die $\text{cp}_3\text{Np}(\text{isocp})$ -Momente ($\mu_{\text{eff}}^2(300\text{ K}) \approx 4,8[\mu_{\text{B}}^2]$) sind auch gegenüber den ionischen cp_3NpX -Verbindungen ($\mu_{\text{eff}}^2(300\text{ K}) \approx 5,3[\mu_{\text{B}}^2]$) leicht erniedrigt. Die isocp-Liganden erscheinen somit etwas kovalenter gebunden als die anorganisch-ionischen Liganden. Eine Delokalisation der 5f-Elektronen in das Ligand- π -System ist möglich.

4.3.3. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{NpR}$ mit einem Alkyl- oder Aryl-Liganden R

Darstellung

Schon während des Manhattan-Projekts erwiesen sich reine Tetraalkyle der Aktinoide (AnR_4) bei Raumtemperatur als instabil. Als koordinativ unzureichend abgesättigte Verbindungen spalten sie unter $\beta\text{-H}$ -Eliminierung Alken ab /7/. Ausgehend von cp_3AnCl lassen sich mit Alkalimetall-Alkylen in geeigneten Lösungsmitteln die Raumtemperatur-stabilen Verbindungen cp_3AnR erhalten, wobei das ausfallende Alkalichlorid das Reaktionsgleichgewicht nach rechts verschiebt:



Die Umsetzung muß im Falle des Neptuniums möglichst genau stöchiometrisch angesetzt und bei möglichst tiefen Temperaturen in wenig koordinierenden Lösungsmitteln (Ether, Benzol) ausgeführt werden. Ansonsten überwiegt die immer stattfindende Nebenreaktion der Reduktion zu $\text{cp}_3\text{Np}(\text{III})$. Die Ausbeuten des gewünschten Produktes sind deutlich niedriger als bei Synthesen mit Th- oder U-Verbindungen. Weil die cp_3Np -Alkyle gut in Pentan löslich sind, können sie durch kurzzeitige Extraktion von den unlöslichen Nebenprodukten abgetrennt werden.

Karraker benutzte THF bei seiner Darstellung des $\text{cp}_3\text{NpC}_4\text{H}_9$ und $\text{cp}_3\text{NpC}_6\text{H}_5$. Der Anteil von Np(III)-Verbindungen im Reaktions-Produkt lag bei 40-60% /10/.

Aufbau der Moleküle

Im Gegensatz zum cp-Liganden ist die Elektronendichte bei den Alkyl-Resten auf ein C-Atom konzentriert. Dies ergibt eine lokalisierte, gerichtete Bindung mit dem Zentralatom und damit eine kovalente Bindung. In den bekannten cp_3U -Alkyl-Verbindungen ist der $U-C(\sigma-R)$ -Abstand (243-252pm) deutlich kürzer als der $U-C(cp)$ -Abstand (268-281pm) /70/. Allen Verbindungen gemeinsam ist der pseudo-tetraedrische Aufbau.

Eine MO-bindungstheoretische Rechnung /71/ ergibt einen Überlappungsgrad von 0,4 in der $U-C(\sigma-R)$ -Bindung, aber nur 0,05 für die $U-C(cp)$ -Bindung.

IR-Spektren

Alle cp_3NpR -Verbindungen zeigen wieder die typischen Banden für den cp_3An -Teil.

Hinzu kommen für cp_3NpMe mit relativ geringer Intensität [in cm^{-1}] die C-H-Valenz-Schwingungen ν_{as} und $\nu_s(CH_3)$ bei 2920 (U:2900) und 2850 (U:2840), sowie die Np-Me-Streck-Schwingung ν_{MR} bei 403 (U:400).

Für cp_3NpEt erscheinen die (CH_3 - und $-CH_2-$)-Valenzschwingungen bei 2955, 2925, 2870, 2855, die Np-et-Streck-Schwingung bei 345.

Die Spektren des extrahierten cp_3NpPh (welches zunächst nur in harziger Form zu erhalten war, vgl. Anhang IV) und des Sublimats zeigen deutliche Fremdbanden gegenüber den homologen Verbindungen (Abb. 29). Erst das Spektrum des trockenen Sublimationsrückstandes zeigt ein den Homologen ähnlicheres Spektrum [in cm^{-1}] mit den aromatischen

C-H-Valenz-Schwingungen bei 3039 (Th:3042, U:3044)

C-C-Valenz-Schwingungen bei 1478 (Th:1481, U:1476)

und 1468 (Th: --, U:1459)

"out of plane" C-H-Deformationen bei 722 (Th: 720, U: 722)

und Ring-Deformationsbanden bei 705 (Th: 706, U: 706)

Diese gemeinsamen Banden sind charakteristisch für eine

mono-substituierte Phenylgruppe /98/.

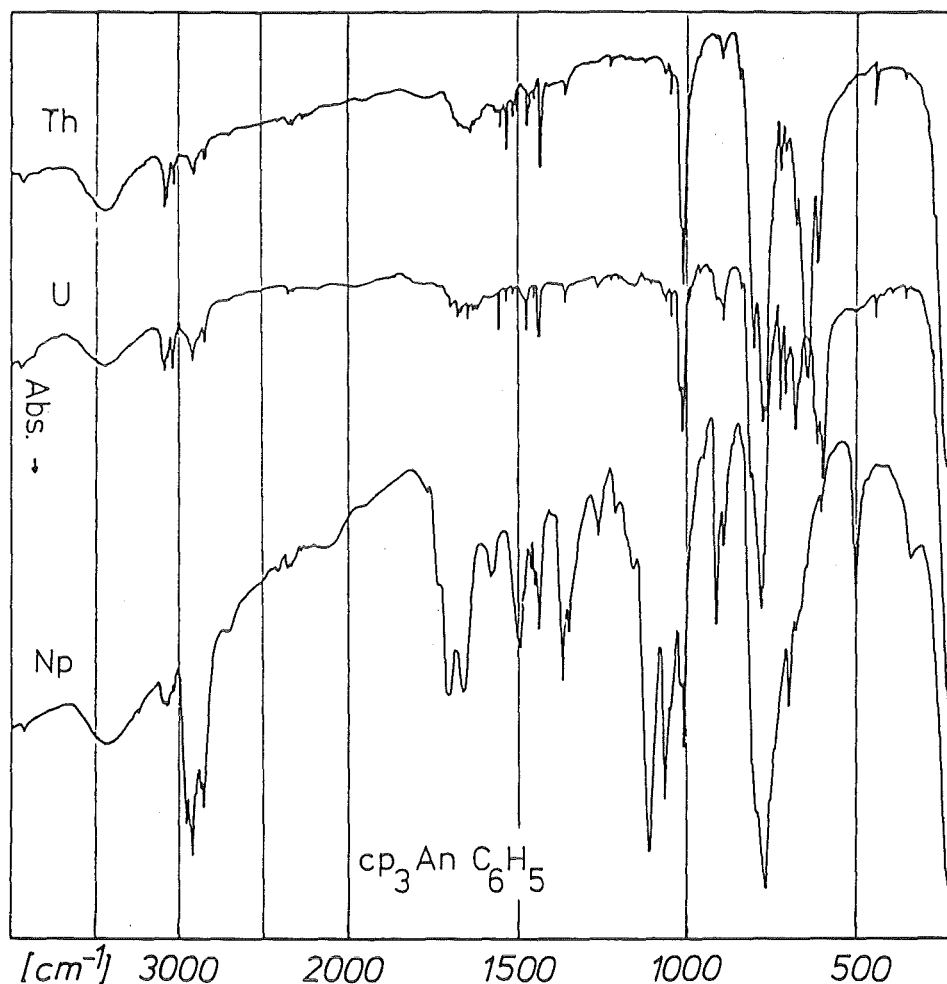


Abb. 29: IR-Spektren der Pentan-extrahierten cp_3AnPh -Verbindungen

FIR-Spektren

Tab. 11: FIR-Absorptionen von cp_3UcH_3 und cp_3NpCH_3 [cm^{-1}]

U	Np	Zuordnung
100 w	108 w	$\delta(LAncp)$
170 m	160 sh, 172 m	$\delta(cp_3An-L)$, $\delta(cpAncp)$
232 vs	233 vs	$\nu(An-cp)$
270 w	278 w	$\nu(cp_3An-L)$
(400 m)	(403 m)	$\nu(An-L)$

Anhand der FIR-Spektren von cp_3Ume und cp_3NpMe wird wiederum der gleiche Molekülaufbau deutlich (Abb. 30, Tab. 11).

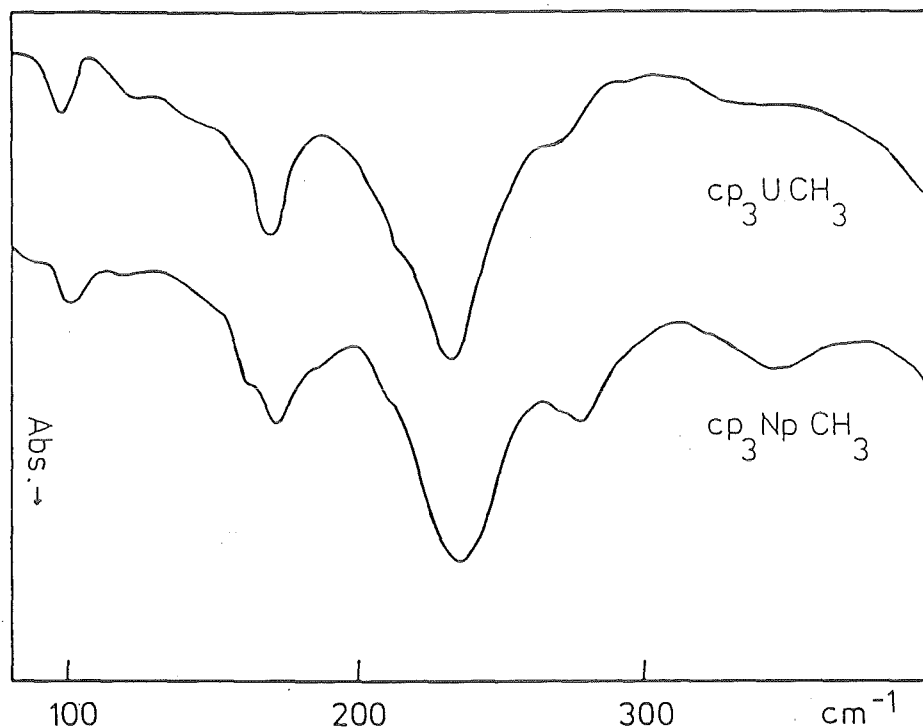


Abb. 30: FIR-Spektren von cp_3UCH_3 und cp_3NpCH_3

Die Spektren der cp_3AnPh -Verbindungen (Abb. 31) unterscheiden sich deutlich. Man findet gleichliegende Banden für die Th- und U-Verbindung. Wie aus deren IR-Spektren abgeleitet, sollte der Phenyl-Rest mono-substituiert, d.h. zum Zentralatom σ -gebunden sein.

Im ganzen gesehen weist das Spektrum des cp_3NpPh gewisse Gemeinsamkeiten mit dem des cp_3NppyZ auf (Abb. 26). Man kann vermuten, daß, wie beim strukturellen Übergang cp_3Nppyr zu cp_3NppyZ , innerhalb der cp_3AnPh -Reihe eine Änderung der Koordination erfolgt. Vielleicht liegt neben der σ -gebundenen Molekülform eine weitere Modifikation mit "side-on"-Bindung vor. Dies erklärt zunächst die Schwierigkeiten bei der Kristallisation der Np-Verbindung, daneben, daß sich $\text{cp}_3\text{NpC}_6\text{H}_5$ (infolge der höheren intramolekularen Absättigung) im Gegensatz zu den Homologen sublimie-

ren läßt, bevor thermische Zersetzung eintritt.
 In Tab. 12 werden die gefundenen Banden zugeordnet.

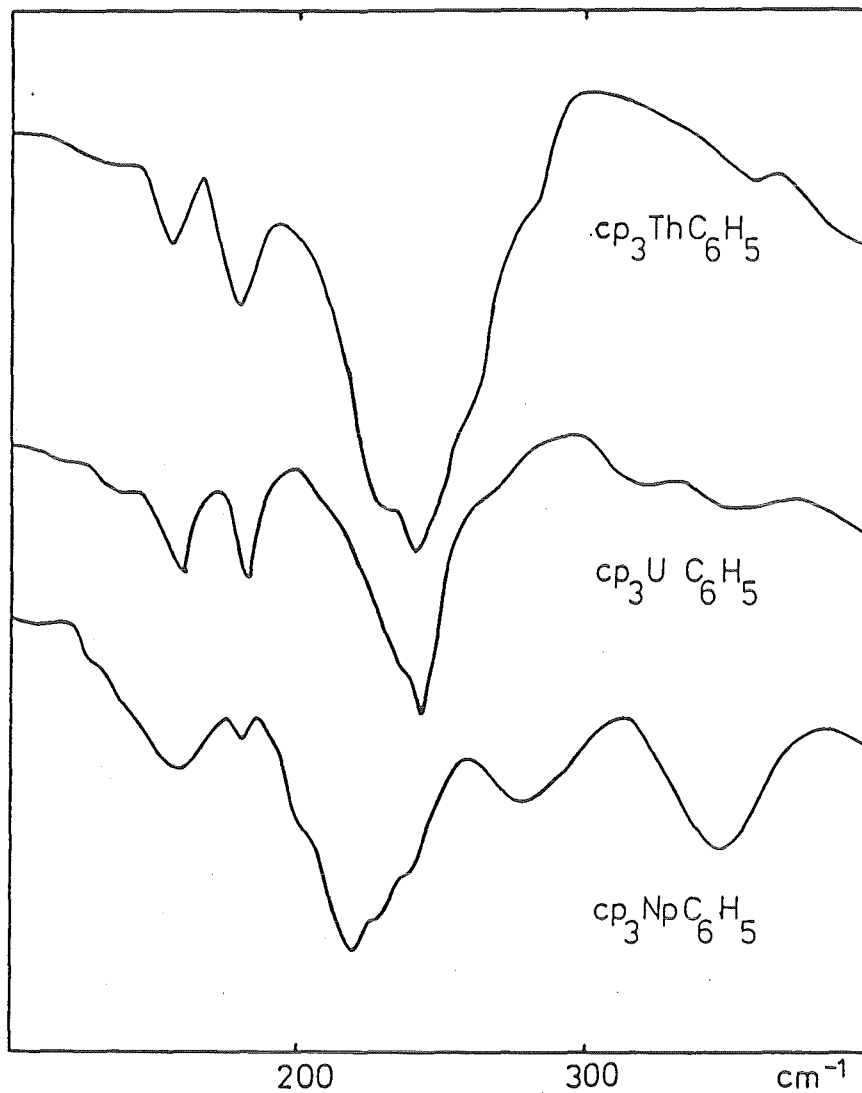


Abb. 31: FIR-Spektren der cp_3AnPh -Verbindungen

Tab. 12: FIR-Absorptionen der cp_3AnPh -Verbindungen [cm^{-1}]

Th	U	Np	Zuordnung
158w	160w	160mbr	$\delta(cpAncp)$, $\delta(cp_3An-L)$
180w	183w	182vw	$\delta(LAncp)$
228sh, 241vs	225sh, 241vs	220s, 228sh, 238sh	$\nu(An-L)$, $\nu(An-cp)$, $\nu(cp_3An-L)$

Optische Spektren

Abb. 32 zeigt die optischen Spektren der cp_3NpR -Verbindungen in Pentan-Lösung.

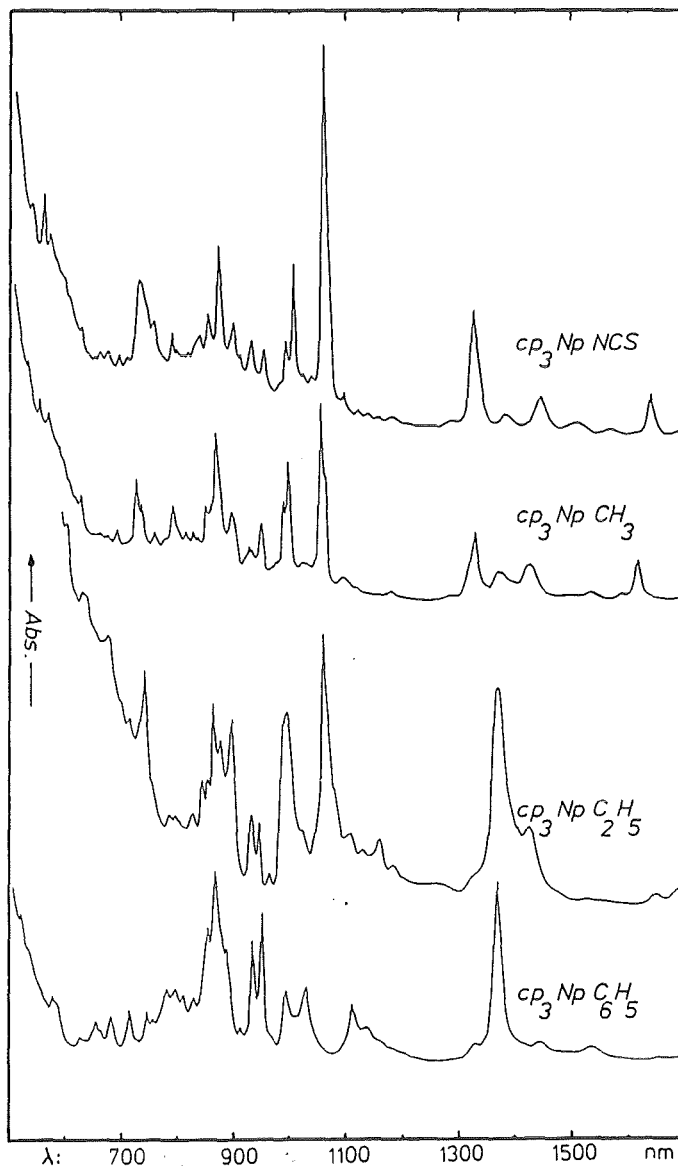


Abb. 32: Optische Spektren von cp_3NpCH_3 , $cp_3NpC_2H_5$ und $cp_3NpC_6H_5$

Das Spektrum des cp_3NpMe ähnelt sehr dem der ionischen cp_3NpX -Verbindungen (hier cp_3NpNCS). Beiden Komplexverbindungen gemeinsam ist, daß sowohl der Me-Ligand als auch der NCS-Ligand axialsymmetrisch zur Hauptsymmetrieachse sind.

Beim weniger symmetrischen cp_3NpEt fällt die neue, starke Bande bei 1380 nm auf.

cp_3NpPh weist diese neue Bande ebenfalls auf. Die sonst charakteristische intensive Bande bei 1060 nm entfällt. Im sonst transparenten Bereich um 1200 nm erscheinen wie bei cp_3NpPyz (vgl. Abb. 27) neue, mittelstarke Banden.

Die Spektren ändern sich kaum bei Wechsel des Lösungsmittels oder bei Aufnahme in fester Phase.

Magnetische Suszeptibilität

In Abb. 33 sind neben den Suszeptibilitätskurven von cp_3NpMe und cp_3NpPh auch die des cp_3NpCl und cp_4Np zum Vergleich mit aufgezeichnet.

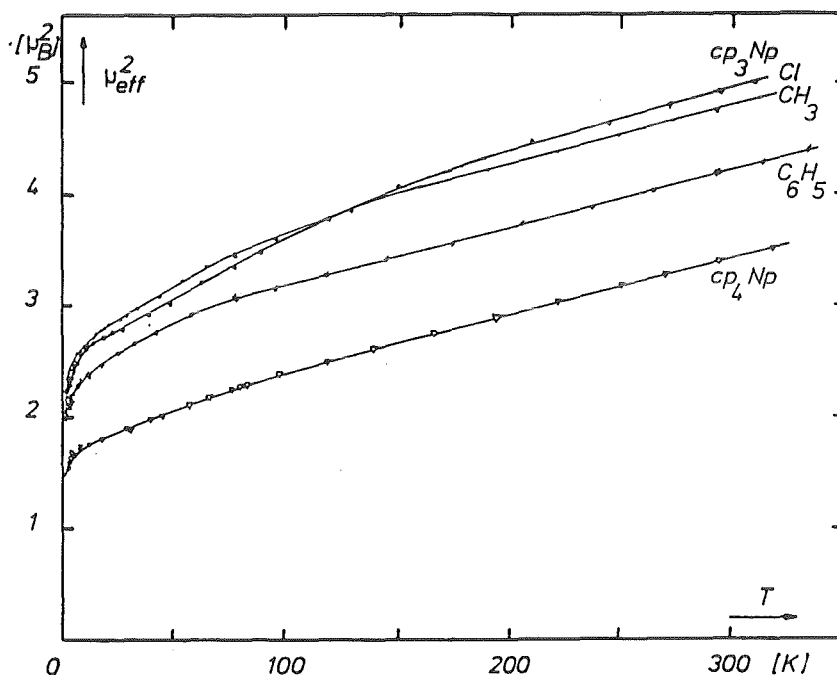


Abb. 33: $\mu_{\text{eff}}^2(T)$ -Kurven von cp_3NpCH_3 und $\text{cp}_3\text{NpC}_6\text{H}_5$ im Vergleich zu cp_3NpCl und cp_4Np

Das cp_3NpMe zeigt sich hier, wie auch in seinem optisch-spektroskopischen Verhalten, dem cp_3NpCl noch sehr ähnlich. Die magnetischen Momente des cp_3NpPh sind dagegen im gesamten Temperaturbereich erheblich erniedrigt, auch im Vergleich zu den isostrukturellen $\text{cp}_3\text{Np(isocp)}$ -Verbindun-

gen, ohne den tiefsten Wert des höchst-symmetrischen und kovalenten cp_4Np zu erreichen.

Thermische Zersetzung

Bezüglich der Reduktion des Metallions sind die $cp_3An(IV)R$ Verbindungen von Th zu Np zunehmend instabiler in Übereinstimmung mit dem steigenden Reduktionspotential (in wässriger Lösung $An(IV) \rightarrow An(III)$), Th: -3,7V; U: -0,52V; Np: +0,15V /72/).

Die Stabilität des vierwertigen Th zeigt sich in den hohen Zersetzungstemperaturen seiner cp_3ThR -Verbindungen im Vergleich zu den homologen U- und Np-Verbindungen (Tab.13).

Tab. 13: Zersetzungstemperaturen der cp_3AnR -Verbindungen in [°C]

R:	An:	Th	U	Np
-CH ₃		220	150	140
-C ₂ H ₅		200	140	130
-C ₆ H ₅		185	165	150

(subl.: 130°C/10⁻⁵torr)

cp_3Th -Alkyl-Moleküle zersetzen sich bei längerem Kochen in Toluol unter Alkanabspaltung vollständig zu einem unlöslichen, weißen, cp-verbrückten Komplex mit zwei vierwertigen Zentralatomen $[(C_5H_5)_2Th(\mu-C_5H_4)_2Th(C_5H_5)_2]$, wobei zuerst stereoselektiv, intramolekular ein H-Atom von einem cp-Ring abgespaltet wird /73/. Es findet kaum β -H-Eliminierung am Alkylrest statt. Dies begründet die gegenüber Übergangsmetall-Alkyl-Verbindungen hohe thermische Stabilität. Falls unter noch extremeren Temperaturen Reduktion erfolgt, entsteht metallisches Thorium.

Unter analogen Bedingungen werden cp_3U -Alkyle schneller zersetzt. Dabei entsteht, zumindest teilweise, ebenfalls dieser unlösliche verbrückte Komplex, daneben auch metal-

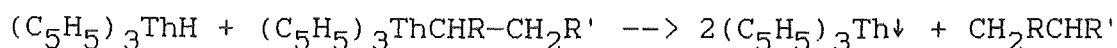
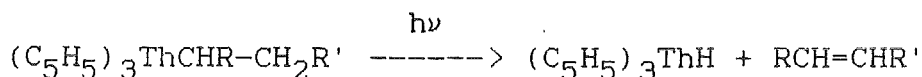
liches Uran. Außerdem erfolgt Reduktion zu THF-löslichem $\text{cp}_3\text{U(III)}$ /74/. Ein allgemein gültiger Zersetzungsmechanismus wie bei Th konnte nicht erstellt werden.

cp_3NpMe und $-\text{Et}$ zersetzen sich bereits in siedendem Benzol, also wesentlich leichter als die Homologen des U und Th. Der Anteil an THF-löslichem $\text{cp}_3\text{Np(III)}$ im Thermolyse-rückstand ist relativ groß, wie aufgrund des Reduktionspotentials zu erwarten war.

Bei Thermolyse in THF-Lösung nimmt bei den U-Verbindungen der Reduktionsanteil stark zu. Koordinierende Lösungsmittel, wie z.B. THF, stabilisieren das entstehende $\text{cp}_3\text{U(III)}$ als 1:1-Addukt (vgl. Kap.4.6.) und verschieben so das Reaktionsgleichgewicht nach rechts. Gleiches gilt für cp_3NpMe . cp_3NpEt ist bereits bei Raumtemperatur in THF- und Acetonitril-Lösung so instabil, daß es dabei fast quantitativ zu löslichem $\text{cp}_3\text{Np(III)}$ reduziert wird.

Photolytische Zersetzung

Die β -H-Eliminierung unter Alkenabspaltung läßt sich interessanterweise bei cp_3Th -Alkylen in Lösung bei Raumtemperatur photolytisch leicht induzieren. Das intermediär gebildete cp_3ThH (es konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden) soll laut Bruno et al. /75/ danach sofort eine bimolekulare, reduktive Alkanabspaltung einleiten (daher Mengenverhältnis Alkan/Alken = 1/1). Es entsteht unlösliches, grünes $\text{cp}_3\text{Th(III)}$ in quantitativer Ausbeute:



Erstmals von uns als Vergleichssubstanz synthetisiertes cp_3ThPh gab in Lösung sehr schnell, bereits am Tageslicht, einen grünen Niederschlag, der im Dunkeln unter Pentan oder Diethylether unverändert stabil ist. Dagegen tritt

beim Stehenlassen in Benzol langsame, in THF schnelle Entfärbung ein. In THF-Lösung ist der Prozeß der Färbung-Entfärbung beliebig oft reversibel. Wegen dieser Reversibilität scheint der obige Mechanismus für die Phenyl-Verbindung fraglich, da sich bei β -H-Eliminierung Arin bilden müßte. In einer nach der Bestrahlung abfiltrierten Pentan-Lösung konnte aber im Massenspektrum /76/ keine Verbindung mit $M > 78$ (für eine Arin-Additionsverbindung) nachgewiesen werden.

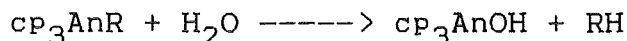
Feste cp_3ThPh -Kristalle verfärben sich bei Bestrahlung irreversibel intensiv violett, der für chemisch-reduktiv erhaltenes cp_3Th /77/ typischen Farbe (vgl. Kap. 4.5).

In benzolischer Lösung bestrahlte cp_3U -Alkyle ergeben unlösliche, dunkle Niederschläge. Effiziente Photolyse erfolgt nur bei erhöhten Temperaturen (>40 , opt. $60^\circ C$) in THF-Lösung zu $cp_3U(III)$ /78/. Die Reduktion erfordert den gemeinsamen Einfluß von Lösungsmittel, Licht und Temperatur. Über das entstehende Alken/Alkan-Verhältnis liegen stark widersprüchliche Literaturdaten vor, es soll aber vom verwendeten Lösungsmittel unabhängig sein /79/. Ein gleichzeitig ablaufender Photolyse-Thermolyse-Mechanismus kann angenommen werden.

Wie bereits vorher erwähnt, wird cp_3NpEt bereits bei Raumtemperatur und ohne Einfluß von Licht in THF reduziert. cp_3NpMe und cp_3NpPh , die keine β -H-Atome am R-Liganden haben, zeigen bei Raumtemperatur weder in Lösung noch in fester Phase eine Veränderung nach UV-Bestrahlung (15h).

Chemische Reaktionen

Die cp_3An -Alkyle werden leicht hydrolytisch gespalten:

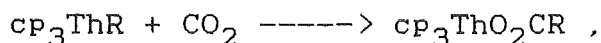


cp_3ThMe reagiert spontan mit Wasser unter Aufschäumen. Dabei wird selektiv die Th-R-Bindung hydrolysiert /80/. Die homologen Verbindungen des U und Np sind weniger

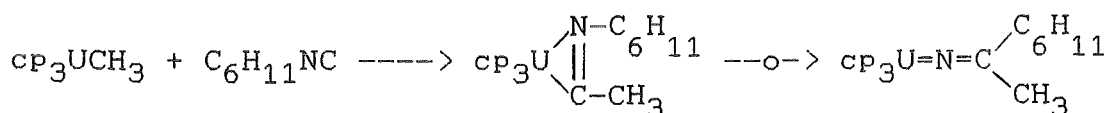
empfindlich; erst beim Ansäuern tritt stürmische Gasentwicklung auf, wobei, weniger selektiv, auch An-cp-Bindungsspaltung auftritt.

Die Alkoholyse-Geschwindigkeit der Th-Verbindungen nimmt mit größer werdendem Alkylrest am Th bzw. am Alkohol ab /81/. cp_3NpMe löst sich in Ethanol mit brauner Farbe, wobei direkt keinerlei Methan-Freisetzung zu beobachten ist. Wenn man nach 15 Stunden den Alkohol abzieht, findet man im IR-Spektrum charakteristische Banden sowohl des Reaktionsprodukts $cp_3NpOC_2H_5$ als auch solche von noch vorhandenem cp_3NpMe .

Der Angriff von Kohlendioxid und -monoxid ist ebenfalls abhängig von der sterischen Hinderung durch den Alkylrest. Während Kohlendioxid bei den Th-Verbindungen noch eingebaut wird /82/:



reagieren U- und Np-Verbindungen bei Raumtemperatur nicht. Alkyl-Isocyanide sind dem CO chemisch verwandt /97/. Cyclohexylisonitril (CyNC) reagiert leicht und vollständig bei Raumtemperatur mit allen cp_3AnR -Verbindungen. Dabei schiebt es sich in die An-R-Bindung ein. Nach der Reaktion mit cp_3NpMe erscheint im IR-Spektrum eine neue, mittelstarke Bande bei $1570cm^{-1}$ (vgl. U: 1570), die einer CN-Doppelbindung zugeordnet werden kann /98/. Für die U-Verbindungen wurde ein Einschub mit anschließender Cy-Gruppenwanderung postuliert /83/:



Bei neuesten Versuchen mit cp_3UNe_2 /84/ erhielt man einen dem ersteren obigen Produkt ähnlichen Komplex (IR: $\nu(C=N)$ bei $1510cm^{-1}$).

Die Einbindung des Isonitrils demonstriert das Bestreben der An(IV)-Ionen, ihren Elektronenmangel teilweise durch Wechselwirkung mit Mehrelektronendonoren auszugleichen.

Zusammen gesehen beweisen alle diese Umsetzungen, daß die An-Komplexe elektronisch ungesättigt sind und von Th über U zu Np sterisch zunehmend besser abgeschirmt sind.

4.3.4. $(\eta-C_5H_5)_3NpC\equiv CH$ und $(\eta-C_5H_5)_3Np(\mu-\eta^2-C\equiv C)Np(\eta-C_5H_5)_3$
mit Acetylid-Liganden

Molekülaufbau, Bindungstheorie

Von $cp_3UC\equiv CH$ /85/ und $cp_3UC\equiv CPh$ /86/ sind Röntgenstrukturanalysen bekannt. Die Komplexe haben pseudo-tetraedrische Struktur (Abb. 34).

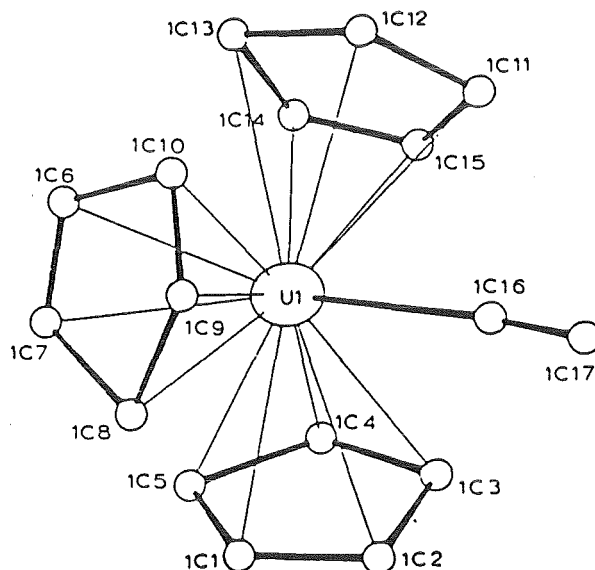


Abb. 34: Komplexstruktur des $cp_3UC\equiv CH$ /85/

Die U-C(cp)-Abstände sind mit 268pm sehr kurz. Genauso sind die U-C(C≡CH)-Abstände mit 236pm kürzer als in entsprechenden cp_3U -Alkyl-Verbindungen.

Eine MO-bindungstheoretische Überlegung /71/ ergibt einen U-C(C≡CH)-Überlappungsgrad von 0,6 (vgl. U-C(Alkyl): 0,4), wobei ein gewisser Doppelbindungscharakter unter Beteiligung beider π -Wolken des C≡CH-Restes angenommen wird.

Daneben kann man wegen der anderen C-Hybridisierung (-C≡CH: sp ; Alkyl-C: sp^3) ohnehin kürzere kovalente Bindungen erwarten.

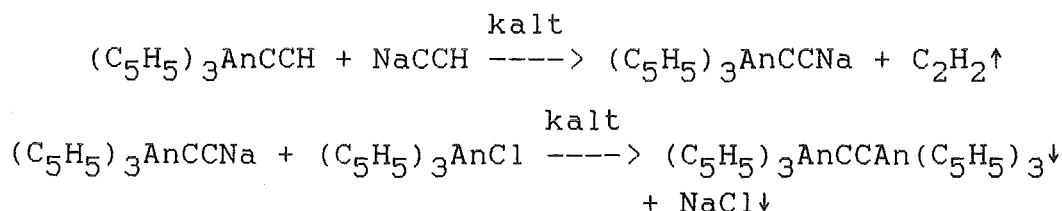
Darstellungen

Die Darstellung der $cp_3AnC\equiv CH$ -Verbindungen erfolgt analog den Alkyl/Aryl-Verbindungen:

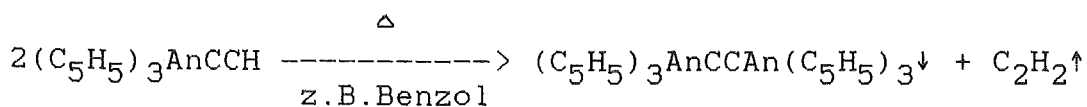


THF als polares Lösungsmittel ist nötig, da sonst keine Umsetzung erfolgt. Trotzdem ist der Reduktionsanteil gering (<10%). So kann man diese Reaktion auch vergleichen mit der Ligandenaustauschreaktion der cp_3AnCl -Verbindungen mit KCNS in THF. Bei längerer Reaktionszeit verringert sich die Ausbeute des gewünschten $cp_3AnC\equiv CH$.

Nach einer anschließenden langwierigen Benzolextraktion der bei der Pentanextraktion verbliebenen Rückstände ergeben sich mikrokristalline Pulver. Dieses sind die bisher nicht bekannten $C\equiv C$ -verbrückten Komplexe $cp_3An(\mu-\eta^2-C\equiv C)Ancp_3$, welche bei der obigen Synthese direkt entstehen gemäß:



bzw. durch thermische Acetylenabspaltung in Lösung:



In allen denkbaren Lösungsmitteln erweisen sich die verbrückten Verbindungen, wie z.B. auch $cp_3Np(SO_4)Npcp_3$ und $cp_3U(p-C_6H_4)Ucp_3$, als extrem schwer löslich.

Es besteht hier eine gewisse Analogie mit ähnlichen Verbindungen der Elemente der 4.Hauptgruppe (Si, Sn, Pb), von denen $R_3MC\equiv CH$ -Verbindungen bei Raumtemperatur instabil sind und sofort in die entsprechenden $R_3MC\equiv CMR_3$ -Verbindungen übergehen /87/.

Wie die ionischen cp_3AnX -Verbindungen lassen sich die monomeren Acetylid-Komplexe unter Vakuum sublimieren. Die monomeren sowie insbesondere die verbrückten Komplexe haben (im Vergleich zu cp_3AnR) eine relativ hohe thermische Stabilität (Tab. 14).

Tab. 14: Sublimations(s)- und Zersetzung(d)temperaturen der cp_3An -Acetylid-Verbindungen [$^{\circ}C$] bei 10^{-4} torr

	Th	U	Np
$cp_3AnC\equiv CH$	165 (s) 210 (d)	125 (s) 180 (d)	110 (s) 160 (d)
$cp_3AnC\equiv CAncp_3$	225 (d)	195 (d)	180 (d)

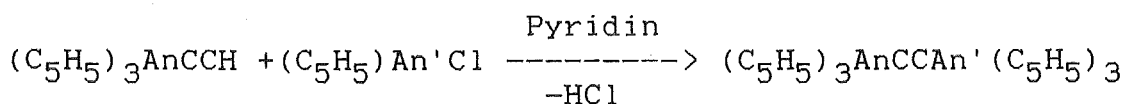
Reaktionen

Tsutsui et al. /88/ versuchten folgendermaßen, aber vergebens, aus ihrem $cp_3UC\equiv CH$ den Acetylid-verbrückten Komplex herzustellen:

- I) $cp_3UCCH + NaH \longrightarrow$ rotbraunes Produkt,
Pentan-unlöslich, THF-löslich
IR: kein $\nu_{C\equiv C}$
- II) $cp_3UCCH + LiC_4H_9 \longrightarrow cp_3UC_4H_9$
- III) $cp_3UCl + Li_2C_2 \longrightarrow$ keine Reaktion

In den Versuchen I) und II) verhält sich cp_3UCCH (cp_3NpCCH auch) wie die ionischen cp_3AnX -Verbindungen, d.h. bei I) erfolgt Reduktion, in II) die Alkylierung (vgl. Kap. 4.3.3). Salzartiges Lithium-Acetylid ist unwirksam.

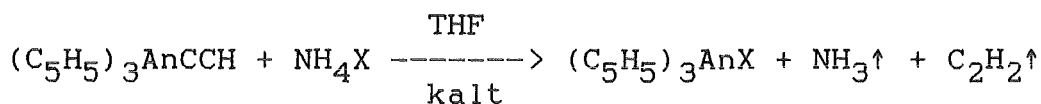
Unter Pyridin-Katalyse lassen sich in kalter THF-Lösung gezielt Acetylid-verbrückte Komplexe, auch mit verschiedenen An, herstellen:



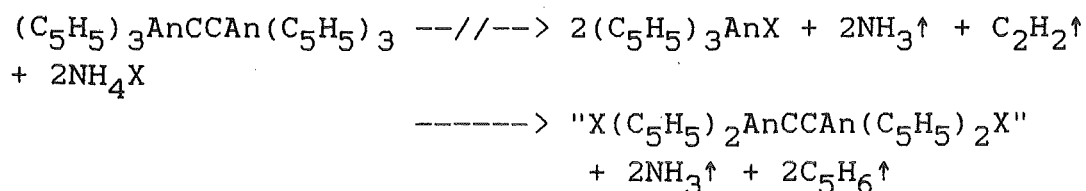
Während die monomeren $cp_3AnC\equiv CH$ -Verbindungen spontan mit Wasser bzw. verdünnter Säure unter Acetylen-Abspaltung reagieren, müssen zur Zersetzung der verbrückten Komplexe drastischere Methoden angewendet werden, wie z.B. Zugabe von Säure und Erhitzen.

Mit ammoniakalischer Cu(I)-Lösung liefern die monomeren sofort, die verbrückten Komplexe wiederum erst beim Erhitzen, rotes Cu_2C_2 .

Gleichfalls reagieren die Monomeren leicht mit Ammoniumsalzen in THF:



Die verbrückten Komplexe reagieren nur langsam in der Hitze, aber ohne Spaltung der Brücke. Stattdessen werden die cp -Ringe angegriffen (vgl. Kap.4.3.1):



Mit Pentan läßt sich kein cp_3AnX extrahieren.

Die verbrückende Acetylid-Bindung ist offensichtlich so gut abgeschirmt, daß sie nicht mehr angegriffen werden kann.

IR-Spektren

Die Abbildungen 35 und 36 zeigen die wiederum praktisch gleichen IR-Spektren der homologen monomeren und verbrückten Acetylid-Komplexe.

Außer den An - cp -typischen Banden findet man die $C\equiv CH$ -typischen Banden besonders intensiv nur in sublimierten Proben (Tab. 15).

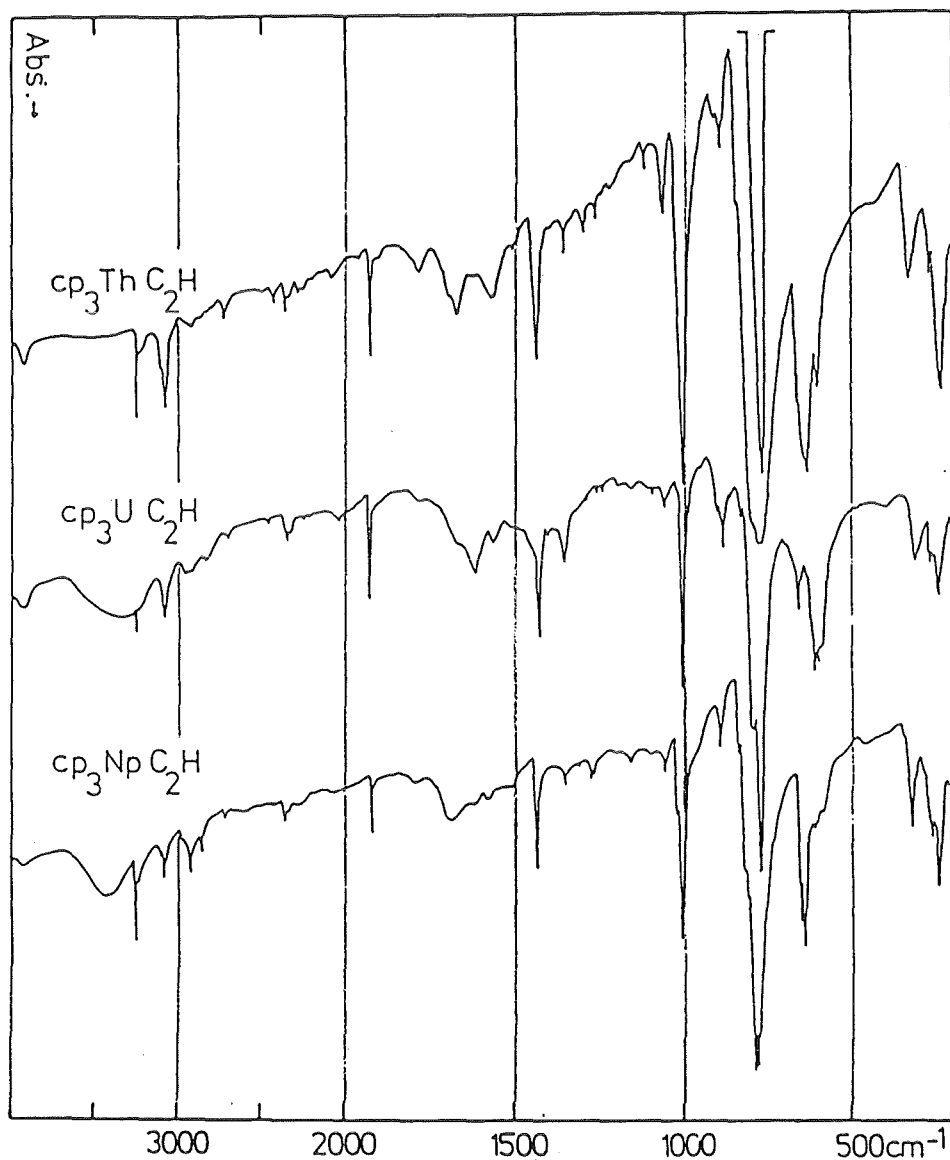


Abb. 35: IR-Spektren der $cp_3AnC\equiv CH$ -Verbindungen

Tab. 15: IR-Absorptionen der $cp_3AnC\equiv CH$ -Verbindungen
in $[cm^{-1}]$

Zuordnung	Th	U	Np
$\nu_{CH}(C_2H)$	3260	3259	3259
$\nu_{CC}(C\equiv CH)$	1931	1924	1924
$\nu_{MR}(An-C_2H)$	330	324	323

Tsutsui /88/ gibt eine Auflistung der IR-Absorptionen

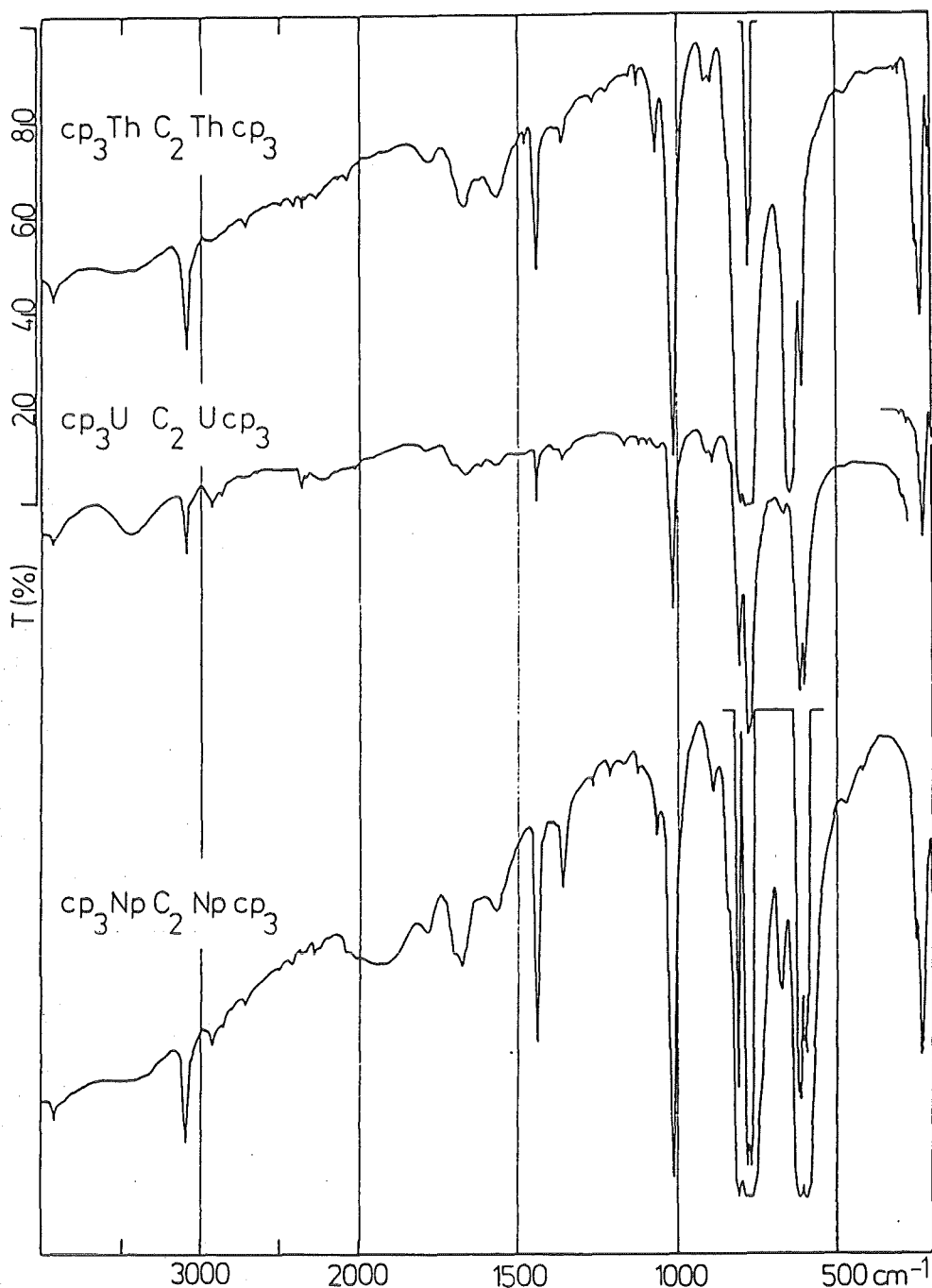


Abb. 36: IR-Spektren der $cp_3AnC\equiv CAncp_3$ -Verbindungen

seines cp_3UCCH , wobei alle cp -Absorptionen mit unseren Messergebnissen übereinstimmen; dagegen fehlt eine Angabe für ν_{CH} und ν_{MR} , ν_{CC} soll bei 2060 liegen.

Weil in den verbrückten Komplexen das Acetylid symmetrisch substituiert ist, wird die $C\equiv C$ -Streck-Schwingung IR-inaktiv; sie müßte dagegen Raman-aktiv sein.

Die sehr niedrigen Werte für die C-H-Valenz-Schwingung, aber insbesondere die starke Absenkung der C=C-Streck-Schwingung (vgl. $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{CH}$: ν_{CH} bei 3288, ν_{CC} bei 2015 $[\text{cm}^{-1}]$) zeigen eine starke Schwächung der Bindungen im Liganden an. Dies beweist, daß die An-Zentralatome merklich Elektronendichte aus dem C \equiv CH-Liganden abziehen in Übereinstimmung mit den bindungstheoretischen Überlegungen.

FIR-Spektren

Die Abbildung 37 zeigt die FIR-Spektren der monomeren $\text{cp}_3\text{AnC}\equiv\text{CH}$ -Verbindungen. Die Hauptbanden liegen an gleicher Stelle. Die zusätzlichen Banden im Np-Spektrum können entweder von einer anderen Komplexmodifikation mit "side on"-Bindung des C \equiv CH-Liganden (vgl. cp_3NpPh , Kap.4.3.3) stammen, oder von bereits in siedendem Pentan (bei der Produktextraktion) gebildetem $\text{cp}_3\text{NpC}\equiv\text{CNpcp}_3$. In Tab. 16 werden nur die gemeinsamen Absorptionen eingeordnet.

Tab. 16: FIR-Absorptionen der $\text{cp}_3\text{AnC}\equiv\text{CH}$ -Verbindungen in $[\text{cm}^{-1}]$

Th	U	Np	Zuordnung
90 vw	90 vw	91 w	$\delta(\text{LAncp})$
148 w	142 w	140 w	$\delta(\text{cpAncp})$
200 w	200 sh	200 sh	$\delta(\text{cp}_3\text{An-L})$
242 s	246 vs	243 s	$\nu(\text{An-cp})$
277 w	283 m	284 w	$\nu(\text{cp}_3\text{An-L})$
332 m	328 m	326 m	$\nu(\text{An-L})$

Die FIR-Spektren der verbrückten Komplexe (Abb. 38) sind fast identisch und weisen erneut auf einen gleichen Aufbau der Verbindungen hin. Mit fallendem Zentralatomradius von Th zu Np wird die Ligandsphäre stärker komprimiert, so daß die cp-Kipp-Schwingungen etwas höhere Energie zur Anregung benötigen (Tab. 17).

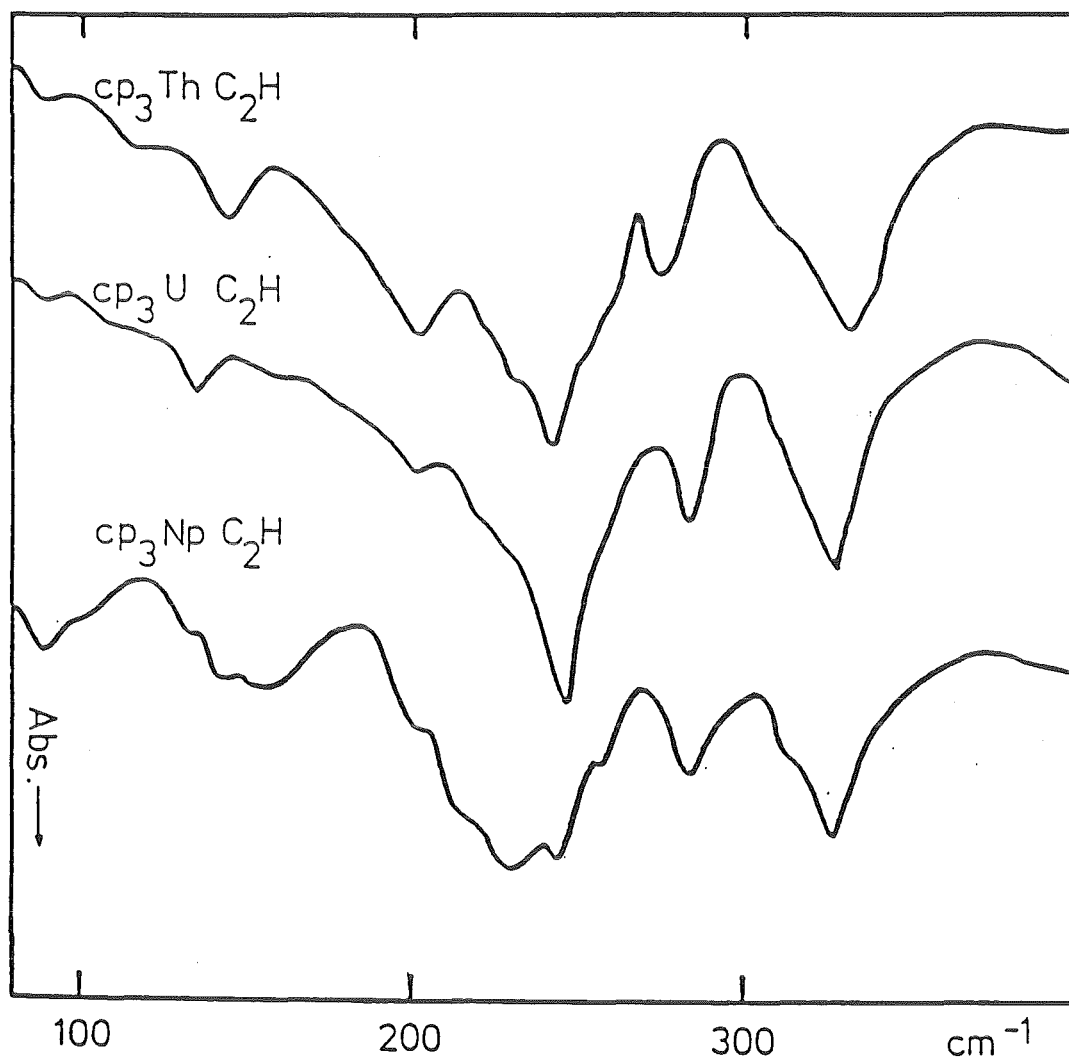


Abb. 37: FIR-Spektren der $cp_3AnC\equiv CH$ -Verbindungen

Tab. 17: FIR-Banden der $cp_3AnC\equiv CAncp_3$ -Verbindungen [cm^{-1}]

Th	U	Np	Zuordnung
92 w	102 w	106 m	$\delta(An-cp)$
142 w	143 w	144 vw	$\delta(cpAncp)$
204 sh, 231 vs, 256 sh	206 sh, 228 vs, 256 sh	211 sh, 230 vs, 256 sh	$\nu(An-cp)$

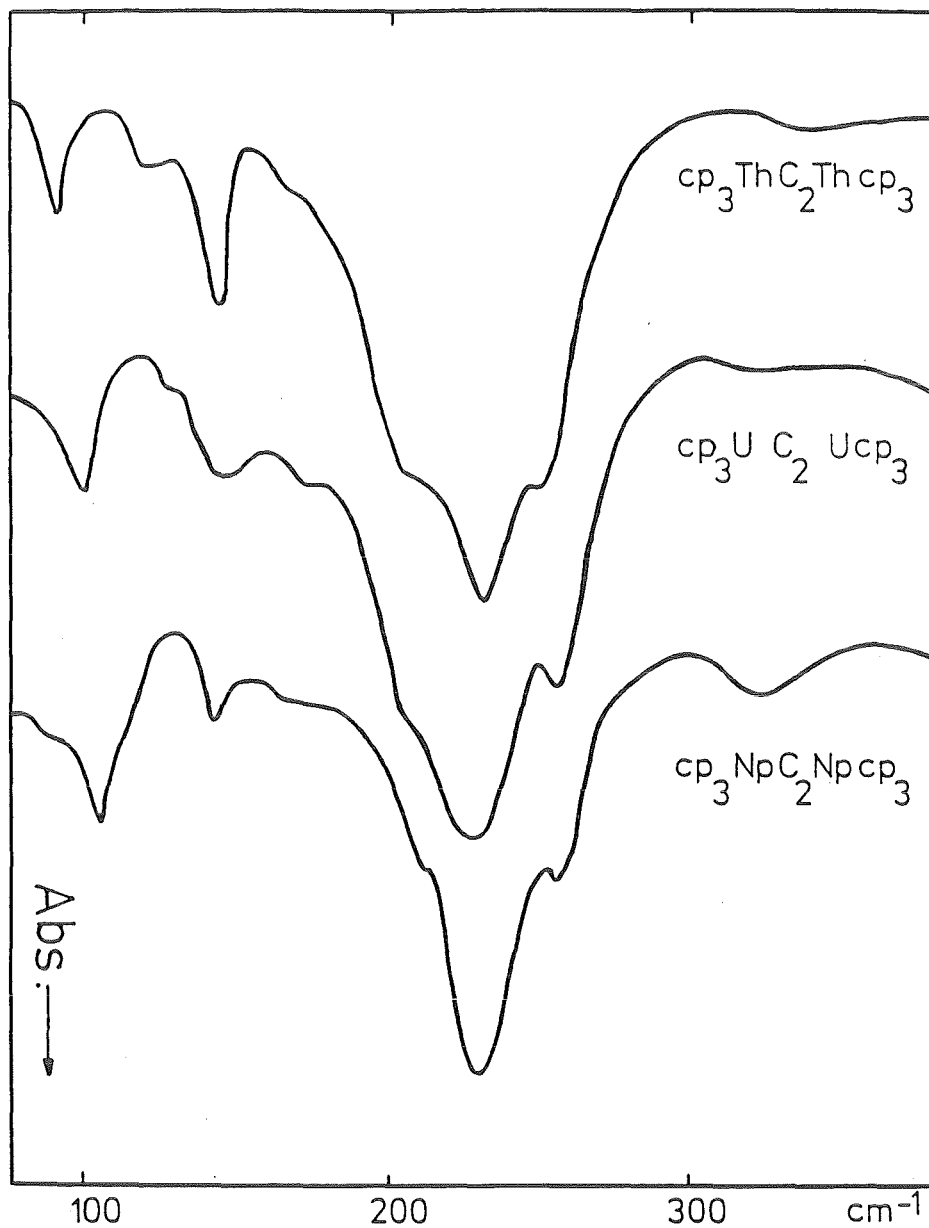


Abb. 38: FIR-Spektren der $\text{cp}_3\text{AnC}\equiv\text{CAncp}_3$ -Verbindungen

Optische Spektren

$\text{cp}_3\text{NpC}\equiv\text{CH}$ zeigt sowohl in fester Phase als auch in verschiedenen, nicht koordinierenden Lösungsmitteln ein identisches optisches Spektrum. Wie schön beim isoelektronischen cp_3NpNCS , stimmt es überein mit den Spektren der anderen cp_3NpX -Verbindungen (Abb. 39).

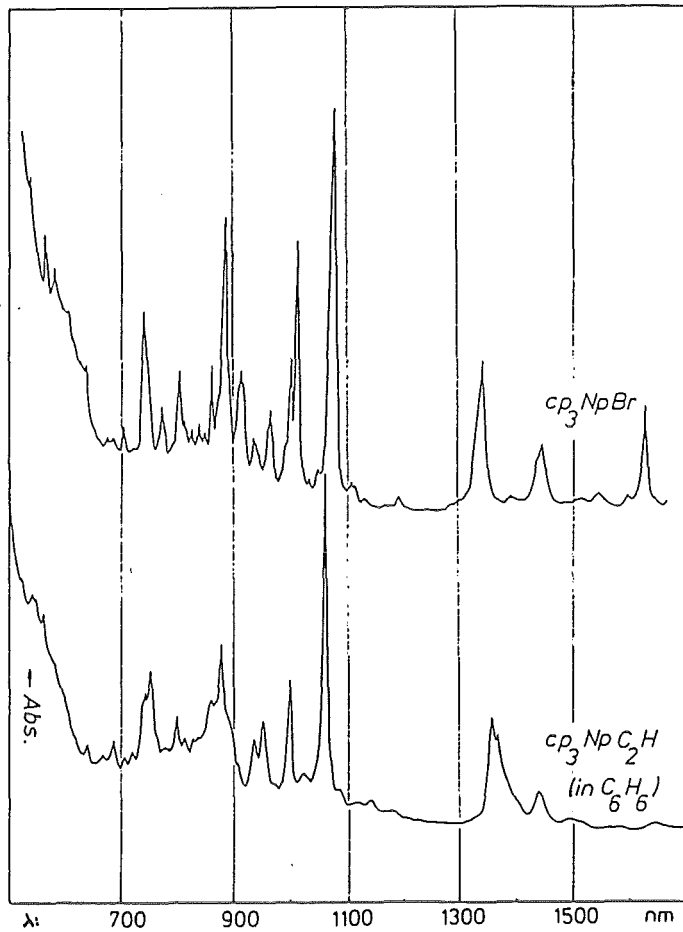


Abb. 39: Optisches Spektrum des $cp_3NpC\equiv CH$

Das Spektrum des verbrückten Komplexes konnte wegen dessen Unlöslichkeit in allen denkbaren Lösungsmitteln nur in fester Phase aufgenommen werden (Abb. 40). Im Gegensatz zum ebenfalls verbrückten Komplex $cp_3Np(SO_4)Np cp_3$ unterscheidet es sich sehr von dem obigen Spektrum. Bei den Verbindungen $cp_3NpN_2C_3H_3$ und $cp_3NpC_6H_5$ wurden ähnliche Abweichungen festgestellt. Wie bei diesen ist es auch beim Acetylid-verbrückten Komplex möglich, den Liganden von der Seite zu binden; bei zwei gebundenen Np-Atomen ergäbe dies einen Komplexaufbau, wie in Abb. 41 skizziert. Damit wäre wieder die Tendenz der An-Ionen bestätigt, bei der Komplexbildung eine möglichst hohe Koordinationszahl zu erreichen.

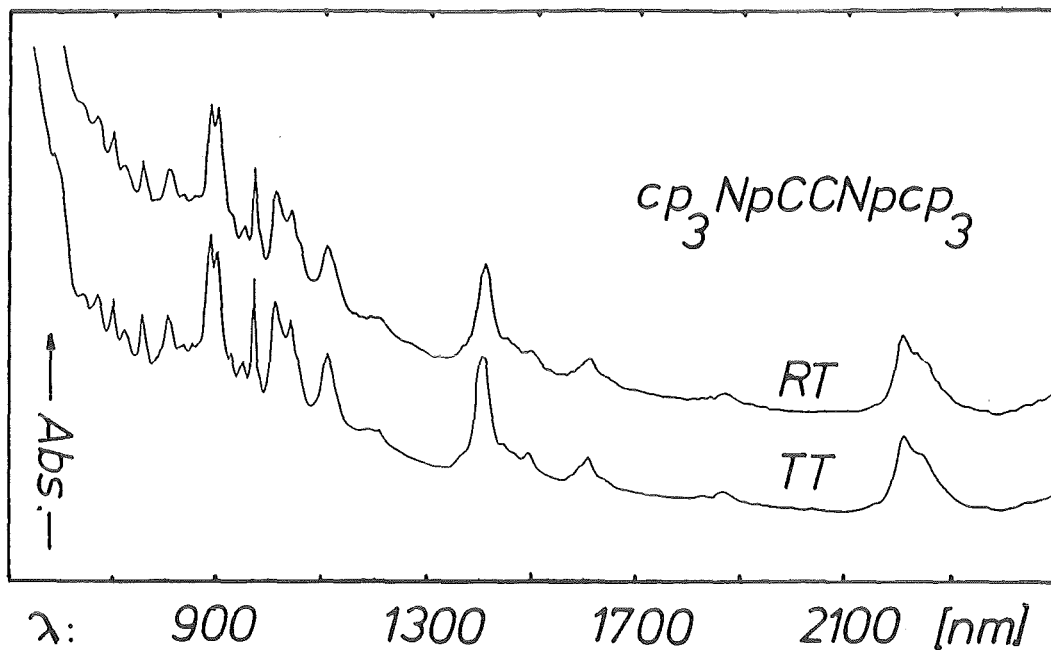


Abb. 40: Optisches Spektrum des $cp_3NpC\equiv CNp3$ in KBr

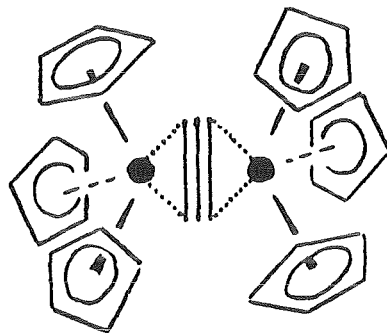


Abb. 41: Angenommene Komplexstruktur der $cp_3AnC\equiv CAn3$ -Komplexe

Magnetische Suszeptibilität

Wie aus Abb. 42 hervorgeht, ist die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments sehr verschieden für die beiden Acetylid-Komplexe.

$cp_3NpC\equiv CH$ zeigt hier wieder ein den ionischen Verbindungen cp_3NpX ($X=Br, Cl, NCS$, vgl. Abb. 23) sehr ähnliches Verhalten mit $\mu_{eff}^2(0\text{ K}) = 2,42$ und $\mu_{eff}^2(300\text{ K}) = 5,06$ [μ_B^2]. Beim verbrückten Komplex ist das magnetische Moment bei Raumtemperatur mit $\mu_{eff}^2(300\text{ K}) = 4,22$ [μ_B^2] ähnlich niedrig wie beim ebenfalls verbrückten $cp_3Np(SO_4)Np3$.

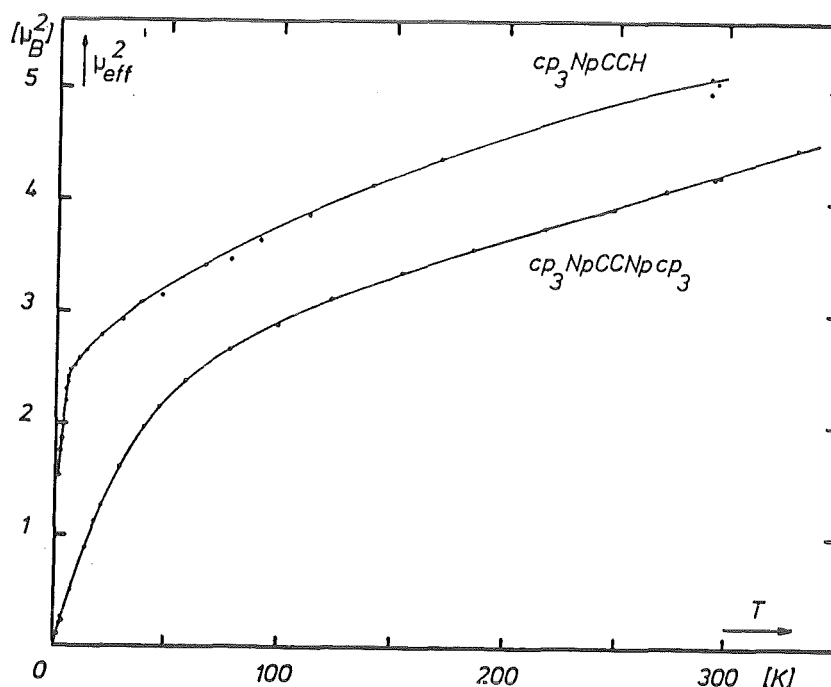


Abb. 42: $\mu_{\text{eff}}^2(T)$ -Kurven der cp_3Np -Acetylid-Komplexe

Unterhalb von 80°C fällt das magnetische Moment dagegen stark ab auf $\mu_{\text{eff}}^2(0\text{ K}) \approx 0[\mu_{\text{B}}^2]$. Im Gegensatz zur Sulfat-Gruppe ermöglicht die verbrückende $\mu-\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe wegen des verkürzten Np-Np-Abstandes bzw. der Möglichkeit der Elektronen-Spin-Wechselwirkung über seine beiden π -Wolken hinweg eine antiferromagnetische Kopplung.

In oxidischen Np-Verbindungen wurde kürzlich ein kritischer Np-Np-Abstand von 455pm gefunden, der eine Superaustausch-Wechselwirkung ermöglicht /89/.

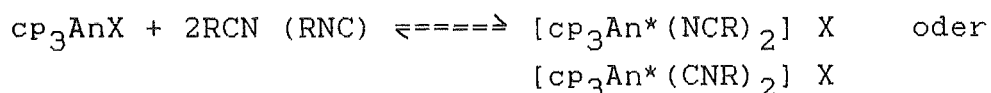
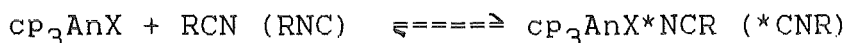
Eine lineare σ -Bindung $\text{cp}_3\text{Np}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Np}\text{cp}_3$ ergäbe einen Np-Np-Abstand von ca. 595pm (abgeschätzt mit den U-Bindungslängen der vorgenannten Röntgenstrukturanalysen). Bei einer beidseitig "side on"-Bindung des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Liganden (vgl. Abb. 41) ergäbe sich ein erheblich kürzerer Np-Np-Abstand von ca. 450pm.

Eine genaue Klärung, welche Art der Bindung in den verbrückten Komplexen vorliegt, könnte eine Röntgenstrukturanalyse erbringen. Angesichts der Nicht-Sublimierbarkeit und der Unlöslichkeit in allen untersuchten Lösungsmitteln war es bisher nicht möglich, Einkristalle eines der verbrückten An-Komplexe zu erzeugen.

4.4. Trigonal-bipyramidale Tris(cyclopentadienyl)-Np(IV)-
Komplexe

Darstellung, Stabilität, Eigenschaften

Einige cp_3AnX -Verbindungen als Lewis-Säuren bilden 1:1-Addukte mit Nitrilen bzw. Isonitrilen als Lewis-Basen. Bei anderen werden sogar zwei Basen addiert, dabei wird hier der große ionische Ligand aus dem Komplex verdrängt. Beide Reaktionen belegen wiederum die Tendenz der vierwertigen An-Zentralionen, ihren Elektronenmangel durch zusätzliche Koordination auszugleichen:



Bei den U-Verbindungen kann die Adduktbildung mit bloßem Auge verfolgt werden anhand des charakteristischen Farbumschlags von braun (tetraedrische Komplexe) nach hellgrün (bipyramidale Komplexe).

Die zunehmende sterische Wechselwirkung der Liganden (Anstieg der KZ 10 auf KZ 11) und deren thermische Bewegung wirken der Adduktbildung entgegen.

Mit abnehmendem Zentralatom-Radius (von Th zu Np), daneben auch der zunehmenden Raumbeanspruchung der Basen-Moleküle ($\text{CyNC} > \text{CH}_3\text{CN}$) werden die Addukte instabiler. Dies verdeutlicht Tab. 18.

Die entstehenden trigonal-bipyramidalen Komplexe können sowohl neutral ($[\text{cp}_3\text{AnX}^*\text{B}]$) als auch kationisch ($[\text{cp}_3\text{An}^*\text{B}_2]^+$) oder anionisch ($[\text{cp}_3\text{AnL}_2]^-$) sein.

(Nomenklatur der Verbindungen siehe Anhang III)

Tab. 18: Lewis-Basen-Addukte der cp_3AnX -Verbindungen

(+/- = als Feststoff stabil/instabil bei 300 K

d = Zersetzung

n = Anzahl der angelagerten Basen)

X(L)	B	n	An:	Th	U	Np
NCS	NCS^-	1		+	+	+
	$NCCH_3$	1		+	+	-
	$NCCH(CH_3)_2$	1		+	+	-
	$NCC(CH_3)_3$	1		+	+	-
	$CNCy$	1		+	+	+/-
$C\equiv CH$	NCS^-	1			+/-	-
	$NCCH_3$	1		+	+/(d)	-
	$CNCy$	1		+(d)	+(d)	(d)
F	$CNCy$	1			+/-	-
Cl	$NCCH_3$	1		-	-(+/90/)	-
	$CNCy$	1		+	+	-
Br	$NCCH_3$	2			-(+/91/)	-
	$CNCy$	1			+	
I	$NCCH_3$	2			+	+
	$NCC(CH_3)_3$	2			-	
	$CNCy$	2			+(d)	+(d)
BF_4	$NCCH_3$	2			+	
$AlCl_4$ $\approx ThCl_6$ $\approx UO_2Cl_4$	$NCCH_3$	2		+	+	+
	$NCC(CH_3)_3$	2			+	
	$CNCy$	2			+	+(d)
$B(Ph)_4$	$NCCH_3$	2			+	
	$CNCy$	2			+	

Im Gegensatz zu Th und U /92/ sind kaum neutrale Addukte für cp_3NpX -Verbindungen als Feststoff stabil.

Ein zusätzlicher gitterenergetischer Beitrag für Kation-Anion-Verbindungen begünstigt wohl deren Stabilität auch als Feststoff. Dies erfordert für die großen Addukt-Komplexionen ein großes Gegenion. Deswegen werden nur große Anionen X von den Basen verdrängt, z.B. aus cp_3AnI zu $[cp_3An^*B_2]I$. Die Abspaltung von Cl erfolgt normalerweise nicht, kann aber durch Zugabe von $AlCl_3$ ($ThCl_4$, ...) erzwungen werden, weil dabei die größeren Abgangsionen $[AlCl_4]^-$ ($[ThCl_6]^-$, ...) entstehen.

Umgekehrt lassen sich die $[cp_3An(NCS)_2]^-$ -Anionen nur mit großen Gegenkationen ($[R_4N]^+$, $[Ph_4As]^+$, ...), aber nicht mit den kleineren (K^+ , Na^+ , ...) als Feststoff stabilisieren /93/.

Im Thiocyanat-haltigen Anion ermöglichen die beiden NCS-Liganden eine Delokalisation der negativen Überschussladung, ohne dabei zu stark reduktiv zu wirken. Erst beim Erhitzen in THF-Lösung wird das Np(IV)-Ion reduziert.

Beim Versuch, auch einen isoelektronischen Komplex " $[Ph_4P][cp_3Np(C\equiv CR)_2]$ " zu erhalten durch Mischung von $NaC\equiv CH$, $[Ph_4P]Cl$ und $cp_3NpC\equiv CH$ in THF, ergab sich sofort eine intensiv rote Lösung. Diese zersetzte sich innerhalb kurzer Zeit unter Bildung eines unlöslichen braunen Niederschlages (evtl. $cp_3NpC\equiv CNp_3$, kat. Wirkung des CCH^- vgl. Kap.4.3.4). Bei Verwendung von $NaC\equiv CPh$ anstelle von $NaC\equiv CH$ erfolgt Reduktion; die rote Farbe schlägt schnell nach oliv um, der charakteristischen Farbe von $cp_3Np(III)$ in THF-Lösung.

Die Komplexe $[Kation][cp_3An(NCS)_2]$ lassen sich in THF herstellen und daraus fest isolieren. In benzolischer Lösung erfolgt Zersetzung in die Komplexbestandteile (Rückreaktion).

Alle anderen Addukte sind überhaupt nur im jeweils basengleichen Lösungsmittel stabil. Ansonsten werden sie in die Bestandteile cp_3AnX und B zerlegt (in THF- oder in benzolischer Lösung). Die tetraedrisch aufgebauten Komplexe er-

lauben noch einen Angriff von Lösungsmittel-Molekülen (an elfter Koordinationsstelle, ≈Addukt-Bildung). In den Addukten (KZ 11) sind dagegen die Zentralatome vollständig abgeschirmt, so daß deren Löslichkeiten allgemein um eine bis zwei Größenordnungen tiefer liegen als die der zugehörigen cp_3AnX -Verbindungen. In übersättigter Lösung fällt daher immer zuerst das Addukt aus, selbst wenn dieses als Feststoff bei Raumtemperatur nicht stabil ist (z.B. cp_3UF^*CNCy , $cp_3UC_2H^*NCCH_3$).

Daneben begründet die gute Abschirmung des Np-Zentralions in $[Et_4N][cp_3Np(NCS)_2]$ und $[cp_3Np^*(NCCH_3)_2][AlCl_4]$ auch deren erstaunlich hohe Stabilität an der Luft.

Aufbau der Komplexe

Im Laufe dieser Arbeit sind Röntgenstrukturanalysen von anionischen, neutralen und kationischen, trigonal-bipyramidalen U-Komplexen bekannt geworden /90,93,94/. In allen Fällen sind die mittleren U-C(cp)-Abstände mit 274pm sehr ähnlich denen der pseudo-tetraedrischen cp_3UX -Komplexe. Die axialen Substituenten liegen nicht genau auf der Molekül-Hauptachse, sondern sind etwas in Richtung eines cp-Ringes gebogen.

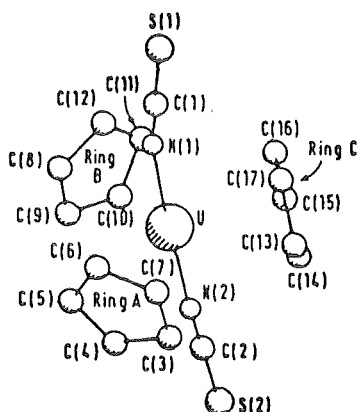


Abb. 43: Komplexstruktur des $[cp_3U(NCS)_2]^-$ /94/

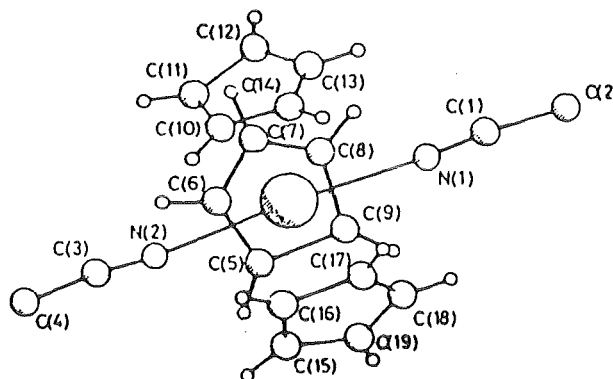


Abb. 44: Komplexstruktur des $[cp_3U^*(NCCH_3)_2]^+$ /90/

IR-SpektrenTab. 19: IR-Banden von bipyramidalen $\text{cp}_3\text{Np}\{\text{U}\}$ (IV)-Komplexen in $[\text{cm}^{-1}]$

Vergleich	U	Np	Zuordnung
CH_3CN	$[\text{cp}_3\text{An}^*(\text{NCCH}_3)_2]^+$		
	3112, 3090, 3086	-, 3090, 3085w	$\nu_{\text{CH}}(\text{cp})$
3007	2920m	2925m	$\nu_{\text{CHas}}(\text{CH}_3)$
2949	2850m	2855	$\nu_{\text{CHs}}(\text{CH}_3)$
2295	2301m	2308m	Komb. bande/98/
2255	sh, 2268s	2281m, 2271s	$\nu(\text{CN})$
	1442m	1443m	$\nu_{\text{CC}}(\text{cp})$
1378	1403w	1405m	$\delta_{\text{CH}}(\text{CH}_3)$
	1070w	1065wsh	$\delta_{\text{CC}}(\text{cp})$
	1035sh, 1015s	1036sh, 1014s	$\delta_{\text{CH}''}(\text{cp})$
918	935vw	935vw	$\nu_{\text{CC}}(\text{CH}_3\text{CN})$
	805vs	814vs	$\delta_{\text{CH}_1}(\text{cp})$
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$	$[\text{cp}_3\text{An}^*(\text{CNCy})_2]^+$		
	3088w, 3060sh	3099m, 3069sh	$\nu_{\text{CH}}(\text{cp})$
	2933vs, 2855s	2937vs, 2858s	$\nu_{\text{CH}}(\text{Cy})$
2137	2191vs	2195vs	$\nu(\text{NC})$
	1448m	1451m	$\nu_{\text{CC}}(\text{cp})$
	-	-	$\delta_{\text{CC}}(\text{cp})$
	1017sh, 1010s	1016sh, 1010	$\delta_{\text{CH}''}(\text{cp})$
	801vs, 794sh	805vs, 795sh	$\delta_{\text{CH}_1}(\text{cp})$
$\text{cp}_3\text{U}\{\text{Np}\}\text{NCS}$	$[\text{cp}_3\text{AnNCS}^*\text{CNCy}]$		
	2183w	2183w	$\nu(\text{NC})(\text{CyNC})$
2027{30}vs	2044m	2053s	$\nu(\text{CN})(\text{CH}_3\text{CN})$
	$[\text{cp}_3\text{An}(\text{NCS})_2]^-$		
	2042s	2058s	$\nu(\text{CN})$
482w, 476vw	480vw	478vw	$\delta(\text{NCS})$

In Tab. 19 sind die wichtigsten IR-Absorptionen der bipyramidalen $\text{cp}_3\text{An(IV)}$ -Komplexe des U und Np aufgelistet. In der vorderen Spalte werden Vergleichssubstanzen mit angeführt.

Die Aufspaltungen der cp-typischen Absorptionen in allen Diaddukten deuten an, daß die Ringe im Gegensatz zu den cp_3AnL -Komplexen unterschiedlich gebunden sind. Sie fallen bei Np etwas deutlicher aus, so daß man auf eine erhöhte intramolekulare sterische Hinderung im Vergleich zu den U-Komplexen schließen kann.

Np(IV) ist infolge seines gegenüber U(IV) kleineren Ionenradius die stärkere Lewis-Säure. Die addierten Basen werden deswegen an Np fester gebunden. Infolge des Elektronenabzugs aus der $\text{C}\equiv\text{N}\{\text{N}=\text{C}\}$ -Bindung, über Hyperkonjugation auch aus der C-C- und den C-H-Bindungen des Acetonitrils, erscheinen die $\text{C}\equiv\text{N}\{\text{N}=\text{C}\}$ -Streck-Banden der Basen bei höherer und die C-C-, C-H-Banden bei niedrigerer Energie verglichen mit den freien Basen. Diese Verschiebungen fallen wiederum bei Np deutlicher aus.

Die Erhöhung der $\text{C}\equiv\text{N}\{\text{N}=\text{C}\}$ -Bande gegenüber der freien Base fällt beim Isonitril stärker aus als bei Acetonitril (für Np: $\nu_{\text{NC}}(\text{CyNC})+58$, $\nu_{\text{CN}}(\text{CH}_3\text{CN})+17[\text{cm}^{-1}]$) in deren Diaddukten. Die Isonitril-Base wird also bedeutend fester koordinativ gebunden.

In den neutralen Addukten [$\text{cp}_3\text{AnNCS}^*\text{CNCy}$] wird infolge der σ -Donor-Eigenschaft der angelagerten Base die Elektronendichte am Zentralatom wesentlich erhöht. Dadurch werden andererseits die Bindungen zu den NCS^- -Liganden geschwächt. Die Energie der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung, welche bei den cp_3AnNCS -Verbindungen erniedrigt war (vgl. Kap.4.3.1), erhöht sich wieder, und zwar beim Np-Komplex so stark, daß dabei der Wert des freien NCS^- -Anions erreicht wird.

In den anionischen Komplexen [$\text{cp}_3\text{An}(\text{NCS})_2$] $^-$ findet man ähnliche Werte für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streck-Schwingung, wie eben bei den neutralen CyNC -Addukten. Die Elektronendonoreigenschaft des "weichen" Isonitrils erreicht offensichtlich die des "harten" Thiocyanat-Anions.

FIR-Spektren

In Abb. 45 sind die acht möglichen Gerüst-Schwingungen trigonal-bipyramidaler Komplexe dargestellt. Die symmetrischen Schwingungen sind nur Raman-aktiv /95/. Bei unsymmetrischer axialer Besetzung (cp_3AnL^*B) werden sie IR-aktiv, und die Entartungen werden teilweise aufgehoben.

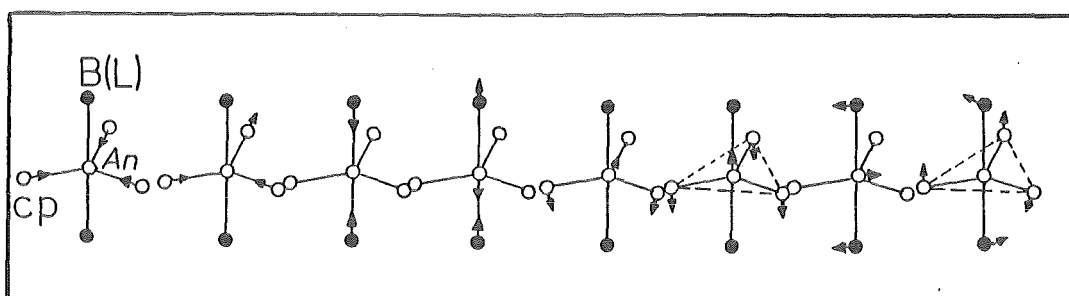


Abb. 45: Normal-Schwingungen eines trigonal-bipyridalen $cp_3AnB\{L\}_2$ -Komplexes in D_{3h} -Symmetrie

Bei der Analyse der experimentellen Spektren werden folgende Gesichtspunkte berücksichtigt:

- a) $\nu_s(An_{cp})$ ist IR-inaktiv
- b) $\nu_{as}(An_{cp})$ sollte wegen der damit verbundenen starken Änderung des Dipolmoments eine Bande mit hoher Intensität geben
- c) $\nu_s(AnB\{L\})$ ist bei gleichem B oder L IR-inaktiv; bei ungleicher axialer Besetzung ergeben sich zwei verschiedene Streck-Schwingungen
- d) $\nu_{as}(AnB\{L\})$ sollte wie bei b) eine intensive Bande liefern; bei unsymmetrischer Substitution zwei Banden
- e) $\delta(cp)_{||}$, die cp-Kipp-Bewegung in der horizontalen Hauptebene ist kaum möglich, wegen der hohen sterischen Hinderung, d.h. sie sollte eine hohe Energie haben; von den weiteren Liganden (B,L) wird sie nicht beeinflusst
- f) $\delta(cp)_{\perp}$, die cp-Kipp-Schwingung aus der Hauptebene heraus wird hauptsächlich beeinflusst vom Raumbedarf der weiteren Liganden in erster Koordinationssphäre um das Zentralatom

- g) $\delta(B)$ ($\delta(L)$) hängt ab vom Raumbedarf und der Masse von B oder L
- h) $\delta(cpAnB)$ ($\delta(cpAnL)$) ändert bei sterisch anspruchsvollen Komplexen das Dipolmoment nicht, sollte IR-inaktiv sein.

In Abb. 46 und Tab. 20 sind zunächst wieder homologe U- und Np-Komplexe verglichen. Die gestrichelt markierten Banden sind die $\delta_d(LML)$ -Schwingungen der tetraedrischen Gegenionen ReO_4^- und $AlCl_4^-$.

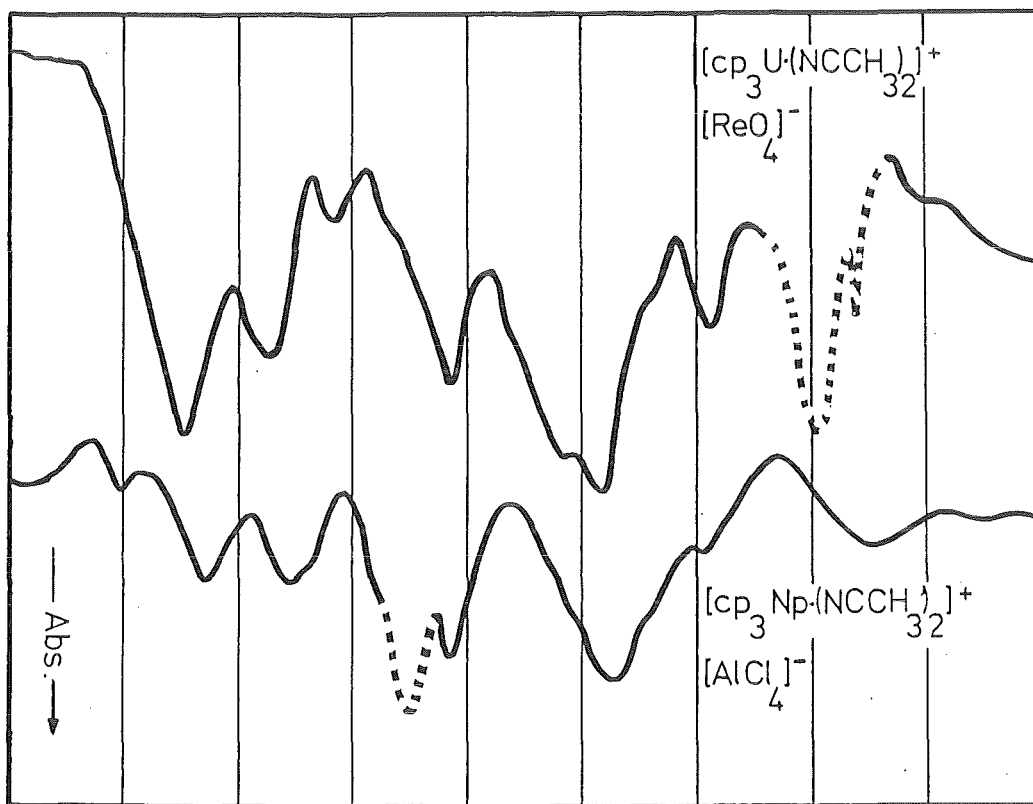


Abb. 46: 80 160 240 320 cm^{-1}
 FIR-Spektren von $[cp_3U(NCCH_3)_2]^+$ und $[cp_3Np(NCCH_3)_2]^+$

Die Lage der An-cp-Streck-Schwingung ist sowohl für U als auch für Np, die jeweils höchste für deren cp-Verbindungen. Dies ist zunächst erstaunlich, angesichts der gegenüber C_{3V} -Komplexen von 10 auf 11 erhöhten Koordinationszahl. Die nach Verdrängung des Anions verbleibende positive Überschussladung am Zentralion ermöglicht die deutlich kovalentere Bindung der cp-Ringe, was sich auch schon in

den starken Änderungen der cp-Ligand-typischen IR-Absorptionen zeigte.

Tab. 20: FIR-Bandenzuordnung für $[\text{cp}_3\text{An}^*(\text{NCCH}_3)_2]^+$ -Komplexe

U	Np	Zuordnung
99 s	79 vw, 107 w	$\delta(\text{B})$
133 m	138 w	$\delta(\text{cp})_{\parallel}$
153 vw		$\delta(\text{cpAnB})$
194 m	192 m	$\nu_{\text{as}}(\text{AnB})$
235 sh, 246 s	250 s, br	$\nu_{\text{s}}(\text{Ancp}), \nu_{\text{as}}(\text{Ancp})$
284 w	283 w	$\delta(\text{cp})_{\perp}$

Es zeigen sich auch gewisse Unterschiede in den Spektren. Die doppelt entartete $\delta(\text{B})$ -Schwingung wird beim Übergang vom U- zum Np-Komplex aufgespalten. Alle Banden, insbesondere die δ -Schwingungen, erscheinen bei höherer Energie. Man findet neben der asymmetrischen auch die symmetrische (IR-inaktive) An-cp-Streck-Schwingung. Diese Feststellungen zeigen, daß die Komplexe nicht ideal axial-symmetrisch aufgebaut sind, was bereits die Röntgenstrukturanalyse der U-Homologen gezeigt hatte. Daneben kann man, wie schon bei der Auswertung der IR-Spektren, schließen, daß die gegenseitige sterische Hinderung der Liganden beim Übergang $\text{U} \rightarrow \text{Np}$ zunimmt. Dieser Effekt zeigte sich auch bei den tetraedrischen Komplexen, infolge der bei abnehmendem Zentralatomradius stärkeren Kontraktion der Ligandensphäre.

In Abb. 47 können die Komplex-Gerüst-Schwingungen der kationischen, neutralen und anionischen, trigonal-bipyramidalen $\text{cp}_3\text{Np}(\text{IV})$ -Komplexe verglichen werden.

Das kationische Diaddukt mit Acetonitril (A) hat die geringste Elektronendichte am Zentral-Ion, weil CH_3CN nur schwache σ -Donor-Eigenschaften besitzt. Deswegen können hier die cp-Ringe am festesten gebunden werden; die An-cp-

Streck-Schwingung hat die höchste Energie. Die ausgepräg-

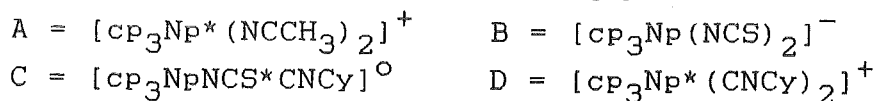
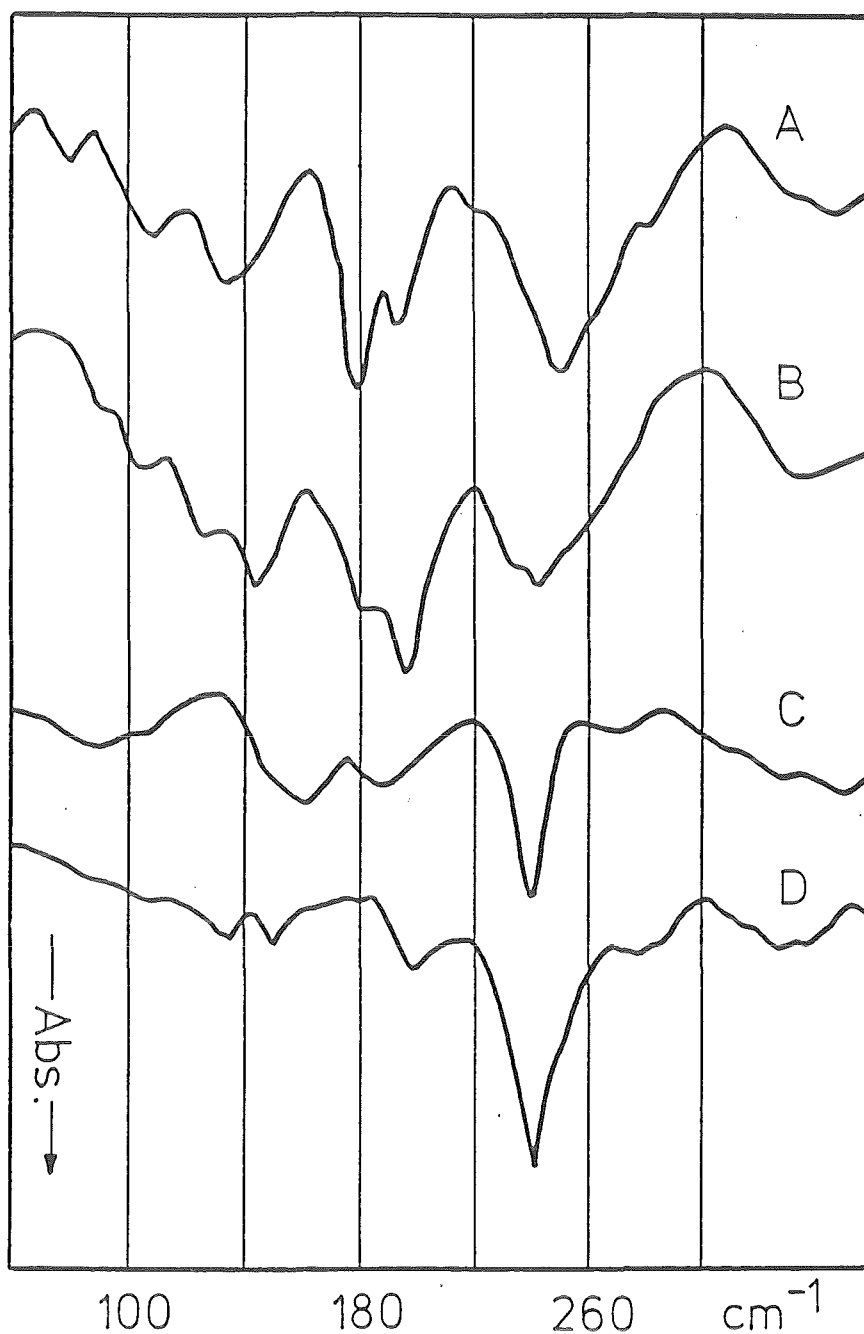


Abb. 47: FIR-Spektren von kationischen, neutralen und anionischen bipyramidalen $\text{cp}_3\text{Np}(\text{IV})$ -Komplexen

tere Elektronendonator-Eigenschaft des Cyclohexylisonitrils in dessen kationischem (D) und neutralem Addukt (C) bewirkt eine Absenkung dieser Streck-Schwingung auf einen

Wert, der vergleichbar mit dem des anionischen Komplexes (B) ist. Die Aufhebung der Entartung der Kipp-Schwingungen und Aktivierung der Raman-aktiven $\nu_g(\text{AnL})$ - und $\nu_g(\text{Ancp})$ -Schwingungen ($181, 233\text{cm}^{-1}$) deuten an, daß auch der anionische Komplex (B) nicht ideal axial aufgebaut ist.

In (C) sind die axialen Positionen verschieden besetzt. Man findet daher zwei Streck-Schwingungen ($\nu(\text{An-NCS})$ bei $190, \nu(\text{An-CNCy})$ bei 163cm^{-1}).

Die Einbindung ausladender Liganden (CyNC) in axialer Position bewirkt (in (D), z.T. in (C)), daß alle Schwingungsbanden mit axialer Komponente an Intensität verlieren, da sich hierbei das molekulare Dipolmoment zunehmend weniger ändert. So erscheint die An-cp-Streck-Schwingung, als einzige Bewegung mit deutlich äquatorialer Komponente, mit vergleichsweise sehr hoher Intensität.

Optische Spektren

Die Addukt-Bildung zeigt sich besonders deutlich in den optischen Spektren der cp_3AnNCS -Verbindungen in Lösung (An = U, Np, Pu /93/). Die Abb. 48 zeigt Spektren von cp_3NpNCS in verschiedenen Lösungsmitteln.

Mit der Addukt-Bildung, der damit einhergehenden Strukturänderung tetraedrisch zu bipyramidal, verschwindet die charakteristische Bande der tetraedrischen Komplexe mit KZ 10 bei 1060 nm . Neue, intensive Banden erscheinen bei $1175\text{--}1196$ und $1087\text{--}1092[\text{nm}]$. Die Komplexe $[\text{Et}_4\text{N}][\text{cp}_3\text{Np}(\text{NCS})_2]$ und $\text{cp}_3\text{NpNCS} \cdot \text{CNCy}$, welche auch als Feststoff existieren, liegen auch in Lösung als Komplex vor.

In den Nitril-Lösungen zeigt cp_3NpNCS sowohl tetraedertypische als auch bipyramidal-typische Banden. Im Gegensatz zu den Spektren der U-Homologen (vollständig bipyramidal-typisches Spektrum) sind neutrale 1:1-Nitril-Addukte des cp_3NpNCS selbst in Nitril-Lösung nur teilweise stabil. Die Nitrile CH_3CN und $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ haben mit dem resultierenden Addukt-Komplex die dreizählige Hauptachse gemeinsam. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ hat diese nicht, und so wird die zweite Addukt-

typische Bande aufgespalten (1175 \rightarrow 1177, 1191[nm]).

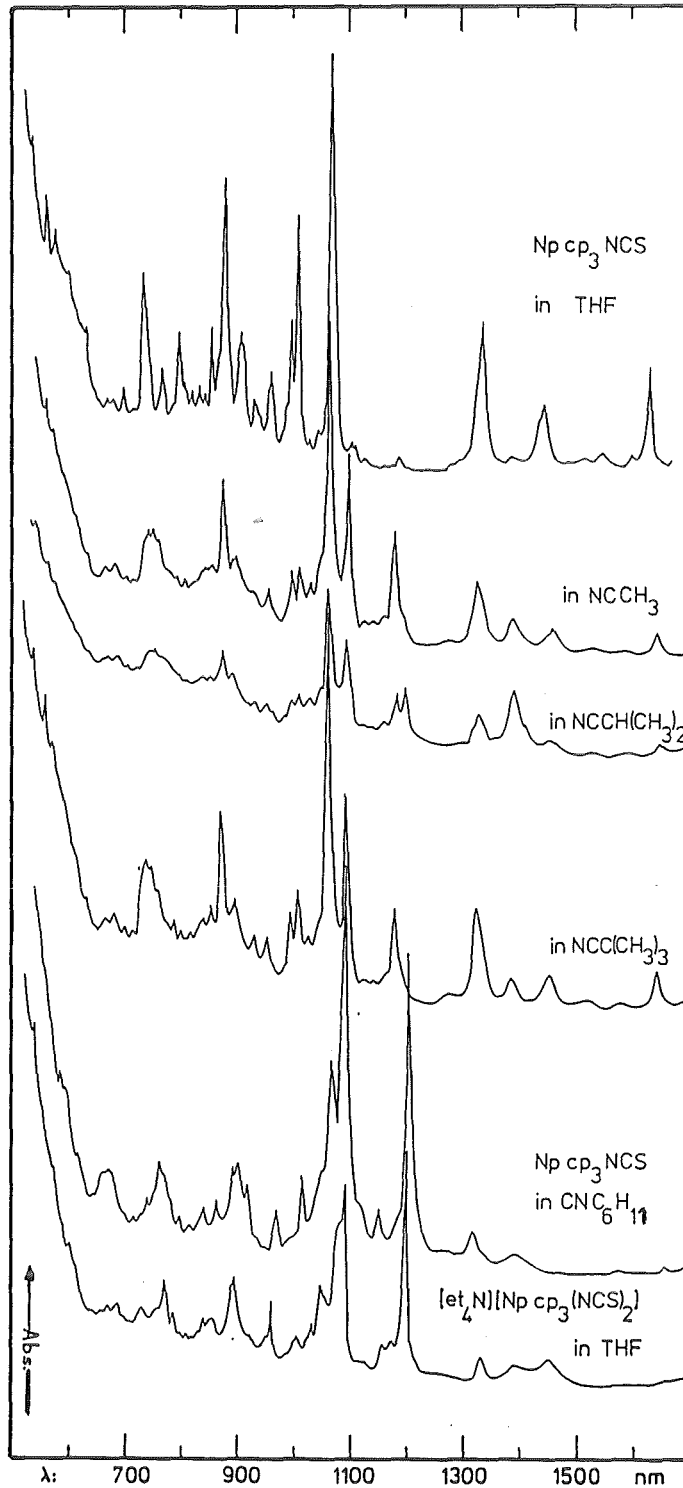


Abb. 48: Optische Spektren von cp_3NpNCS in verschiedenen Lösungsmitteln

Von den anderen untersuchten Tris(cyclopentadienyl)-Np-Verbindungen geben cp_3NpI und $\text{cp}_3\text{Np}(\text{AlCl}_4)$ analog den homologen U-Verbindungen in Acetonitril ein 1:2-Addukt (Abb. 49) mit den intensiven neuen Banden bei 1164 und 1103 nm. Im Gegensatz zu den homologen U-Verbindungen zeigen sowohl cp_3NpCl als auch cp_3NpF in Cyclohexyl-Isonitril-Lösung im optischen Spektrum keine Anzeichen einer Addukt-Bildung. Die Diaddukt-Lösung des cp_3NpI in CyNC zersetzt sich während der Messung.

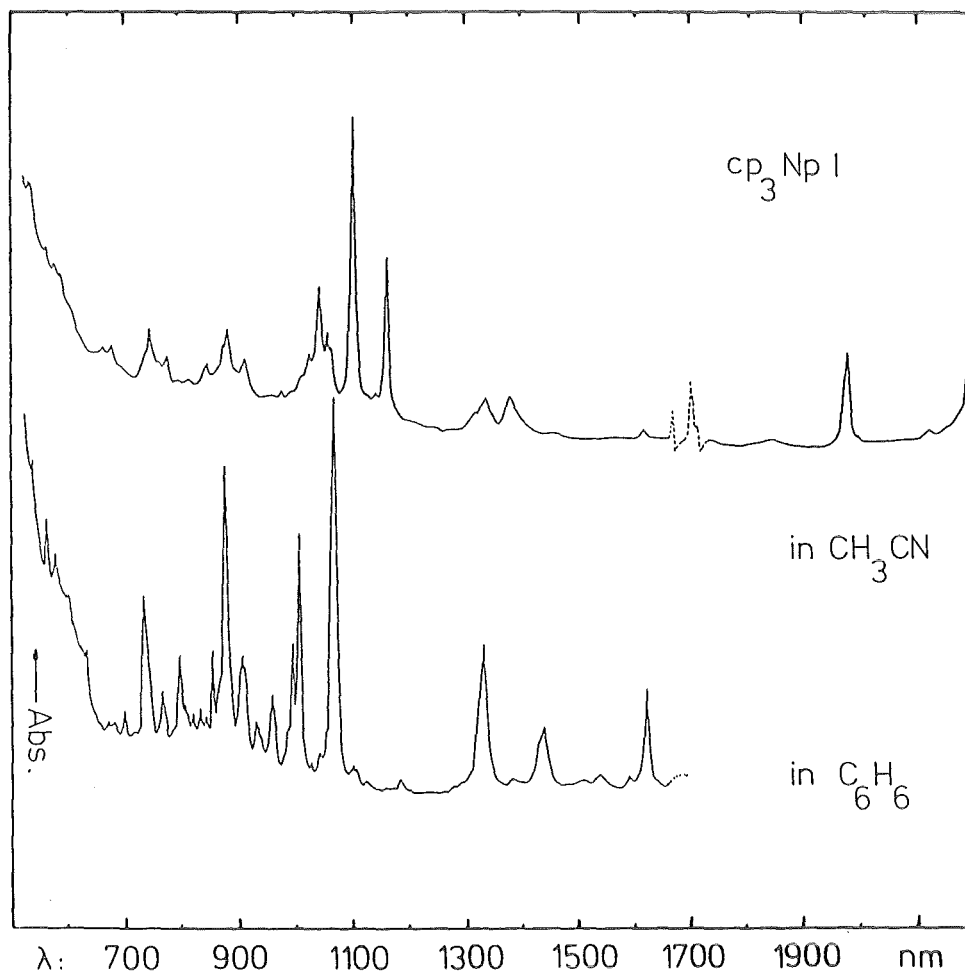


Abb. 49: Optisches Spektrum von cp_3NpI in Acetonitril und Benzol

Magnetische Suszeptibilität

Vom einem kationischen und anionischen trigonal-bipyramidalen $\text{cp}_3\text{Np}(\text{IV})$ -Komplex wurde die magnetische Suszeptibi-

lität bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 50 aufgetragen. Zum Vergleich ist auch die Kurve des cp_3NpNCS angegeben.

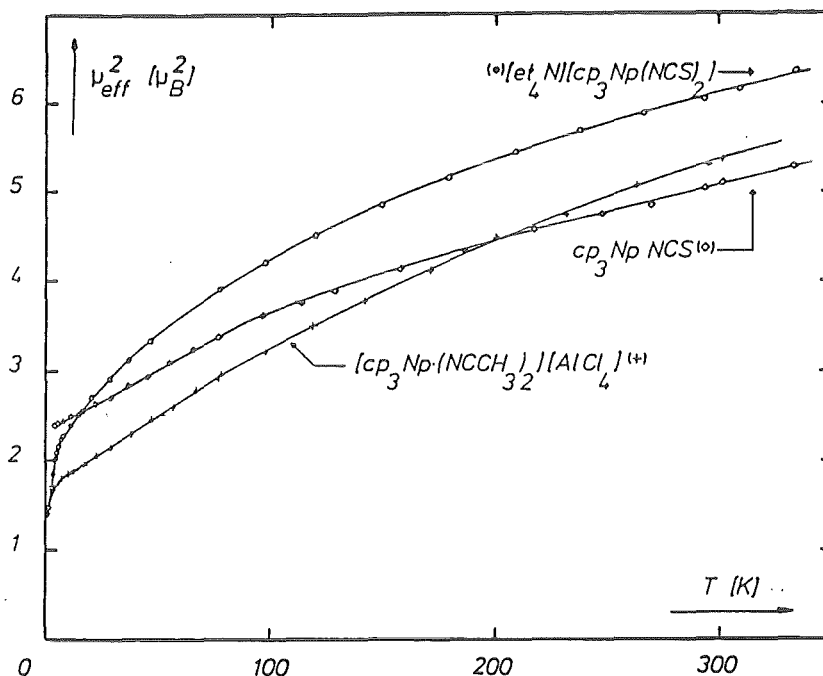


Abb. 50: $\mu_{\text{eff}}^2(T)$ -Kurven von $[cp_3Np^*(NCCH_3)_2]^+$ und $[cp_3Np(NCS)_2]^-$

Bei 0 K wird wie bei cp_3Nppyr und cp_4Np ein Moment von ca. $1,5[\mu_B^2]$ erreicht.

Bei Raumtemperatur ergibt $[cp_3Np(NCS)_2]^-$ ein höheres Moment als seine Stammverbindung cp_3NpNCS . Die Einbindung zweier ionischer NCS^- -Liganden in den Komplex erhöht das magnetische Moment in Richtung auf das des freien Np^{4+} . Für den kubischen Komplex $[Np(NCS)_8]^{4-}$ mit ausschließlich Thiocyanat-Liganden wurde bei Raumtemperatur ein Moment von $8[\mu_B^2]$ gefunden /60/.

Die axialen, neutralen Acetonitril-Basen können die positive Überschuldung am Zentralion nicht vollständig ausgleichen, so daß der im gesamten kovalentere, kationische Addukt-Komplex bei Raumtemperatur ein gegenüber dem isostrukturellen anionischen Komplex stark erniedrigtes magnetisches Moment aufweist.

4.5. Tris(cyclopentadienyl)-Neptunium, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Np(III)}$

Darstellung und Eigenschaften

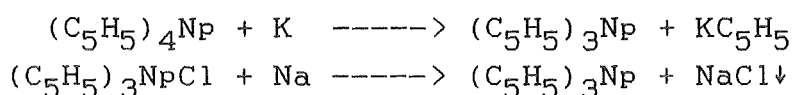
Die $\text{cp}_3\text{An(III)}$ -Verbindungen von Th bis Cf sind bekannt /77,100,101/.

Für die Synthese der Trans-Plutonium-Verbindungen empfiehlt sich die lösungsmittelfreie, daher weniger feuer/explosionsgefährliche Umsetzung der An-Trichloride mit einer Berylliumcyclopentadienid-Schmelze (65°C) und fraktionierte Sublimation des gewünschten Produkts /102/:

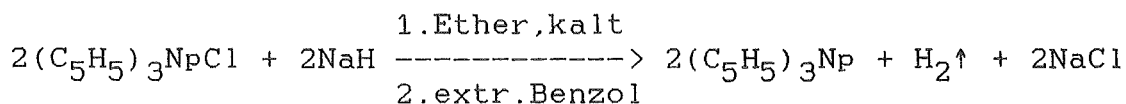


Die Tris(cyclopentadienyl)-Verbindungen der ersteren An lassen sich nicht sublimieren. Daher wählt man andere Darstellungsmethoden.

Wie (violett) cp_3Th und cp_3U läßt sich durch Reduktion von cp_4Np oder cp_3NpCl mit metallischem Kalium oder Natrium in Benzol olivbraunes cp_3Np herstellen /103/:



In einer vergleichsweise schnelleren Reaktion kann cp_3NpCl auch mit Natriumhydrid reduziert werden:



Bei anschließender Benzol-Extraktion erhält man direkt Addukt-freies cp_3Np .

Bis 200°C ist es thermisch stabil.

Wie alle $\text{cp}_3\text{An(III)}$ -Verbindungen ist es extrem luftempfindlich. Es wird sehr leicht hydrolysiert bzw. oxidiert, z.B. definiert zu $\text{cp}_3\text{Np(IV)I}$:



Aufbau der Komplexe

Mangels geeigneter Einkristalle konnten von cp_3An -Verbindungen bisher keine Röntgenstrukturanalysen erstellt werden. Die chemisch-physikalisch ähnlichen cp_3Ln -Verbindungen haben raumvernetzte Kristallstrukturen mit sowohl penta-hapto-, als auch mono- oder di-hapto-verbrückenden cp -Ring(en) (Abb. 51, 52).

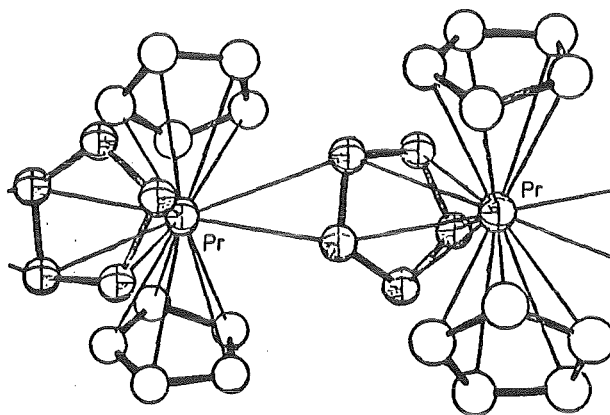


Abb. 51: Komplexstruktur des cp_3Pr /104/

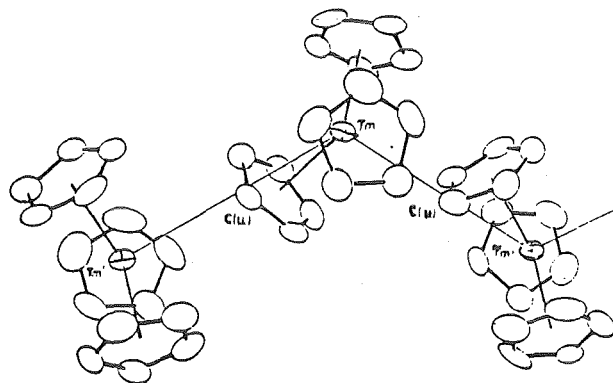


Abb. 52: Komplexstruktur des cp_3Tm /105/

Röntgenpulverdiagramme und Massenspektren der höheren cp_3An -Verbindungen ($Pu \rightarrow Cf$ /100,101/) sind ähnlich denjenigen der ersteren Lanthaniden. Genau wie diese sind die Komplexe sublimierbar.

Die Nicht-Sublimierbarkeit bzw. thermische Instabilität der Tris(cyclopentadienyle) des Th, U und Np lassen für

Eine vollständige Absättigung der großen dreiwertigen Zentralionen durch drei cp-Ringe allein (KZ 9) ist nicht möglich, vielmehr sind offensichtlich die intermolekularen und intramolekularen Kräfte zwischen den Zentralatomen und dem cp-Liganden-System vergleichbar.

FIR-Spektren

In Abb. 53 sind beispielhaft je ein Spektrum von cp_3Th , cp_3U und cp_3Np aufgeführt. Je nach Herstellungsbedingung können die Spektren verschieden ausfallen. Sie ähneln in ihrem generellen Erscheinungsbild denen der cp_3AnL -Ver-

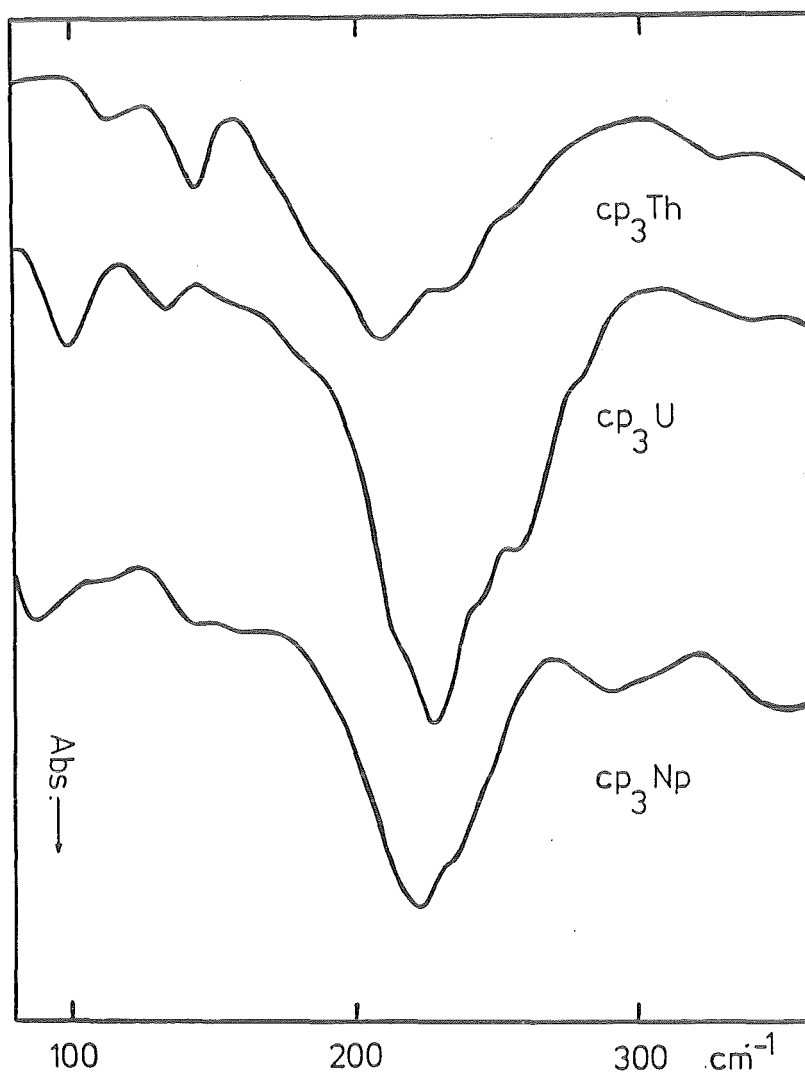


Abb. 53: FIR-Spektren von cp_3An -Verbindungen

bindungen, insbesondere denen der $\text{cp}_3\text{An(III)*B}$ -Komplexe (vgl. Kap.4.6), mit zwei An-cp-Kipp-Schwingungsbanden im Bereich $80\text{--}160\text{ cm}^{-1}$. Die Energien der An-cp-Streck-Schwingungen ($205\text{--}225\text{ cm}^{-1}$) sind gegenüber den Verbindungen mit vierwertigem Zentralion abgesenkt infolge weniger kovalenter cp-Bindung bzw. den zu erwartenden höheren Ring-Metall-Abständen.

4.6. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Np*B}$, quasitetraedrische 1:1-Basenaddukte

Darstellung und Eigenschaften

cp_3Ln - und cp_3An -Verbindungen als Lewis-Säuren bilden stabile 1:1-Addukte mit einer Vielzahl von Basen, z.B. THF, NH_3 , ph_3P , CyNC , $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4$, ... (Nomenklatur der Verbindungen siehe Anhang). Hier kommt wiederum der Zwang zum Ausdruck, die großen Lewis-sauren Zentralatome mit mehr, als nur drei cp-Liganden abzusättigen (KZ 9 ist unzureichend). Bei der Addukt-Bildung tritt in allen Fällen Farbvertiefung ein /104,105/.

Neben diesen Addukten gibt cp_3Np auch mit Diethylether ein Addukt $\text{cp}_3\text{Np*O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches für die anderen Verbindungen bisher nicht bekannt ist. Es wird erhalten, wenn man nach der vorgenannten Reduktion mit NaH mit Diethylether anstelle von Benzol extrahiert. Das dunkelgrüne Addukt ist labil und verliert bei Raumtemperatur langsam den angelagerten Ether. Trotzdem zeigt die Bindung dieser schwachen Base die hohe Affinität des Np zu Sauerstoff. Die Labilität der Np-Ether-Bindung bringt auch entscheidende Vorteile. So eignet sich das Ether-Addukt als ideale Ausgangsverbindung zur Darstellung aller anderen Basen-Addukte. Stärkere Basen verdrängen den Ether in momentaner Reaktion.

Die THF-Addukte des cp_3U und cp_3Np erweisen sich im Gegensatz zu denen der höheren An- und Ln-Verbindungen als so stabil, daß sie selbst im Hochvakuum und unter Erhitzen nicht mehr in ihre Bestandteile zerlegt werden können.

Struktur der Komplexe

Einige Röntgenstrukturanalysen von 1:1-Basenaddukten sind bekannt. Exemplarisch zeigt die Abb. 54 den Aufbau des $\text{cp}_3\text{U}^*\text{THF}$. Allen 1:1-Addukt-Komplexen gemeinsam ist der pseudo-tetraedrische Aufbau mit drei penta-hapto-gebundenen cp-Ringen und dem Basen-Molekül an zehnter Koordinationsstelle.

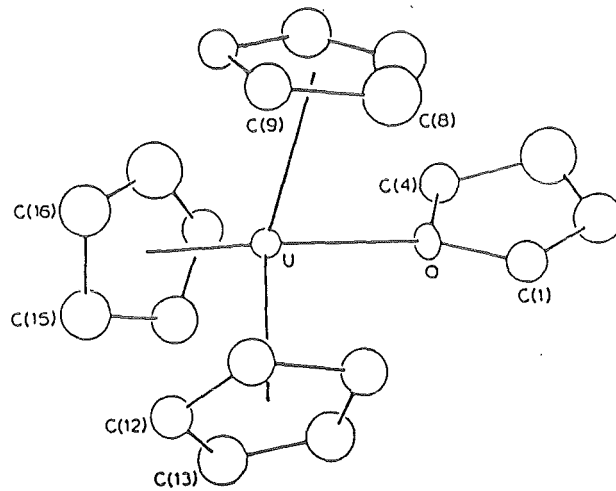


Abb. 54: Komplexstruktur des $\text{cp}_3\text{U}^*\text{THF}$ /106/

IR-Spektren

Für alle 1:1-Addukte des cp_3Np , wie auch für cp_3Np selbst, findet man wieder die An-cp-typischen Banden [in cm^{-1}]: ν_{CH} bei 3090-3095, ν_{CC} bei 1440-1442, δ_{CC} bei 1065, δ_{CH_2} bei 1010-1012, δ_{CH_1} bei 770-780. Daneben erscheint ein für cp_3Np typisches Banden-Quartett bei 665, 615, 590 und 530. Die Banden-Verschiebung gegenüber dem rein ionischen Kcp ist geringer als bei den cp_3NpL -Komplexen mit Np(IV)-Zentralion. Allgemein kann aus den Banden-Verschiebungen gefolgert werden, daß die Kovalenz in der Reihe An(IV)-cp, An(III)-cp, Ln(III)-cp zu Kcp abnimmt.

Daneben erkennt man die Absorptionen der addierten Basen. Die deutliche Verschiebung der $\text{N}\equiv\text{C}$ -Streck-Schwingung in den Isonitril-Addukten gegenüber der freien Base (Abb. 55)

konnte erklärt werden /107/. Das Isonitril wirkt als σ -Donor. In den ersteren cp_3An -Verbindungen ist die Verschiebung zunächst weniger ausgeprägt, so daß eine merkliche π -Rückbindung angenommen werden kann. Damit muß die An-CNCy-Bindung deutlich kovalent sein.

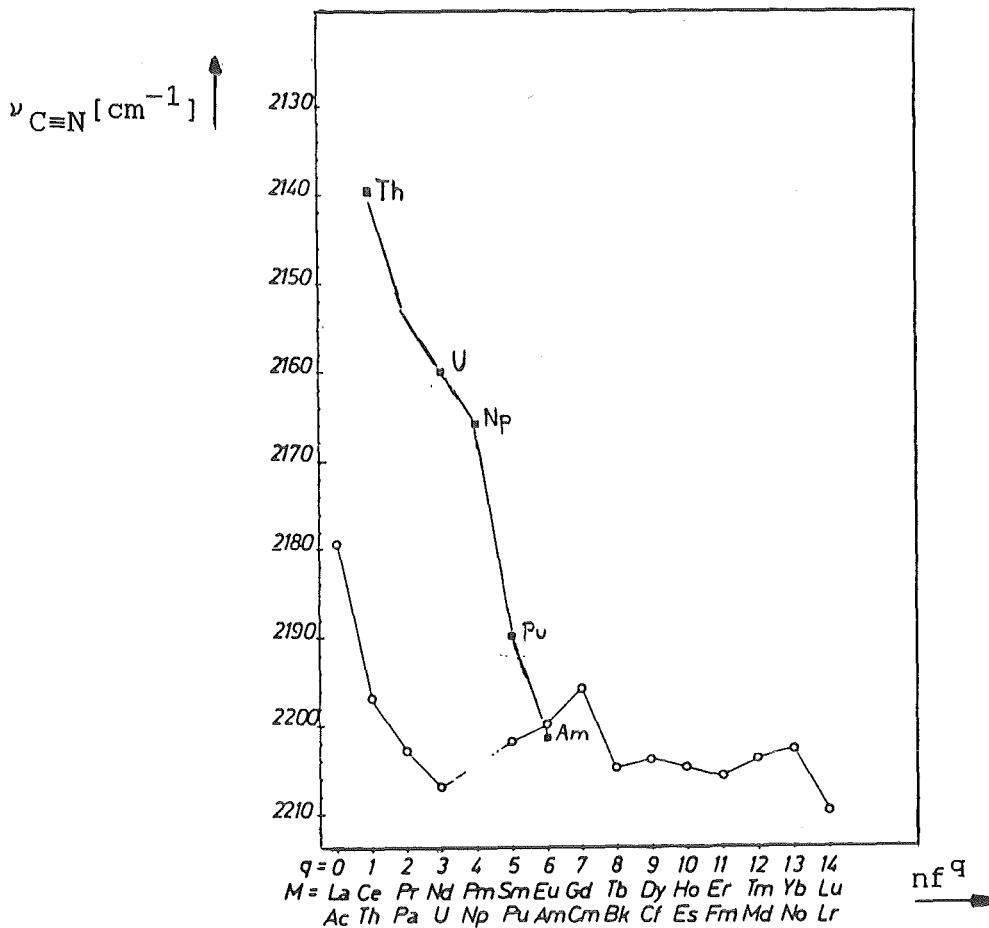


Abb. 55: $N\equiv C$ -Valenz-Schwingungen der Ln- und An-
 $cp_3M(III) \cdot CNC_6H_{11}$ -Verbindungen /107/

FIR-Spektren

Abb. 56 zeigt die FIR-Spektren der thermisch sehr stabilen THF-Addukte des cp_3U und cp_3Np . Aufgrund der ähnlichen Spektren sollten die Addukte gleichartig aufgebaut sein. Die Kipp-Schwingungsbanden sind nur unscharf vorhanden. Das Maximum der breiten cp -Streck-Schwingungsbanden liegt in beiden Fällen an der gleichen Stelle (220 cm^{-1}). Darunter muß die noch fehlende An-B-Streck-Schwingung liegen,

d.h. die cp-Liganden und das addierte THF-Molekül müssen ähnlich fest gebunden sein.

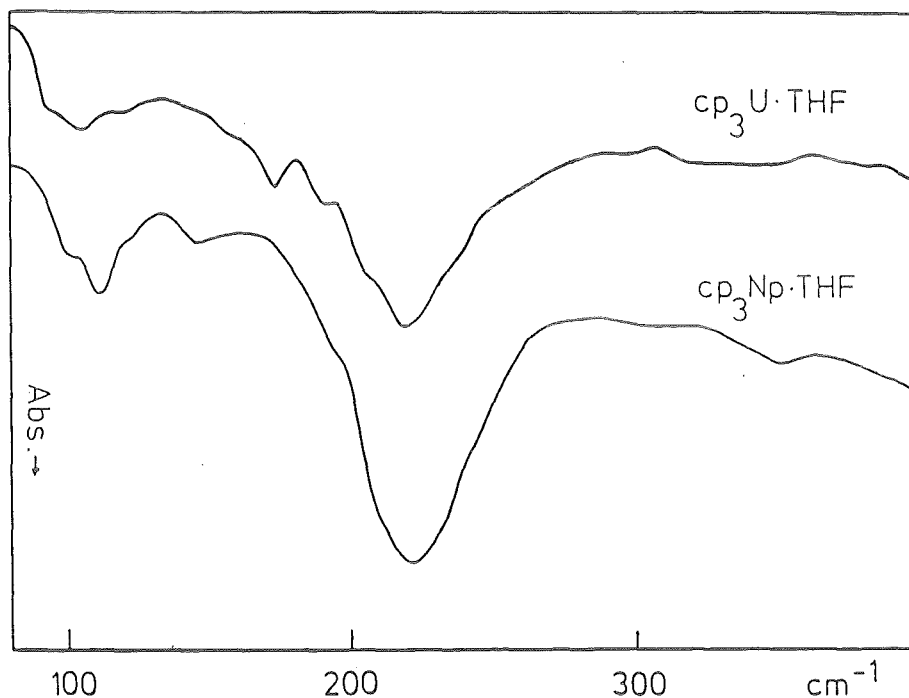


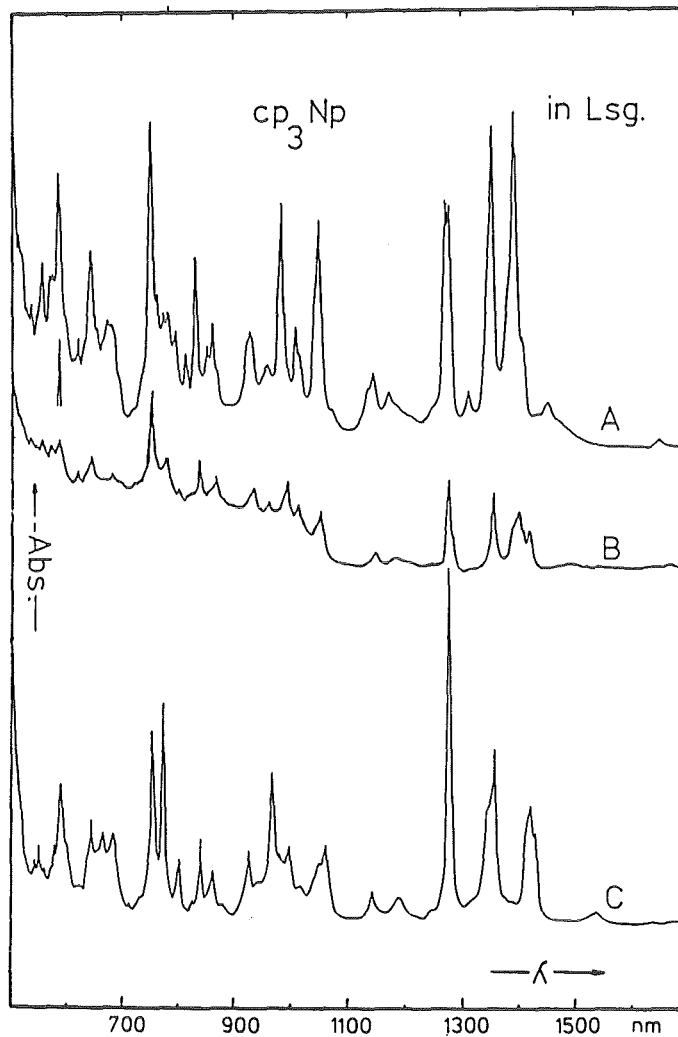
Abb. 56: FIR-Spektren von cp₃U*THF und cp₃Np*THF

Optische Spektren

Die cp₃Ln-Verbindungen geben in koordinierenden Lösungsmitteln 1:1-Addukt-typische optische Spektren. Bei einem einzelnen Element sind diese untereinander fast gleich /108/. Weil sie eine innere Elektronenschale besetzen, werden die 4f-Elektronen vom Basenwechsel kaum beeinflusst. Die Spektren der 1:1-cp₃Np(III)-Addukte in verschiedenen Lösungsmitteln (Abb. 57) zeigen starke Änderungen beim Austausch der angelagerten Base. Damit ist bewiesen, daß beim Np(III) (wie auch bei U(III) /109/) die f-Elektronen deutlich an der chemischen Bindung beteiligt sind.

Die Lage der Banden bleibt im wesentlichen erhalten. Es treten dagegen erhebliche Intensitätsunterschiede bzw. Aufspaltungen auf.

Dies steht im Gegensatz zu den cp₃Np(IV)L-Verbindungen, die, unabhängig vom Lösungsmittel, immer ein gleiches Spektrum liefern. Bei deren Auflösung bleibt die erste



A: $cp_3Np \cdot O(C_2H_5)_2$ /Ether B: $cp_3Np \cdot THF$ /THF {CH₃CN}
B: $cp_3Np \cdot NCCH_3$ /Benzol

Abb. 57: Optische Spektren von 1:1-Basen-Addukten des cp_3Np

Koordinationsphäre um das Zentralatom unbeeinflusst. Bei $cp_3Np(III)$ und dessen Basen-Addukten wird dagegen beim Auflösen in einem stärker koordinierenden Lösungsmittel die schwächer gebundene Base aus dem Komplex in erster Koordinationsphäre verdrängt.

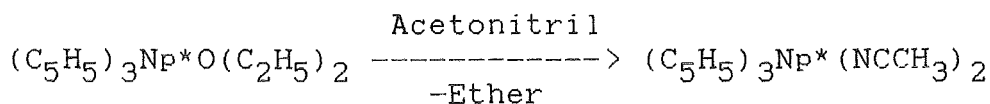
Die höchst-stabilen Addukte, z.B. $cp_3Np \cdot THF$, zeigen deswegen in allen Lösungsmitteln (Benzol, Ether, THF, Acetonitril) ein fast unverändertes Spektrum.

4.7. $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$
trigonal-bipyramidales 1:2-Basenaddukt

Darstellung und Verhalten

Im Laufe dieser Arbeit gelang es im Arbeitskreis, neben den 1:1-Addukten auch 1:2-Addukte der ersteren cp_3Ln -Verbindungen (größter Ln-Ionenradius, Ln = La, Ce, Pr und Nd) mit Acetonitril darzustellen /99/.

Aus dem 1:1-Ether-Addukt des cp_3Np entsteht beim Erhitzen in überschüssigem Acetonitril eine tiefgrüne Lösung, aus der beim langsamen Abkühlen im Wasserbad schwarzgrüne Kristalle ausfallen:



Das 1:2-Addukt mit Acetonitril ist der bisher einzige Vertreter eines neutralen metallorganischen Komplexes eines dreiwertigen Aktinoids mit trigonal-bipyramidaler Struktur. Versuche, auch die entsprechenden Verbindungen des cp_3Th und cp_3U zu erhalten, schlugen fehl. Diese dreiwertigen Aktinoiden wirken reduzierend auf das Acetonitril.

Die addierten Acetonitril-Moleküle sind an Np fester gebunden als an die Ln-Zentralatome. Die 1:2-Addukte der Lanthanide lassen sich leicht in die 1:1-Addukte überführen durch Abtrennung eines Basen-Moleküls im Hochvakuum. Das Diaddukt des Neptuniums läßt sich selbst bei $60^\circ\text{C}/10^{-6}$ torr nur unvollständig zum 1:1-Addukt zerlegen.

Aufbau der Komplexe

Mit den Einkristallen unserer 1:2-Addukte der Ln-Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen erstellt werden (Abb. 58) (Röntgenstrukturanalyse des $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$ in Vorbereitung /66/).

Die sterische Wechselwirkung der cp-Ringe untereinander ist so hoch, daß keine freie Drehbarkeit mehr gewährlei-

stet ist. Die addierten Basen sind geringfügig aus der axialen Lage in Richtung eines Ringes gebogen.

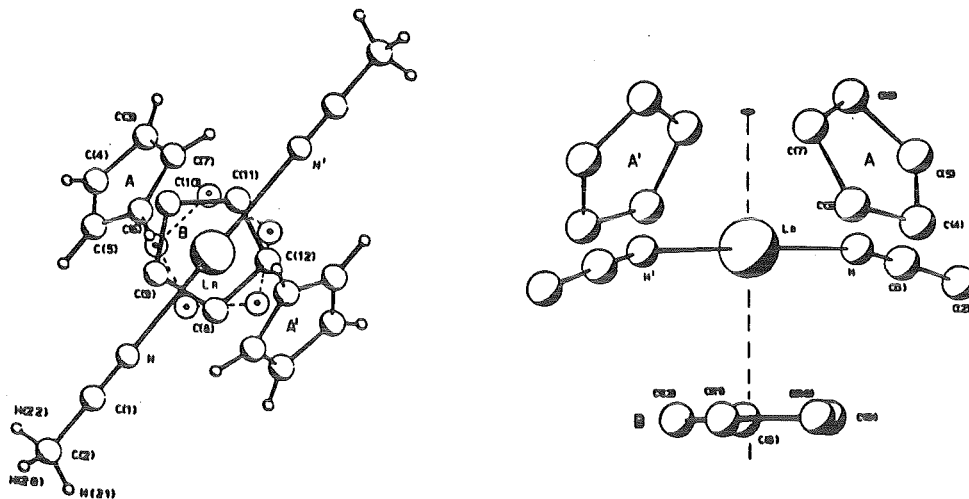


Abb. 58: Perspektivische Darstellungen der $cp_3Ln^*(NCCH_3)_2^-$ Komplexe /99/

Bagnall und Li /111/ entwickelten eine "solid angle sum" (SAS)-Regel, mit der erfolgreich die Stabilitäten der Ln(III)-Komplexverbindungen vorhergesagt werden konnten. In der Abfolge cp_3Ln - $cp_3Ln^*(NCCH_3)$ - $cp_3Ln^*(NCCH_3)_2$ erhöht sich die Koordinationszahl nahe dem Zentralatom und damit die Abstoßung der Liganden untereinander. Für die Liganden wurden feste "Raumbeanspruchungskegel" ermittelt, so daß die Stabilität der höheren Addukte nur noch vom Radius des Zentralions bestimmt wird. Die Ln(III)-Ionen, von denen Diaddukte bekannt sind, übersteigen den kritischen Radius von 100pm.

IR-Spektrum

Für die $cp_3Ln^*(NCCH_3)_2^-$ -Verbindungen findet man identische IR-Spektren mit charakteristischen Aufspaltungen der cp -typischen Banden /99/. Die Np-Verbindung ergibt genau dieses Spektrum. Als Vergleichssubstanz ist diejenige mit Pr als Zentralion aufgeführt (Abb. 59, Tab. 21). Pr(III) und Np(III) haben in homologen Verbindungen den gleichen Ionenradius /110/.

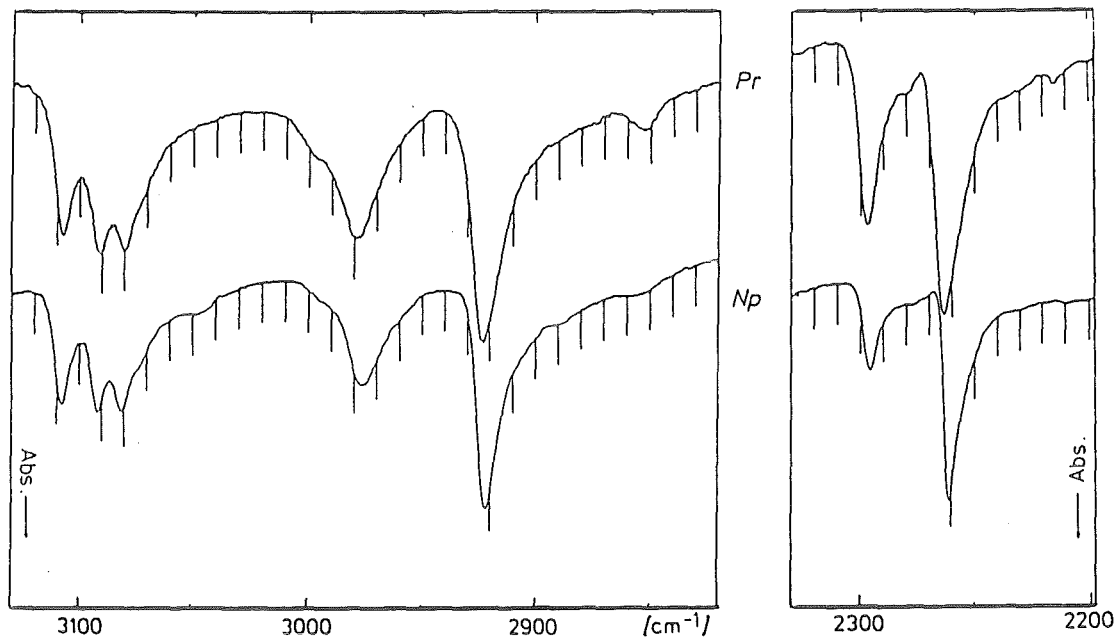


Abb. 59: Expandierte IR-Spektren von $\text{cp}_3\text{Pr}^*(\text{NCCH}_3)_2$ und $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$

Tab. 21: IR-Absorptionen der $\text{cp}_3\text{Ln}^*(\text{NCCH}_3)_2$ -Verbindungen und des $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$

Zuordnung /99/	M: Pr(La,Ce)	Np
$\nu_{\text{CH}}(\text{cp})$	3107, 3094, 3081	3109, 3092, 3082
$\nu_{\text{CHas}}(\text{CH}_3)$	2981	2976
$\nu_{\text{CHs}}(\text{CH}_3)$	2926	2922
Fermi-Komb.	2299	2298
ν_{CN}	2266	2262
$\nu_{\text{CC}}(\text{cp})$	1441, 1407	1440, 1408
$\delta_{\text{CH}}(\text{CH}_3)$	1369	1365
	1064	1066
$\delta_{\text{CH}_{\parallel}}(\text{cp})$	1020, 1011	1018, 1010
$\nu_{\text{CC}}(\text{H}_3\text{C-CN})$	928	926
$\delta_{\text{CH}_{\perp}}(\text{cp})$	780, 760	779, 758

FIR-Spektren

Die identischen FIR-Spektren der Acetonitril-Diaddukte des cp_3Pr und cp_3Np beweisen, daß beide gleich aufgebaut sind (Abb. 60, Tab. 22). Bei Betrachtung der Komplex-Gerüst-Schwingungen in Abb. 45 wird klar, daß das Zentralatom bei keiner der Bewegungen seine Lage bedeutsam ändert. Infolge des erheblichen Massenunterschiedes zwischen ihm und den gebundenen Liganden kann es als ortsfest angesehen werden.

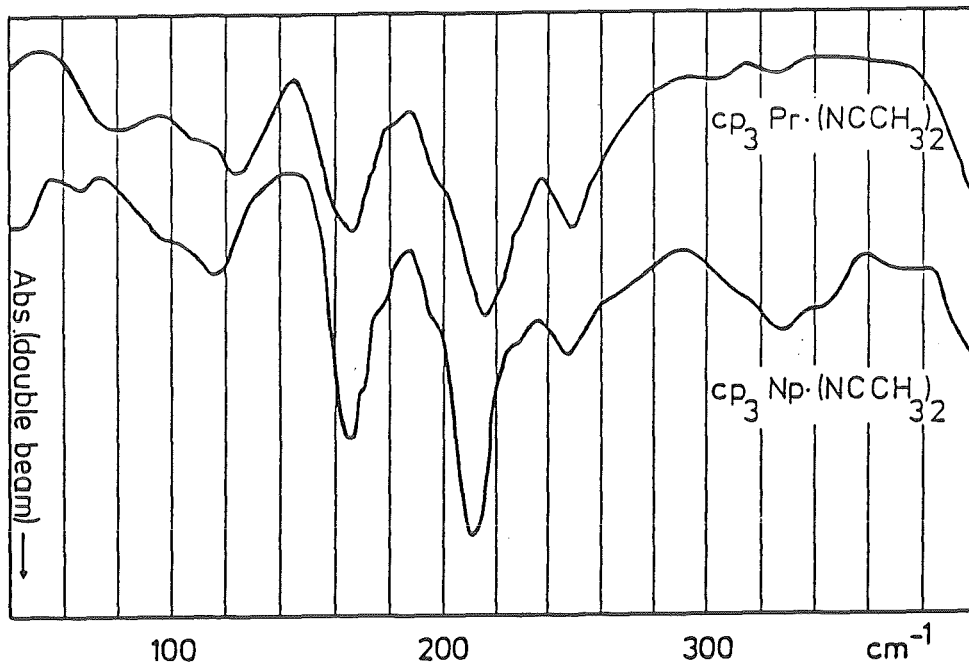


Abb.60: FIR-Spektren von $\text{cp}_3\text{Pr}^*(\text{NCCH}_3)_2$ und $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$

Tab. 22: FIR-Banden-Zuordnung der 1:2-Acetonitril-Addukte von $\text{cp}_3\text{Pr}\{\text{La,Ce,Nd}\}$, $\text{cp}_3\text{Np(III)}$ und $\text{cp}_3\text{Np(IV)}^+$

Pr{La,Ce,Nd}	Np(III)	Np(IV)	Zuordnung
80 w	66 vw	80 vw	
108 sh	96 sh	107 w	$\delta(\text{AnB})$
120 w	116 w	138 w	$\delta(\text{cp})_{\perp}$
162 m	165 s	192 m	$\nu_{\text{as}}(\text{AnB})$
214 s	211 vs	250 s	$\nu_{\text{as}}(\text{Ancp})$
250 w	249 w	283 vw	$\delta(\text{cp})_{\parallel}$

Daneben bietet Np die einmalige Gelegenheit, gleich aufgebaute Komplexe mit verschieden geladenem Zentralion zu vergleichen. Abb. 61 zeigt das FIR-Spektrum von $\text{cp}_3\text{Np(III)} \cdot (\text{NCCH}_3)_2$ und $[\text{cp}_3\text{Np(IV)} \cdot (\text{NCCH}_3)_2]^+$.

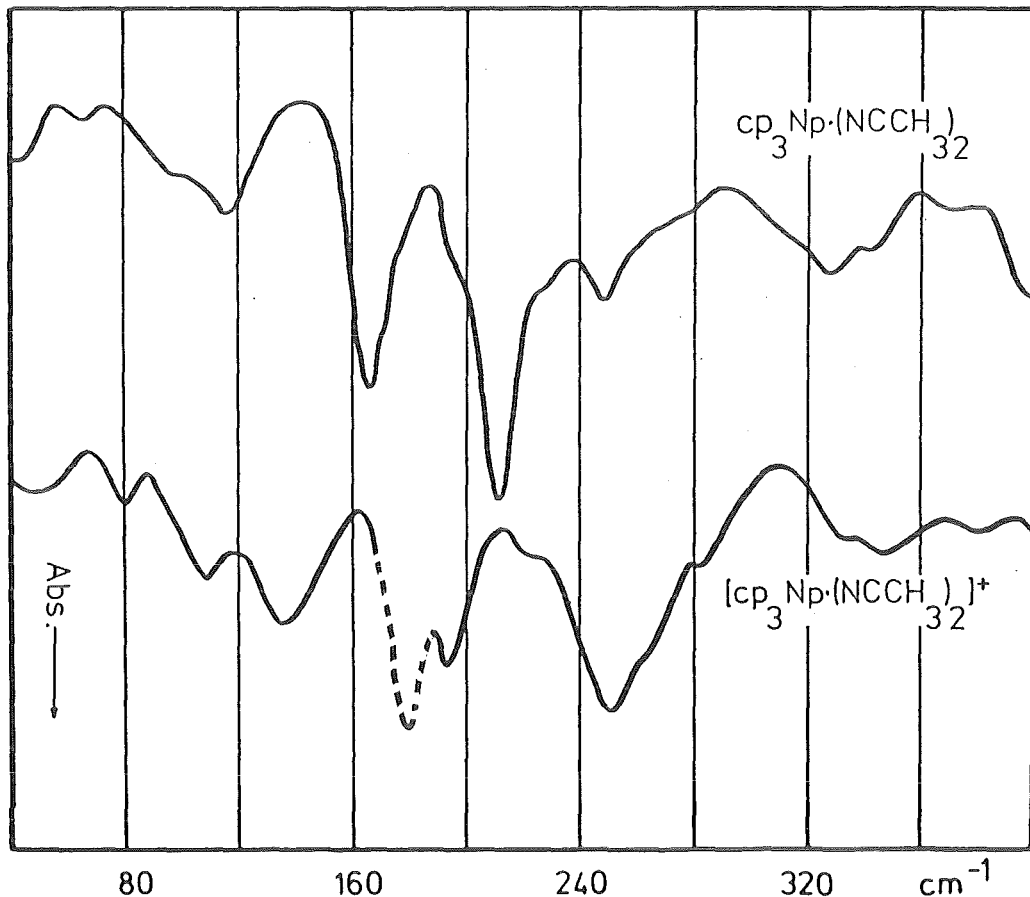


Abb. 61: FIR-Spektren von $\text{cp}_3\text{Np(III)} \cdot (\text{NCCH}_3)_2$ und $[\text{cp}_3\text{Np(IV)} \cdot (\text{NCCH}_3)_2]^+$

Die Lage aller Absorptionen wird erhöht. Im Np(IV)-Komplex mit zusätzlicher Überschussladung werden die cp-Liganden bedeutend kovalenter gebunden. Die Kontraktion des gesamten Komplexes infolge des verringerten Zentralion-Radius erhöht die sterische Hinderung der Liganden untereinander und damit die Energie der Kipp-Schwingungen. Der Ionenradius des Np(IV) ist sicherlich kleiner als 100 pm. Die Stabilität des kationischen Komplexes entgegen der "SAS"-Regel kann wiederum nur durch erheblich festere und kovalentere Np(IV)-Ligand-Bindungen erklärt werden.

Optische Spektren

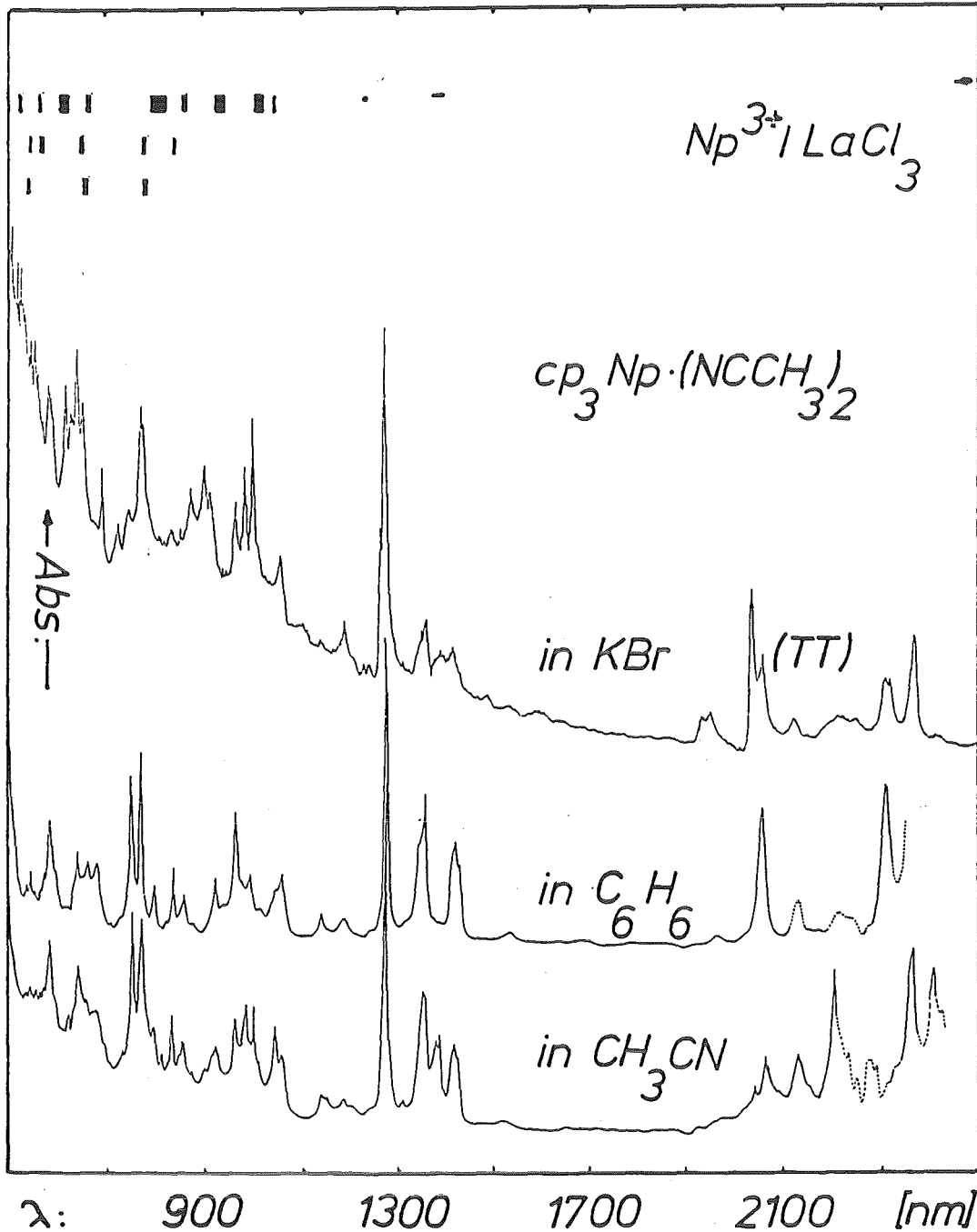


Abb. 62: Optische Spektren des $\text{Cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$ in fester Phase und in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Abb. 62 zeigt die optischen Spektren des $\text{Cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$ in fester Phase und aufgelöst in verschiedenen Lösungsmitteln. In benzolischer Lösung findet man ein für

1:1-Addukte typisches Spektrum (vgl. Kap.4.6). Dieses muß hier $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{NCCH}_3$ sein. Dieses Verhalten stimmt überein mit dem der Np(IV)-Diaddukte, welche in benzolischer Lösung auch das optische Spektrum der zugrundeliegenden $\text{cp}_3\text{Np(IV)L}$ -Verbindung zeigen (vgl. Kap.4.4).

In Acetonitril-Lösung findet man sowohl Banden dieses Spektrums als auch solche des festen 1:2-Addukts. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Ln-Verbindungen, welche in Lösung immer nur das jeweils mono-Addukt-typische, optische Spektrum ergeben. Hier zeigt sich, daß auch das zweite Acetonitril-Molekül relativ fest an Np gebunden ist, also auch beim dreiwertigen Np die Tendenz vorhanden ist, möglichst viele Elektronendonatoren zu koordinieren (vgl. Np(IV), Kap.4.4 und 4.3.2).

In der Literatur sind bisher keine Bandenzuordnungen für metallorganische Np(III)-Verbindungen bekannt geworden. Dagegen gibt es sehr genaue theoretische Anpassungen für ionisches Np(III) von Carnall/113/. Die gefundenen Multipletts sind in Abb. 62 oben als Balken-Diagramm eingetragen. Die Übereinstimmungen sind sehr gering, insbesondere im NIR-Bereich. Dies zeigt wiederum, daß die 5f-Elektronen auch in den metallorganischen An(III)-Verbindungen merklich an den chemischen Bindungen beteiligt sind.

Magnetische Suszeptibilität

In Abb. 63 ist das magnetische Verhalten der $\text{cp}_3\text{Np(III)}$ -Base-Addukte aufgetragen. Aderhold /112/ berechnete eine theoretische Kurve für das hypothetische cp_3Np in D_{3h} -Symmetrie, ausgehend von einem vollständigen Parametersatz des cp_3Yb . Diese ist ebenfalls angegeben (gestrichelte Linie).

Das magnetische Moment fällt bei tiefen Temperaturen auf sehr niedrige Werte ab. Bei Raumtemperatur erreicht das 1:1-Addukt nur ca. 60% des magnetischen Moments für das freie Np^{3+} -Ion. Diese gegenüber analogen Ln(III)-Systemen erhebliche Absenkung wurde bereits früher /112/ mit der

stärkeren Beteiligung der 5f-Elektronen an der chemischen Bindung erklärt.

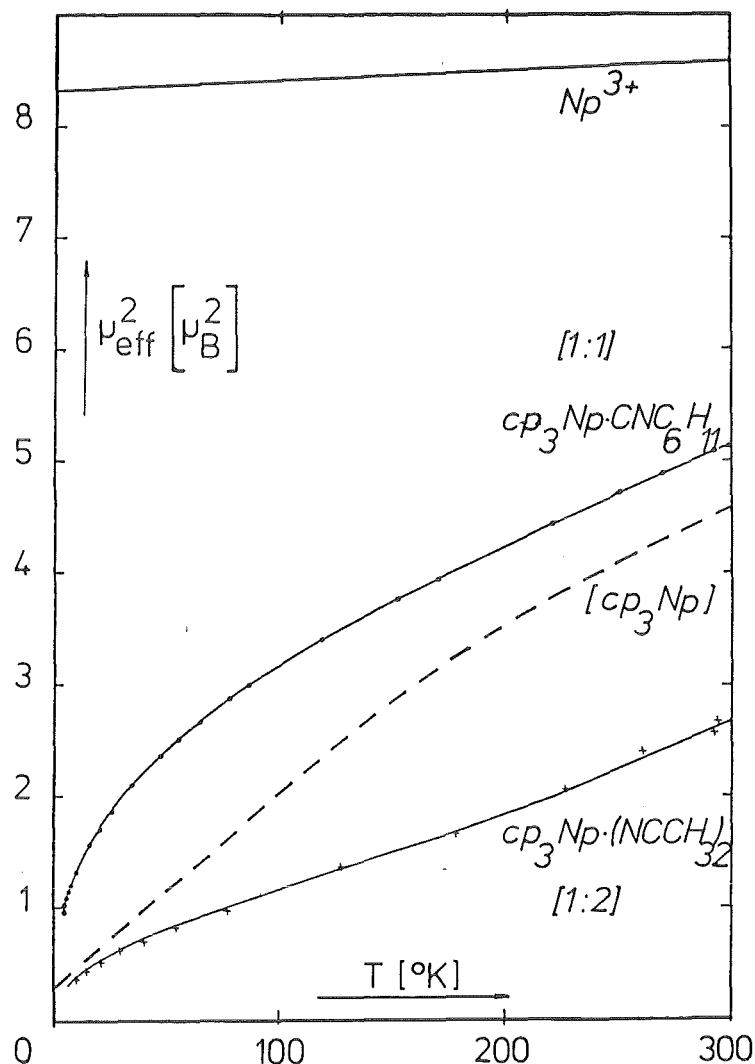


Abb. 63: $\mu_{\text{eff}}^2(T)$ -Kurve des $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$ im Vergleich zu $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{CNC}_6\text{H}_{11}$

Das hoch-symmetrische 1:2-Addukt mit Acetonitril zeigt im ganzen Temperaturbereich ein niedrigeres Moment als das 1:1-Addukt und das hypothetische, Addukt-freie cp_3Np . Bei Raumtemperatur beträgt es nur 30% des freien Ions.

Verglichen mit den entsprechenden Addukten der Lanthanoide ist der Einfluß der sich ändernden Komplex-Symmetrie ($\text{C}_{3v} \rightarrow \text{D}_{3h}$) auf das magnetische Verhalten des Np(III) erheblich größer. Dies beweist, daß die 5f-Elektronen aufgrund ihrer weiteren räumlichen Ausdehnung teilweise an

der chemischen Bindung beteiligt sind und bei zusätzlich addierten Basen nochmals besser delokalisiert werden können.

Die Kurve des 1:2-Addukts ist oberhalb von 250 K leicht zu höheren Werten geknickt. Bei dieser Temperatur verliert es bereits langsam eine addierte Base unter den Meßbedingungen (10^{-6} torr über 36 Stunden), und das magnetische Moment nähert sich dem des 1:1-Adduktes.

5. Ergebnisse der Mößbauer-Spektroskopie

(An dieser Stelle seien nur einige wesentliche Ergebnisse der bisherigen Mößbauer-Untersuchungen angegeben /114, 115/. Deren ausführlichere Analyse wird Inhalt der Dissertation von Frau G. Adrian sein.)

Überblick

Tab. 23 gibt eine Auflistung der gemessenen Verbindungen nach steigender Isomerieverschiebung. Wegen z.T. starker Relaxationsverbreiterung können Fehlerbreiten bis zu 5 mm/s auftreten.

Tab. 23: Isomerieverschiebungen δ der metallorganischen Verbindungen des Neptuniums [mm/s gegen NpAl_2] (Fehlerbreite der numerischen Näherung in Klammer)

Np(IV)	δ	Np(III)	δ
Cp_3NpI	-3,9	$\text{Cp}_3\text{Np}^*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	35,9(0,2)
Cp_3NpCl	+0,6	$\text{Cp}_3\text{Np}^*\text{OC}_4\text{H}_8$	36,7(0,2)
$(\text{Cp}_3\text{Np})_2\text{SO}_4$	1,9		
$\text{Cp}_3\text{NpN}_2\text{C}_3\text{H}_3$	2,4		
$\text{Cp}_3\text{NpNC}_4\text{H}_4$	5,0		
$(\text{Cp}_3\text{Np})_2\text{C}_2$	5,7(0,1)		
Cp_3NpNCS	8,1		
$\text{Cp}_3\text{NpC}_2\text{H}$	11,0		
Cp_3NpCH_3	13,8		
$\text{Cp}_3\text{NpC}_6\text{H}_5$	17,4		
Cp_4Np	17,9(0,1)		
Cot_2Np	19,1(0,2)		

Die Tris(cyclopentadienyl)-Np(III)-Verbindungen zeigen nur geringe δ -Verschiebungen gegenüber ionischem NpF_3 . Hier haben die Bindungen nur geringen kovalenten Charakter. Im

großen dreiwertigen Zentralion sind die 5f-Orbitale noch gut gegen Ligand-Orbitalüberlappung abgeschirmt.

Dagegen ist der δ -Bereich der vierwertigen Verbindungen sehr weit gespannt. Unterschiedliche Bindungs- und Koordinationsverhältnisse geben deutliche Verschiebungen gegenüber ionischem NpF_4 . Dies beweist, daß z.T. erhebliche Kovalenz in den Bindungen vorliegt.

Den Tris(cyclopentadienyl)-Np(IV)-Verbindungen gemeinsam ist die cp_3 -Ligandensphäre. So entscheidet in erster Linie der weitere Ligand über die Isomerieverschiebung. Wie zu erwarten, geben die cp_3NpX -Verbindungen mit anorganisch ionischem Liganden X die geringste Verschiebung. Darauf folgen die $\text{cp}_3\text{Np}(\text{isocp})$ und cp_3NpR -Verbindungen wegen ihrer zunehmend kovalenteren Bindung.

1:1-Addukte des Tris(cyclopentadienyl)neptunium

Sowohl $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{OC}_4\text{H}_8$ als auch $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ergeben hoch aufgelöste Quadrupolspektren.

Wegen der höheren Lewisbasizität des THF gegenüber Diethylether erscheint das THF-Addukt geringfügig kovalenter: $\delta(\text{THF}) = 36,7$ gegenüber $\delta(\text{Ether}) = 35,9$ mm/s. Die Isomerieverschiebung ähnelt einem Wert von Karraker für " $\text{Npcp}_3^*3\text{THF}$ " von 36,4 mm/s /116/.

Die genaue Analyse der Spektren liefert kleinere Quadrupolaufspaltungs- und Asymmetrieparameter für das THF-Addukt aufgrund der höheren Symmetrie des addierten Basenmoleküls. Die Symmetrie beider Komplexe ist geringer als C_{3v} .

Neptunocen

Das Mößbauer-Spektrum zeigt ein gut aufgelöstes magnetisches Hyperfein-Spektrum mit nur wenig verbreiterten Linien (Abb. 64).

Aufgrund der für eine vierwertige Np-Verbindung größten Isomerieverschiebung von 19,1 mm/s (Übereinstimmung mit

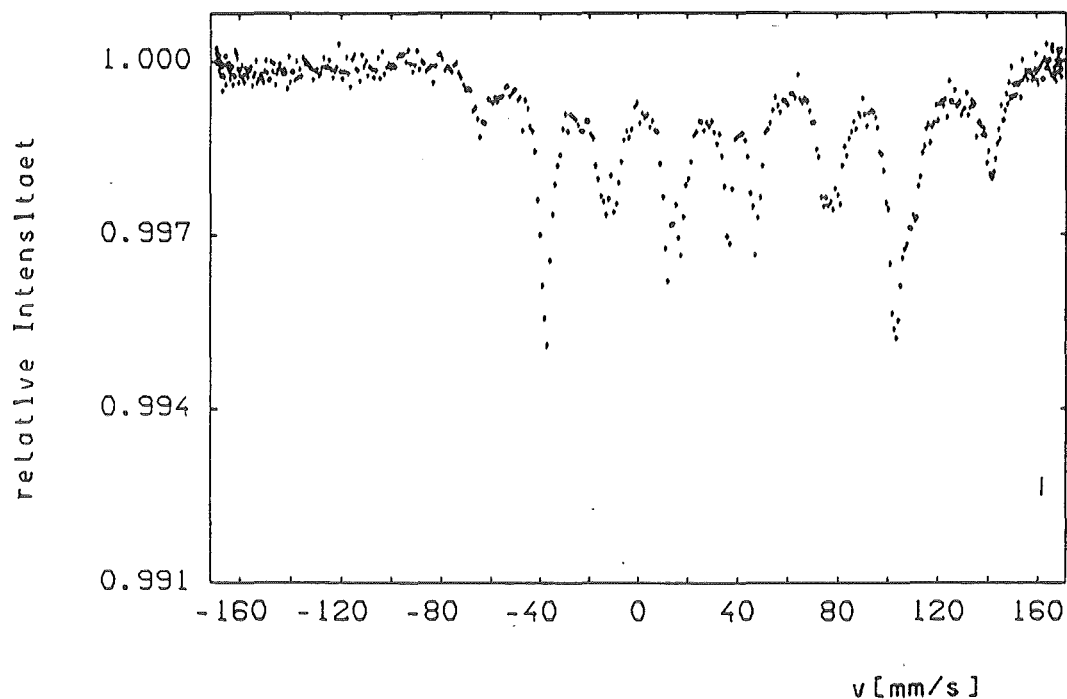


Abb. 64: Mößbauer-Spektrum des cot_2Np bei 2 K

früheren Ergebnissen von Karraker /28/) muß der kovalente Anteil in der Np-cot-Bindung hoch sein. Dies folgte auch aus den magnetischen und FIR-Untersuchungen.

Der cot- und cp-Ligand sind 10- und 5-Elektronendonatoren, so ist in Neptunocen und Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium die gleiche Elektronendichte vorhanden. Der wesentlich kürzere Np-C-Abstand (vgl. Röntgenstrukturanalysen von cot_2U /30/ und cp_4U /58/) ermöglicht im Neptunocen die bessere Metall-Ligand-Orbitalüberlappung.

Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium

Mit einer Isomerieverschiebung von 17,9 mm/s ist cp_4Np innerhalb der Cyclopentadienyl-Verbindungen die kovalenteste Verbindung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen.

Im Gegensatz zu früheren Ergebnissen von Karraker /117/, zeigt unser Mößbauer-Spektrum zwei stark relaxationsverbreiterte Linien. Annäherungsweise läßt sich eine Kurve anpassen mit einer isotropen paramagnetischen Hyperfein-

wechselwirkung ohne elektrischen Feldgradienten. Diese Voraussetzungen sind in kubischer Symmetrie erfüllt. Die unterschiedlichen Linienbreiten und Abweichungen von der Lorentz-Kurvenform weisen auf geringfügig gestörte kubische Symmetrie hin. Die gleiche Aussage ergaben unsere EPR-Untersuchungen (nahezu ungestörte T_d -Symmetrie), unsere FIR- und die Röntgenstrukturanalyse des homologen cp_4U /58/ (S_4 -Symmetrie).

Tris(cyclopentadienyl)neptunium-Acetylid-Verbindungen

Die Isomerieverschiebung des $cp_3NpC\equiv CH$ (11,0 mm/s) liegt zwischen denen der cp_3NpX -Verbindungen mit anorganischem Liganden (-3,9 bis +8,1 mm/s) und denen der cp_3NpR -Verbindungen mit organischem Liganden (13,8 - 17,4 mm/s).

Dies stimmt überein mit dessen teils den ersteren, teils den letzteren Verbindungen ähnlichen physikalisch-chemischem Verhalten. Wie bei cp_3NpNCS besteht die Möglichkeit einer Elektronendichteübertragung aus der Ligand-Dreifachbindung zum Zentralion.

Weil im $cp_3Np(\mu-\eta^2-C\equiv C)Npcp_3$ zwei Metallatome an das Acetylid gebunden sind, verringert sich die jeweilige Elektronendichteübertragung. Die Isomerieverschiebung ist daher gegenüber $cp_3NpC\equiv CH$ weniger ausgeprägt (5,7 mm/s), aber immer noch größer als die des rein ionisch verbrückten $cp_3Np(SO_4)Npcp_3$ (1,9 mm/s).

Im Gegensatz zum relaxationsverbreiterten Spektrum des monomeren Komplexes (Abb. 65) zeigt der verbrückte Komplex ein Quadrupolspektrum (Abb. 66).

Der verringerte Np-Np-Abstand bewirkt diesen Unterschied. Er ermöglicht die dynamische Wechselwirkung benachbarter Elektronenspins in Übereinstimmung mit der, bei den Suszeptibilitätsmessungen gefundenen, antiferromagnetischen Kopplung bei tiefen Temperaturen.

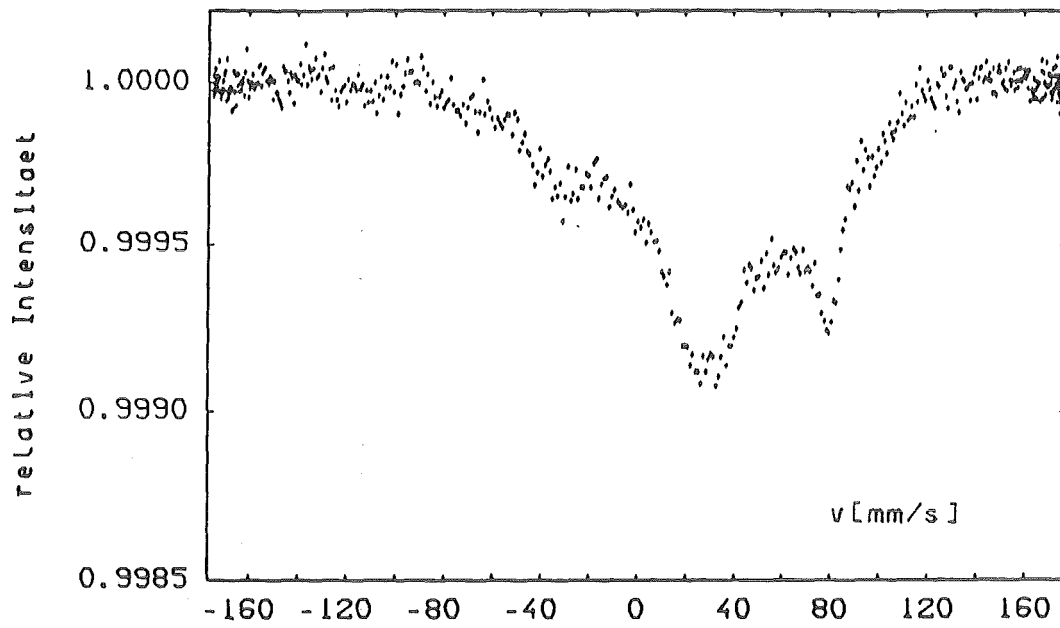


Abb. 65: Mößbauer-Spektrum des $cp_3NpC\equiv CH$ bei 1,6 K

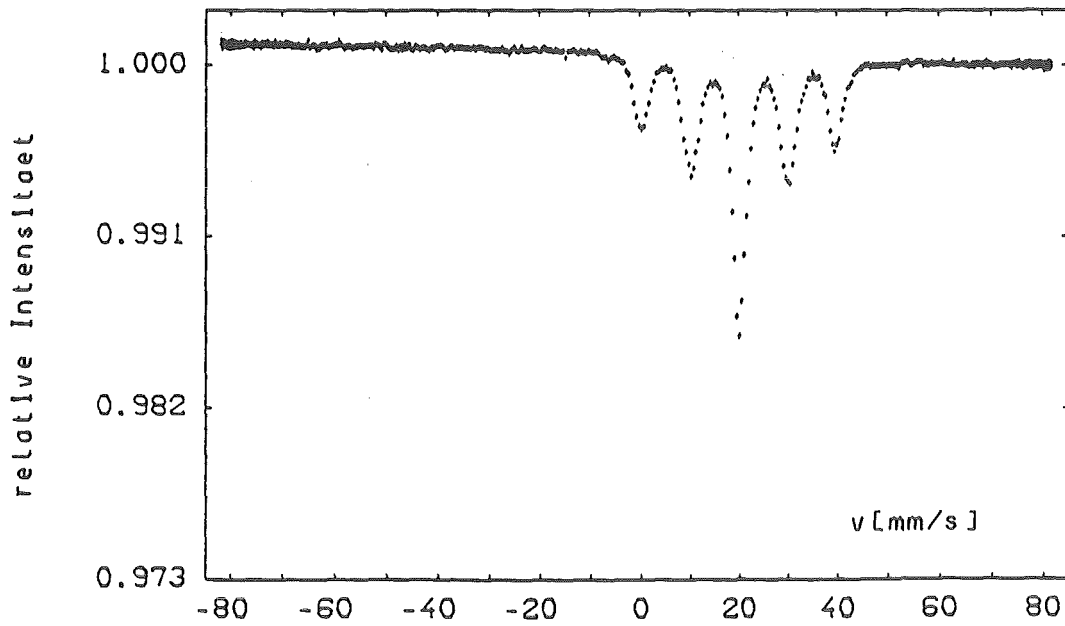


Abb. 66: Mößbauer-Spektrum des $cp_3Np(C_2)Npcp_3$ bei 4,2 K

A N H A N GI Tabellenverzeichnis

Tab.:	Bezeichnung:	Seite
1	IR-Absorption der Actinocene	15
2	Zuordnung der Actinocen-Gerüst-Schwingungen	18
3	Zuordnung der cp_4An -Gerüst-Schwingungen	26
4	cp_3AnNCS -Sublimationstemperaturen	32
5	C-N-Streck-Schwingungen der cp_3AnNCS -Verbindungen	34
6	Empirische Zuordnung der FIR-Gerüst-Schwingungen von cp_3AnX -Komplexen	37
7	Experimentelle, effektive magnetische Momente in der cp_3NpX -Reihe (mit cp_4Np)	40
8	Sublimationsverhalten von $cp_3An(isocp)$ -Verbindungen	41
9	IR-Absorptionen von cp_4Np , cp_3Nppyr und cp_3Nppyz	43
10	FIR-Absorptionen des cp_4Np und der $cp_3Np(isocp)$ -Verbindungen	45
11	FIR-Absorptionen von cp_3UCH_3 und cp_3NpCH_3	50
12	FIR-Absorptionen von cp_3AnPh -Verbindungen	52
13	Zersetzungstemperaturen der cp_3AnR -Verbindungen	55
14	Sublimations- und Zersetzungstemperaturen der cp_3An -Acetylid-Verbindungen	61
15	IR-Absorptionen der $cp_3AnC\equiv CH$ -Verbindungen	63
16	FIR-Absorptionen der $cp_3AnC\equiv CH$ -Verbindungen	65
17	FIR-Banden der $cp_3AnC\equiv CAncp_3$ -Verbindungen	66
18	Lewis-Basen-Addukte der cp_3AnX -Verbindungen	72
19	IR-Banden von bipyramidalen $cp_3Np\{U\}(IV)$ -Komplexen	75
20	FIR-Banden-Zuordnung für $[cp_3An^*(NCCH_3)_2]^{+-}$ -Komplexe	79
21	IR-Absorptionen der $cp_3Ln^*(NCCH_3)_2$ -Verbindungen und des $cp_3Np^*(NCCH_3)_2$	95
22	FIR-Banden-Zuordnung der 1:2-Acetonitril-Addukte von $cp_3Pr\{La,Ce,Nd\}$, $cp_3Np(III)$ und $cp_3Np(IV)^+$	96

II Abbildungsverzeichnis

Abb.:	Bezeichnung:	Seite
1	Dreidimensionale Dartstellung der 7 reellen f-Winkelfunktionen /2/	2
2	Radialverteilung der Valenzelektronen in Nd ³⁺ und in U ³⁺ /3/	3
3	Mögliche Oxidationsstufen der Ln- und An-Ionen /4/	4
4	Isomerieverschiebung in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Neptuniums /16/	9
5	Dreidimensionales Modell der cot ₂ An-Moleküle /30/	13
6	Schematische Darstellung eines Teils der R-M-Wechselwirkungen in Ferrocen und Uranocen	14
7	(F)IR-aktive Gerüst-Schwingungen von Sandwich-Komplexen	16
8	FIR-Spektren von Thorocen, Neptunocen und Uranocen	17
9	Optisches Spektrum von cot ₂ Np in THF	19
10	Experimentelle und berechnete $\mu_{\text{eff}}^2(T)$ -Kurve des Neptunocens	20
11	Kompexstruktur des cp ₄ U /58/	24
12	Normal-Schwingungen der tetraedrischen Komplexe cp ₄ An in T _d -Symmetrie	25
13	FIR-Spektren der cp ₄ An-Komplexe	27
14	Ausschnittsweises optisches Spektrum von cp ₄ Np und cp ₃ NpCl in Benzol mit empirischer Bandenzuordnung /60/	28
15	Experimentelle und berechnete μ_{eff}^2 -Kurven des cp ₄ Np und cp ₃ NpCl /60/	29
16	EPR-Spektrum von unverdünntem cp ₄ Np bei 2,4 K	30
17	EPR-Spektrum von diamagnetisch verdünntem cp ₄ Np	31
18	IR-Spektren von cp ₃ ThNCS, cp ₃ UNCS und cp ₃ NpNCS	33
19	Mögliche Normalschwingungen eines cp ₃ AnL{B}-Komplexes in pseudo-C _{3v} -Symmetrie	35
20	FIR-Spektren von cp ₃ UCl und cp ₃ NpCl	36
21	FIR-Spektren von cp ₃ UI und cp ₃ NpI	37

Abb.:	Bezeichnung:	Seite
22	FIR-Spektren von $\text{cp}_3\text{U}(\text{SO}_4)\text{Ucp}_3$ und $\text{cp}_3\text{Np}(\text{SO}_4)\text{Npcp}_3$	38
23	$\mu_{\text{eff}}^2(\text{T})$ -Kurven der cp_3NpX -Verbindungen	39
24	Perspektivische Darstellung des $\text{cp}_3\text{UN}_2\text{C}_3\text{H}_3$ /69/	42
25	IR-Spektren des cp_4Np und der $\text{cp}_3\text{Np}(\text{isocp})$ - Verbindungen	44
26	Skizzen der Strukturen des cp_4Np , cp_3Nppyz und cp_3Nppyr	45
27	Optische Spektren der $\text{cp}_3\text{Np}(\text{isocp})$ -Verbindungen	46
28	$\mu_{\text{eff}}^2(\text{T})$ -Kurven der $\text{cp}_3\text{Np}(\text{isocp})$ - im Vergleich zu $\text{cp}_3\text{U}^*\text{B}$ -Verbindungen	47
29	IR-Spektren der Pentan-extrahierten cp_3AnPh - Verbindungen	50
30	FIR-Spektren von cp_3UCH_3 und cp_3NpCH_3	51
31	FIR-Spektren der cp_3AnPh -Verbindungen	52
32	Optische Spektren von cp_3NpCH_3 , $\text{cp}_3\text{NpC}_2\text{H}_5$ und $\text{cp}_3\text{NpC}_6\text{H}_5$	53
33	$\mu_{\text{eff}}^2(\text{T})$ -Kurven von cp_3NpCH_3 und $\text{cp}_3\text{NpC}_6\text{H}_5$ im Vergleich zu cp_3NpCl und cp_4Np	54
34	Komplexstruktur des $\text{cp}_3\text{UC}\equiv\text{CH}$ /85/	59
35	IR-Spektren der $\text{cp}_3\text{AnC}\equiv\text{CH}$ -Verbindungen	63
36	IR-Spektren der $\text{cp}_3\text{AnC}\equiv\text{CAncp}_3$ -Verbindungen	64
37	FIR-Spektren der $\text{cp}_3\text{AnC}\equiv\text{CH}$ -Verbindungen	66
38	FIR-Spektren der $\text{cp}_3\text{AnC}\equiv\text{CAncp}_3$ -Verbindungen	67
39	Optisches Spektrum des $\text{cp}_3\text{NpC}\equiv\text{CH}$	68
40	Optisches Spektrum des $\text{cp}_3\text{NpC}\equiv\text{CNpcp}_3$ in KBr	69
41	Angenommene Komplexstruktur der $\text{cp}_3\text{AnC}\equiv\text{CAncp}_3$ - Komplexe	69
42	$\mu_{\text{eff}}^2(\text{T})$ -Kurven der cp_3Np -Acetylid-Komplexe	70
43	Komplexstruktur des $[\text{cp}_3\text{U}(\text{NCS})_2]^-$ /94/	74
44	Komplexstruktur des $[\text{cp}_3\text{U}^*(\text{NCCH}_3)_2]^+$ /90/	74
45	Normal-Schwingungen eines trigonal-bipyramidalen $\text{cp}_3\text{AnB}(\text{L})_2$ -Komplexes in D_{3h} -Symmetrie	77
46	FIR-Spektren von $[\text{cp}_3\text{U}(\text{NCCH}_3)_2]^-$ und $[\text{cp}_3\text{Np}(\text{NCCH}_3)_2]^-$	78

Abb.:	Bezeichnung:	Seite
47	FIR-Spektren von kationischen, neutralen und anionischen bipyramidalen $\text{cp}_3\text{Np(IV)}$ -Komplexen	80
48	Optische Spktrren von cp_3NpNCS in verschiedenen Lösungsmitteln	82
49	Optisches Spektrum von cp_3NpI in Acetonitril und Benzol	83
50	$\mu_{\text{eff}}^2(\text{T})$ -Kurven von $[\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2]^+$ und $[\text{cp}_3\text{Np}(\text{NCS})_2]^-$	84
51	Komplexstruktur des cp_3Pr /104/	86
52	Komplexstruktur des cp_3Tm /105/	86
53	FIR-Spektren von cp_3An -Verbindungen	87
54	Komplexstruktur des $\text{cp}_3\text{U}^*\text{THF}$ /106/	89
55	$\text{N}=\text{C}$ -Valenz-Schwingungen der Ln- und An- $\text{cp}_3\text{M(III)}^*\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ -Verbindungen /107/	90
56	FIR-Spektren von $\text{cp}_3\text{U}^*\text{THF}$ und $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{THF}$	91
57	Optische Spektren von 1:1-Basen-Addukten des cp_3Np	92
58	Perspektivische Darstellung der $\text{cp}_3\text{Ln}^*(\text{NCCH}_3)_2^-$ Komplexe /99/	94
59	Expandierte IR-Spektren von $\text{cp}_3\text{Pr}^*(\text{NCCH}_3)_2$ und $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$	95
60	FIR-Spektren von $\text{cp}_3\text{Pr}^*(\text{NCCH}_3)_2$ und $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$	96
61	FIR-Spektren von $\text{cp}_3\text{Np(III)}^*(\text{NCCH}_3)_2$ und $[\text{cp}_3\text{Np(IV)}^*(\text{NCCH}_3)_2]^+$	97
62	Optische Spektren des $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$ in fester Phase und in verschiedenen Lösungsmitteln	98
63	$\mu_{\text{eff}}^2(\text{T})$ -Kurve des $\text{cp}_3\text{Np}^*(\text{NCCH}_3)_2$ im Vergleich zu $\text{cp}_3\text{Np}^*\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	100
64	Mößbauer-Spektrum des cot_2Np bei 2 K	104
65	Mößbauer-Spektrum des $\text{cp}_3\text{NpC}\equiv\text{CH}$ bei 1,6 K	106
66	Mößbauer-Spektrum des $\text{cp}_3\text{Np}(\text{C}_2)\text{Npcp}_3$ bei 4,2 K	106

III Nomenklatur der Verbindungen

Alle aufgeführten Umsetzungen mit den Komplexen beruhen auf Ligandenaustausch oder -addition. Dabei werden die Liganden selbst nicht verändert.

Bei den Umsetzungen mit den cp-Verbindungen bleibt die Ligandensphäre, bestehend aus drei cp-Ringen, erhalten. Zur Verdeutlichung des Ligand-Wechsels an der weiteren Koordinationsstelle wird in den Formeln und Namen der Komplexe der variable Ligand dem Metall nachgestellt, die cp-Ligandensphäre vorangestellt.

Addierte Basen werden durch vorangestellten Sternpunkt gekennzeichnet.

Zur Kennzeichnung der Bindung des ambidenten Thiocyanat-Anions :

"CNS" bezeichnet das freie Anion

"NCS" bezeichnet Bindung über den Stickstoff

"SCN" bezeichnet Bindung über den Schwefel

IV Synthesen

Allgemeine Arbeitsmethodik

Alle verwendeten Arbeitsgeräte wurden vor ihrer Benutzung einzeln evakuiert und bei geringem Ar-Überdruck gehalten (Hg-Überdruckventil).

Bei besonders empfindlichen Substanzen (Np(III)) wurde das Argon außer durch die üblichen Trocknungs- und Sauerstoff-Entzugsmittel zusätzlich durch eine flüssige Na/K-Legierung geleitet.

Die LM wurden über CaH_2 oder Alkalimetall unter Argon aufbewahrt und vor jeder Benutzung frisch abdestilliert.

Die Umsetzungen erfolgten in 50/100 ml Glaskolben mit 30-70 ml LM. Ein Teflon-Magnetfisch rührte den Reaktionsansatz. Mit einem von außen beheizten Ölbad konnte der Kolben erhitzt werden (explosionssichere Anordnung). Eben-

so erfolgten die Abtrennungen/Reinigungen der metallorganischen Verbindungen von Edukten/Nebenprodukten durch Extraktion des auf eine Glasfritte gegebenen Rohprodukts mit aprotischen, organischen LM, bzw., falls möglich, durch Sublimation.

Der Np-Gehalt der Produkte wurde nach Verglühen einer bestimmten Substanzmenge im Pt-Tiegel durch Auswiegen des erhaltenen, olivgrünen Np-Dioxids bestimmt (Fehlerbreite: $\pm 0,2\%$).

Die nachstehend angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Np-Verbindung. Die Reinheit der Edukte und LM sowie der vollständige Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit spielten eine große Rolle. Wegen der meist kleinen Substanzmengen entstanden hohe Umfüllverluste. Außerdem hing die Ausbeute stark von der Extraktionsdauer ab. Meist wurde sie kurz gewählt, um die thermische Belastung des in der Vorlage gelösten Produkts zu beenden, das Heizbad für weitere Umsetzungen/Extraktionen (von Np- und Pu/121/-Verbindungen) freizuhalten und um unerwünschte Nebenprodukte mit höherer Sicherheit auf der Fritte zurückzuhalten.

In halb-konzentrierter Salpetersäure gelöste Substanzproben wurden mit Silbernitrat-Lösung auf ihre Chlorid-Freiheit getestet.

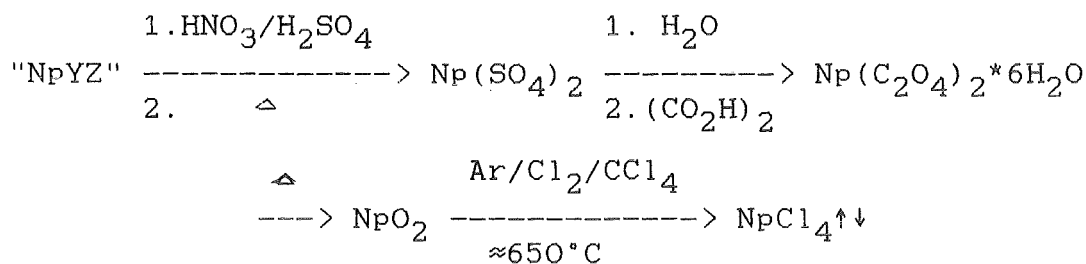
Die Zersetzungstemperatur (Fehlerbreite $\pm 5^\circ\text{C}$) bzw. das Sublimationsverhalten wurde in evakuierten Glaskapillaren bestimmt (ca. 10^{-4} torr).

Lösungen in Quarzglas-Küvetten, bzw. feste KBr-Preßlinge der Substanzen wurden bei Raumtemperatur im Abstand 10 cm mit einer Hanovia Hg-Dampflampe bestrahlt, um ihr Verhalten bei UV-Bestrahlung zu untersuchen.

Es wurden nur p.a.-Chemikalien der Firmen MERCK, FLUKA und Messer-Griesheim benutzt.

Darstellung der Np-Verbindungen

Neptunium-tetrachlorid [NpCl₄]



Gesammelte Np-Rückstände ("NpYZ") wurden in einer Salpeter-Schwefelsäure-Mischung mehrere Tage in einem offenen Rundkolben über einem Spiegelbrenner erhitzt und eingeeengt, bis eine weißgraue, ölige Suspension erhalten wurde.

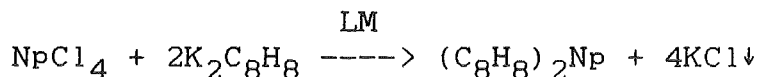
Die abgekühlte Suspension wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt, bis sich alles Np-Sulfat mit waldmeistergrüner Farbe auflöste. Unlösliche Bestandteile (z.B. Erdalkalisulfat ...) wurden abfiltriert.

Im Filtrat fiel durch stufenweise Oxalsäurezugabe und Erhitzen blaßgrünes Np-Oxalat-Hydrat aus, welches abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Es trocknete an der Luft innerhalb weniger Stunden. Der relativ niedrige β -Pegel und ein Gamma-Spektrum des Zwischenprodukts bewiesen dessen Np-237-Isotopenreinheit /60/.

Beim langsamen Erhitzen bis auf 800°C in einem Porzellantiegel verglühte das Oxalat zu olivgrünem Np-Dioxid. Tests auf Alkali- und Halogen-Freiheit und die gravimetrisch-quantitative Ausbeute an Dioxid bewiesen erneut dessen Reinheit.

Bei ca. 650°C wurde es im Argon/Chlor/Tetrachlorkohlenstoffstrom in praktisch quantitativer Ausbeute zu Np-Tetrachlorid umgesetzt, welches dabei gleichzeitig aus der Reaktionszone absublimierte und sich als rotbraune Kristalle (gepulvert: ockerfarben) außerhalb der Heizzone niederschlug.

Neptunocen, cot_2Np [$\text{NpC}_{16}\text{H}_{16}$]

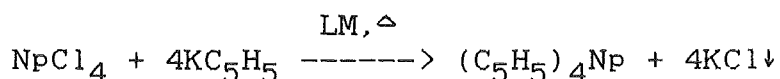


3,65g (20mmol) Kaliumcyclooctatetraenid und 3,79g (10mmol) Np-Tetrachlorid wurden in Diethylether intensiv gerührt, wobei Stahlkugeln zugesetzt wurden, um die harten Kristalle zu zermahlen. Nach 10 Tagen wurde das LM im Ar-Strom und öV abgezogen, der gelbbraune Rückstand mit Pentan extrahiert. Weil Neptunocen in Pentan kaum löslich ist, bildeten sich in der zitronengelben Lsg. nur langsam schwarze Kristallnadeln. Nach sieben Tagen wurde die Extraktion mit Benzol fortgesetzt, wobei dann aus der weinroten Lsg. 2,71g dunkelbraune Kristalle ausfielen, die nach Abdekantieren der überstehenden Lsg. mit Ether gewaschen und am öV getrocknet wurden.

Gesamtausbeute: 2.8g (6,3mmol, 63%d.Th.)

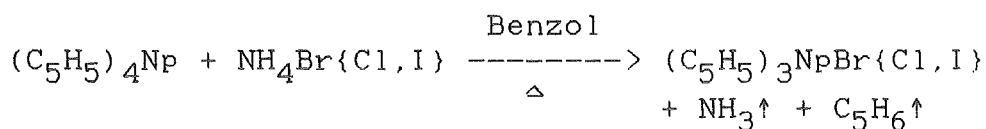
Np-Gehalt: theor.: 53,25%, exp.: 53,3%, 53,3%(subl.)

Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium(IV), cp_4Np [$\text{NpC}_{20}\text{H}_{20}$]



cp_4Np wurde im Arbeitskreis bereits mehrmals hergestellt (erstmalig 1965 /56/). Np-Tetrachlorid wurde mit der mindestens 4,5-fachen Menge an Kaliumcyclopentadienid in THF oder Benzol eine Woche am Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des LM konnte das braune Pulver mit Pentan extrahiert werden, worin cp_4Np nur wenig löslich ist mit gelber Farbe. Es bilden sich dunkelrotbraune Kristalle. Selbst mit Benzol mußte 7 Wochen lang extrahiert werden, um die Ausbeute auf 80% zu erhöhen.

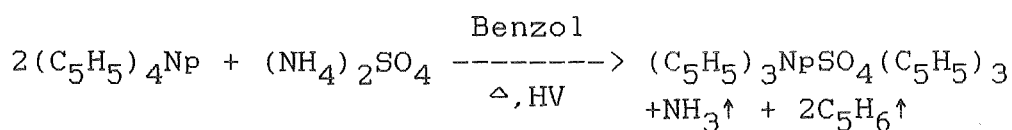
cp₃Np-Halogenide [NpC₁₅H₁₅Br{Cl,I}]



Die cp₃Np-Halogenide wurden alle durch die gleiche "Eintopf"-Reaktion von cp₄Np mit einer genau stöchiometrischen Menge der entsprechenden Ammoniumsalze in siedendem Benzol hergestellt (durch E.Dornberger). Stündlich wurde mit Argon gespült, bis im Abgas kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden konnte. Weil die Verbindungen keine Addukte mit dem LM oder Ammoniak bilden, erhielt man nach Abziehen des LM und freigesetzten CP im Ar-Strom/HV direkt analysenreine Produkte.

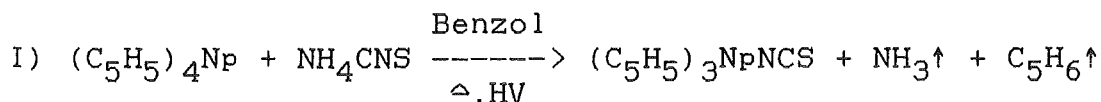
Ligand	Ansatz (mmol)	Reaktionsdauer (h)
Cl	14,94	42
Br	0,57	42
I	0,92	42

cp₃Np(SO₄)Npcp₃ [NpC₃₀H₃₀O₄S]

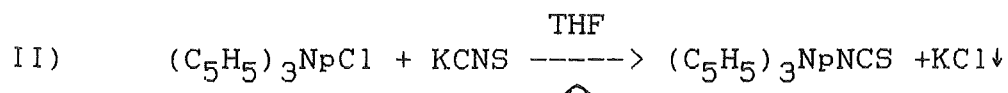


Diese Umsetzung erfolgte analog der voranstehenden Darstellungen, benötigte aber eine erhöhte Reaktionsdauer von 90 Stunden. Das braune Pulver mußte noch 4 Stunden bei 120°C am HV gehalten werden, um Restspuren von CP zu entfernen.

cp₃NpNCS [NpC₁₆H₁₅NS]



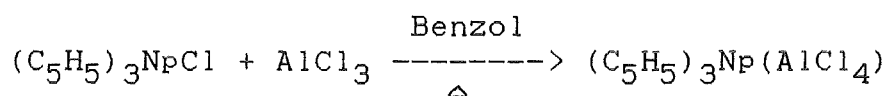
1g cp₄Np (mmol) und 155mg Ammoniumthiocyanat (2mmol) wurden in Benzol am Rückfluß gekocht, bis bei stündlicher Ar-Spülung kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden konnte. Nach 8 Stunden war die Umsetzung beendet. Das LM und gebildetes CP im Ar-Strom/HV abgetrennt. Das Rohprodukt war so bereits analysenrein, wurde aber trotzdem mit Pentan extrahiert. Es bildeten sich dunkelbraune Kristalle in der Vorlage, von denen die schwach braune Lösung abdekantiert wurde.



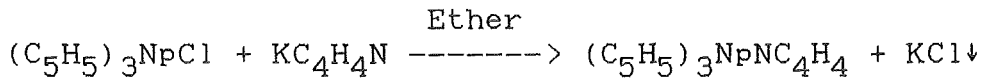
In heißem THF erfolgte Ligandenaustausch wegen der unterschiedlich guten Löslichkeiten der beiden K-Salze in diesem LM.

Np-Gehalt: theor.: 48,4%, exp.: 48,2%, 48,2%(extr.)

cp₃Np(AlCl₄) [NpC₁₅H₁₅Cl₄Al]

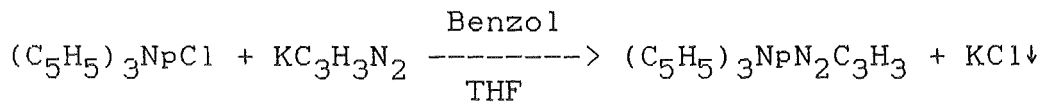
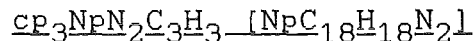


cp₃NpCl wurde mit der stöchiometrischen Menge Aluminiumchlorid in Benzol gerührt und erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das LM im Vakuum abgezogen.



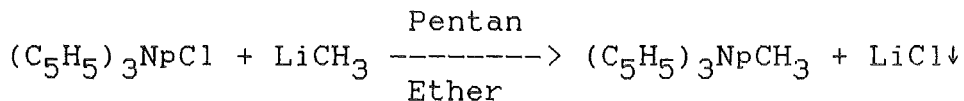
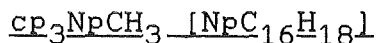
1,35g cp_3NpCl (2,9mmol) und 315mg Kaliumpyrrolid (3mmol) wurden in Ether zuerst kalt, dann über Nacht am Rückfluß gerührt, bis die überstehende Lsg. nur noch schwach braun und chloridfrei war. Das LM wurde im Ar-Strom vertrieben, das braune Pulver 90 Stunden lang mit Benzol extrahiert. Dieses wurde wiederum im Ar-Strom/öV abgetrennt. Nach einer Pentanwäsche verblieben 930mg (1,9mmol, $\approx 65\%$ d.Th.) dunkelbraunes Pulver.

Np-Gehalt: theor.: 47,7%, exp.: 47,7%



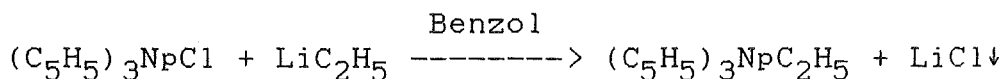
750mg cp_3NpCl (1,6mmol) und 205mg (1,9mmol) Kaliumpyrazolid wurden in einer Benzol/THF-Mischung 24 Stunden lang kalt gerührt, bis kein Chlorid mehr in der beruhigten, überstehenden Lsg. nachgewiesen werden konnte. Aus der dunkelgrünbraunen, noch schwach alkalischen Lsg. ergab sich ein dunkelrotbrauner Rückstand nach Abziehen des LM-Gemischs. Das Rohprodukt wurde anschließend 24 Stunden lang mit Benzol extrahiert, danach das Extraktionsmittel bei 70°C Badtemperatur abgezogen. Das dunkelbraune Pulver wurde mit Pentan gewaschen und wog 413mg (0,83mmol, $\approx 52\%$ d.Th.).

Np-Gehalt: theor.: 47,5%, exp.: 46,8%



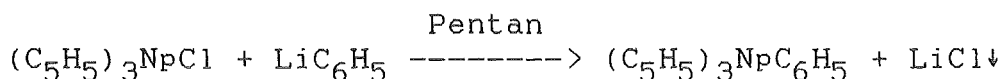
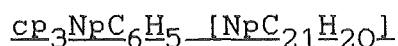
820mg cp_3NpCl (1,75mmol) und 1ml zweimolare, etherische Methyl-Lithium-Lösung (≈ 2 mmol) wurden in Pentan 24 Stunden lang kalt, dann 24 Stunden am Rückfluß gerührt, bis die Lsg. chloridfrei war. Nach Abziehen des LM-Gemisches im Ar-Strom/ÖV gab man das hellbraune Pulver auf eine Fritte zur Pentan-Extraktion, wobei das Produkt vergleichsweise sehr gut mit Cognac-Farbe löslich war. Nach 48 Stunden wurde abgebrochen und das Pentan im Ar-Strom/ÖV vertrieben, wonach 422mg (0,97mmol, $\approx 55\%$ d.Th.) rehbraunes Pulver übrig blieben.

Np-Gehalt: theor.: 53,0%, exp.: 51,5%



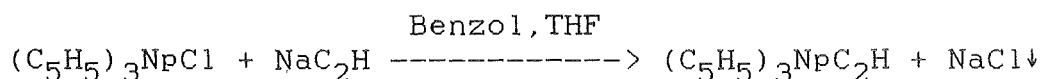
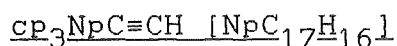
1,64g cp_3NpCl (3,5mmol) wurden in Benzol vorgelegt. 3,9ml einmolare, benzolische Ethyl-Lithium-Suspension ($\approx 3,9$ mmol) wurden zugegeben und 48 Stunden gerührt, bis in der überstehenden dunkelbraunen Lsg. kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte. Nach Entfernen des LM im Ar-Strom/HV wurde das hellbraune Pulver mit Pentan 45 Stunden lang extrahiert. Bei RT ließ sich das Pentan im Ar-Strom vertreiben. Es verblieb ein hellbraunes Pulver (755mg, 1,64mmol, $\approx 47\%$ d.Th.). Dieses verbrannte an der Luft sofort.

Np-Gehalt: theor.: 51,4%, exp.: 51,4%



In Pentan wurden 1,26g cp_3NpCl (2,7mmol) und 1,5ml zwei-molare ether-benzolische Phenyl-Lithium-Suspension (≈ 3 mmol) 100 Stunden lang intensiv gerührt. Dann erst war die überstehende, beruhigte Lsg. chloridfrei. Nach Abzug des LM-Gemisches wurde mit Pentan 16 Stunden lang extrahiert. Es ergab sich eine tiefrote Lsg. des Produkts. Nachdem man das Extraktionsmittel im Ar-Strom/HV vertrieben hatte, verblieb ein rotbraunes, harziges Produkt, das sich nur nach Versprödung durch flüssig-Stickstoff-Kühlung von der Gefäßwand ablösen ließ (600mg, 1,17mmol, $\approx 44\%$ d.Th.). Auch die Sublimation unter teilweiser Zersetzung bei $130^\circ C/10^{-5}$ torr ergab in der Kühlzone tiefrote, wachsweiche Kristalle.

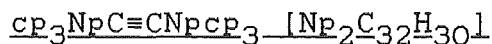
Np-Gehalt: theor.: 46,5%, exp.: 45,0%, 45,6% (subl.)



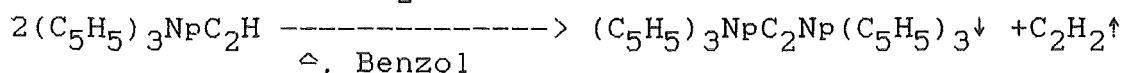
1,45g cp_3NpCl (3,1mmol) und 1,6ml 11-15%ige, Xylol-Natrium-Acetylid-Suspension wurden kalt 24 Stunden in THF/Benzol gerührt. In der beruhigten, dunkelrotbraunen Lösung konnte kein Chlorid mehr nachgewiesen werden, sie reagierte noch stark alkalisch in Wasser. Das LM-Gemisch wurde im Ar-Strom unter gelindem Erwärmen und HV entfernt. Bei der Extraktion des rotbraunen Rückstands mit Pentan bildete sich sofort eine orangebraune Lsg., in der sich zusehends schwarzbraune Kristalle bildeten. Nach 12 Stunden wurde die überstehende Lsg. abdekantiert und die Kristalle (210mg, 0,46mmol, $\approx 15\%$ d.Th.) wurden isoliert.

Auf der Fritte verblieb viel tiefbrauner Rückstand.

Np-Gehalt: theor.: 51,8%, exp.: 52,1%

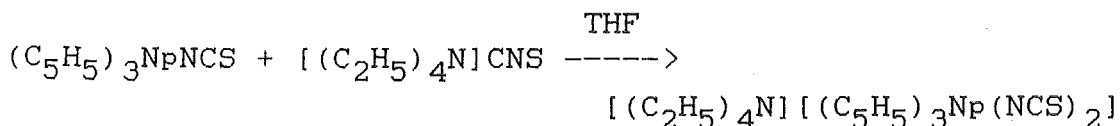
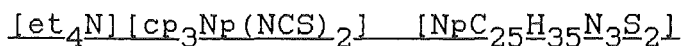


kat. C_2H^- od.

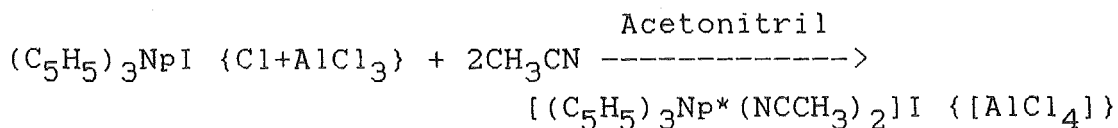


Der bei der cp_3Np Acetylid-Darstellung auf der Fritte verbliebene Rückstand wurde weiter 150 Stunden lang mit Benzol extrahiert. Es bildete sich langsam eine kupferbraune Suspension in der Vorlage. Nach dem Abkühlen wurde die überstehende, nur schwach orangefarbene Lsg. abdekantiert, das Produkt mit Pentan gewaschen und am ÖV getrocknet. Es verblieben 800mg (0,9mmol, $\approx 58\%$ d.Th.) bronzefarbenes, feinkristallines Pulver.

Np-Gehalt: theor.: 53,35%, exp.: 53,4%

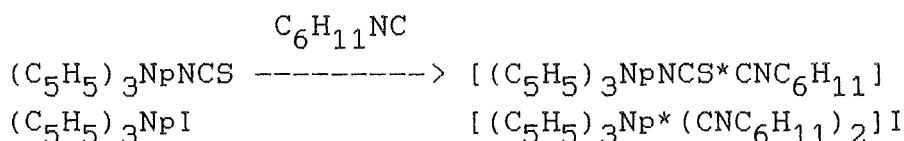


350mg cp_3NpNCS (0,7mmol) und 54,3mg frisch vakuumgetrocknetes Teraethylammoniumrhodanid (0,7mmol) wurden in wenig THF 15 Stunden lang gerührt. Die Lsg. verfärbte sich zusehends von dunkelbraun nach rotbraun. Das THF wurde vertrieben und das rotbraune Pulver mit wenig Pentan gewaschen.

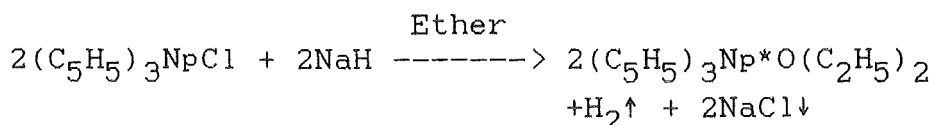
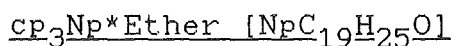


cp₃NpI oder cp₃NpCl mit stöchiometrischer Menge Aluminiumchlorid wurden in wenig Acetonitril suspendiert, über Nacht stehengelassen und anschließend die überstehende Lsg. verworfen. Bei dem Versuch mit Aluminiumchlorid bildeten sich rote Kristalle.

Cyclohexylisonitriladdukt von cp₃NpNCS und cp₃NpI



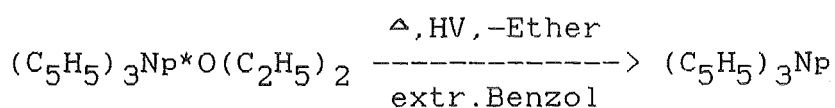
Die cp₃NpX-Verbindungen wurden in Cyclohexylisonitril suspendiert und über Nacht stehen gelassen. Durch Zugabe von wenig Pentan konnten die Addukte ausgefällt werden. Überschüssiges, anhaftendes Isonitril konnte nur durch Pentanwäsche abgelöst werden, wobei aber auch die Komplexstöchiometrie gestört wurde. Das Diaddukt war bei RT nur wenige Tage stabil, dann verlief es zu einem klebrigen Öl.



1,24g cp₃NpCl (2,65mmol) und ca 65mg Natriumhydrid (2,7

mmol) wurden zusammen in Diethylether kalt gerührt, wobei die Farbe der Suspension allmählich von dunkelbraun nach hellgrün umschlug. In der überstehenden Lsg. konnte noch ein wenig Chlorid nachgewiesen werden, aber im optischen Spektrum fehlten die charakteristischen Banden der vierwertigen Verbindung. Zur Reinigung wurde 24 Stunden lang mit Diethylether extrahiert. Das LM wurde vertrieben, und es verblieb ein dunkelgrünes, jetzt Chlorid-freies, höchst empfindliches Pulver (948mg, 1,9mmol, ≈71% d.Th.). An der Luft verbrennt es unter Funkenbildung. Bereits beim Hantieren im Ar-Strom verliert das Ether-Addukt langsam die Base. Die Analysen ergeben mit der Zeit einen ansteigenden Np-Gehalt.

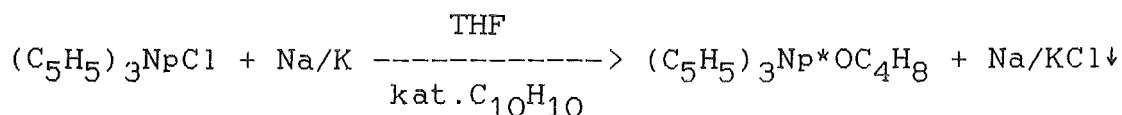
Tris(cyclopentadienyl)neptunium(III) [NpC₁₅H₁₅]



Die Extraktion des Ether-Addukts führt zum adduktfreien, olivbraunen Tris(cyclopentadienyl)neptunium.

Np-Gehalt: theor.: 54,85%, exp.: 54,4%

cp₃Np*THF [NpC₁₉H₂₃O]



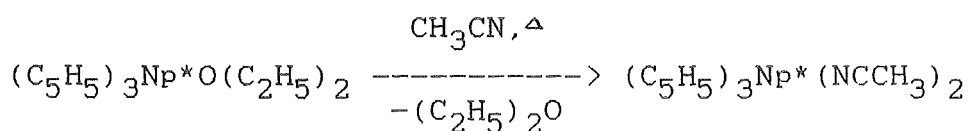
cp₃NpCl konnte mit Alkalimetall in THF leicht reduziert werden, wenn man dabei intensiv rührte (die Naphtalin-Zugabe /116/ hätte eine wesentlich schnellere Umsetzung bewirkt, seine Abtrennung am HV bei gelindem Erwärmen erschien bei größeren Substanzmengen angesichts der hohen Empfindlichkeit der dreiwertigen Verbindungen als proble-

matisch). Durch zweistündige THF-Extraktion des getrockneten Rohprodukts erhielt man nach Vertreiben des LM das olivbraune THF-Addukt (Ausbeuten 70-80%).

Np-Gehalt: theor.: 47,0%, exp.: 46,7%, 47,3%(HV,5h)

Daneben verdrängt THF als starke Lewis-Base (wie auch Cyclohexylisonitril) die schwächere Base Diethylether aus dessen cp_3Np -Addukt.

1:2-Diaddukt mit Acetonitril [$NpC_{17}H_{18}N$]



Das 1:1-Addukt mit Diethylether wurde in wenig Acetonitril suspendiert und erhitzt. Beim langsamen Abkühlen der dunkelgrünen Lsg. im Wasserbad fielen grobe, schwarzgrüne Kristalle des 1:2-Diaddukts mit Acetonitril aus. Die überstehende, nur noch schwach grüne Lsg. wurde verworfen. Np-Gehalt: theor.: 46,1%, exp.: 45,8±0,5%

Vorkommende An- und Ln-Vergleichssubstanzen

Die Ln- und An-Vergleichssubstanzen wurden ähnlich wie die Np-Verbindungen dargestellt. In allen Fällen wurde das Lösungs/Extraktionsmittel nicht im Ar-Strom verdrängt, sondern am ÖV in eine Kühlfalle abdestilliert.

(Einige der Darstellungen wurden ausgeführt von E.Dornberger und Dr.C.Apostolidis)

Die Verbindungen werden ihrem Vorkommen im Text folgend aufgelistet.

		Seite
$\text{cot}_2\text{U}\{\text{Th}, \text{Pu}\}$	$[\text{U}\{\text{Th}, \text{Pu}\}\text{C}_{16}\text{H}_{16}]$	12-21
$\text{K}[\text{cot}_2\text{La}\{\text{Ce}, \text{U}\}]$	$[\text{La}\{\text{Ce}, \text{U}\}\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{K}]$	22
$\text{cp}_4\text{Th}\{\text{U}\}$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{20}\text{H}_{20}]$	23-27
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{NCS}$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NS}]$	32-34
cp_3UCl	$[\text{UC}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}]$	36
cp_3UI	$[\text{UC}_{15}\text{H}_{15}\text{I}]$	37
$\text{cp}_3\text{USO}_4\text{Ucp}_3$	$[\text{U}_2\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}]$	38
cp_3Upyr	$[\text{UC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}]$	41
cp_3UMe	$[\text{UC}_{16}\text{H}_{18}]$	48-52
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{Ph}$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{21}\text{H}_{20}]$	49-52, 55
$\text{cp}_3\text{Th}(\text{grün}), (\text{violett})$	$[\text{ThC}_{15}\text{H}_{15}]$	56, 87
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}\equiv\text{CH}$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{17}\text{H}_{16}]$	59-66
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}\equiv\text{CTh}\{\text{U}\}\text{cp}_3$	$[\text{Th}_2\{\text{U}_2\}\text{C}_{32}\text{H}_{30}]$	60-66
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}(\text{NCS})_2]$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{S}_2]$	72-76
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{NCS}*\text{NCCH}_3$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}]$	72-76
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{NCS}*\text{NCCH}(\text{CH}_3)_2$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}]$	72-76
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{NCS}*\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}]$	72-76
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{NCS}*\text{CNCy}$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}]$	72-76
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{cp}_3\text{UC}\equiv\text{CH}*\text{NCS}]$	$[\text{UC}_{26}\text{H}_{36}\text{NS}]$	72, 73
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}\equiv\text{CH}*\text{NCCH}_3$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}]$	72-76
$\text{cp}_3\text{UF}*\text{CNCy}$	$[\text{UC}_{22}\text{H}_{26}\text{NF}]$	72
$\text{cp}_3\text{Th}\{\text{U}\}\text{Cl}*\text{CNCy}$	$[\text{Th}\{\text{U}\}\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NCl}]$	72
$\text{cp}_3\text{UBr}*\text{CNCy}$	$[\text{UC}_{22}\text{H}_{26}\text{NBr}]$	72
$[\text{cp}_3\text{U}^*(\text{NCCH}_3)_2]\text{I}$	$[\text{UC}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{I}]$	72, 75
$[\text{cp}_3\text{U}^*(\text{CNCy})_2]\text{I}$	$[\text{UC}_{29}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{I}]$	72, 75
$[\text{cp}_3\text{U}^*(\text{NCCH}_3)_2][\text{AlCl}_4]$	$[\text{UC}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Al}]$	72, 75
$[\text{cp}_3\text{U}^*(\text{CNCy})_2][\text{AlCl}_4]$	$[\text{UC}_{29}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Al}]$	72, 75
$[\text{cp}_3\text{U}^*(\text{NCCH}_3)_2][\text{BF}_4]$	$[\text{UC}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{F}_4\text{B}]$	72
$[\text{cp}_3\text{U}^*(\text{NCCH}_3)_2][\text{BPh}_4]$	$[\text{UC}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{B}]$	72
$[\text{cp}_3\text{U}^*(\text{CNCy})_2][\text{BPh}_4]$	$[\text{UC}_{53}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{B}]$	72
$[\text{cp}_3\text{U}^*(\text{NCCH}_3)_2][\text{ReO}_4]$	$[\text{UC}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}]$	78, 79
cp_3U	$[\text{UC}_{15}\text{H}_{15}]$	85-87
$\text{cp}_3\text{U}^*\text{THF}$	$[\text{UC}_{19}\text{H}_{23}\text{O}]$	47, 89, 91
$\text{cp}_3\text{Pr}\{\text{La}, \text{Ce}\}^*(\text{NCCH}_3)_2$	$[\text{Pr}\{\text{La}, \text{Ce}\}\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2]$	95, 96

V Meßverfahren und Ergebnisse

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Substanzen wurden im Bereich 4000 - 2000 cm^{-1} als KBr-Preßlinge mit einem Perkin Elmer 283-Spektralphotometer aufgenommen. Es zeigte sich, daß selbst empfindlichste Substanzen in der KBr-Matrix noch ausreichend lang stabil sind (mindestens 1 Stunde).

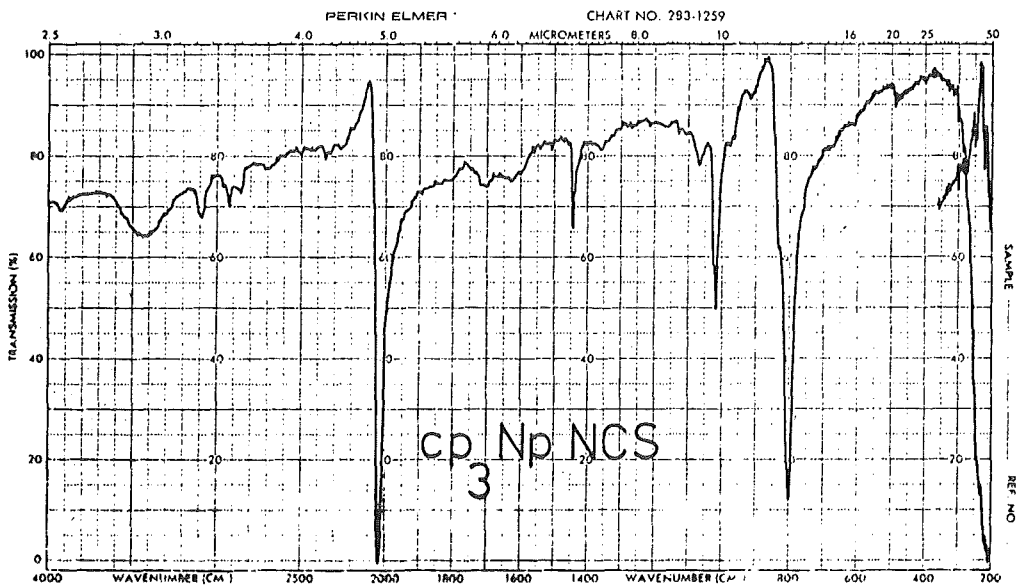
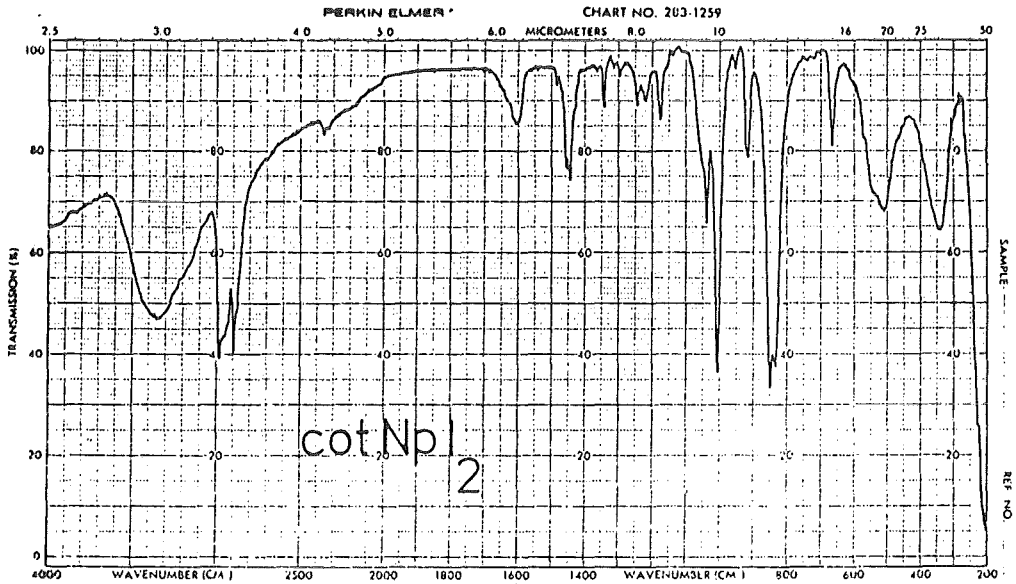
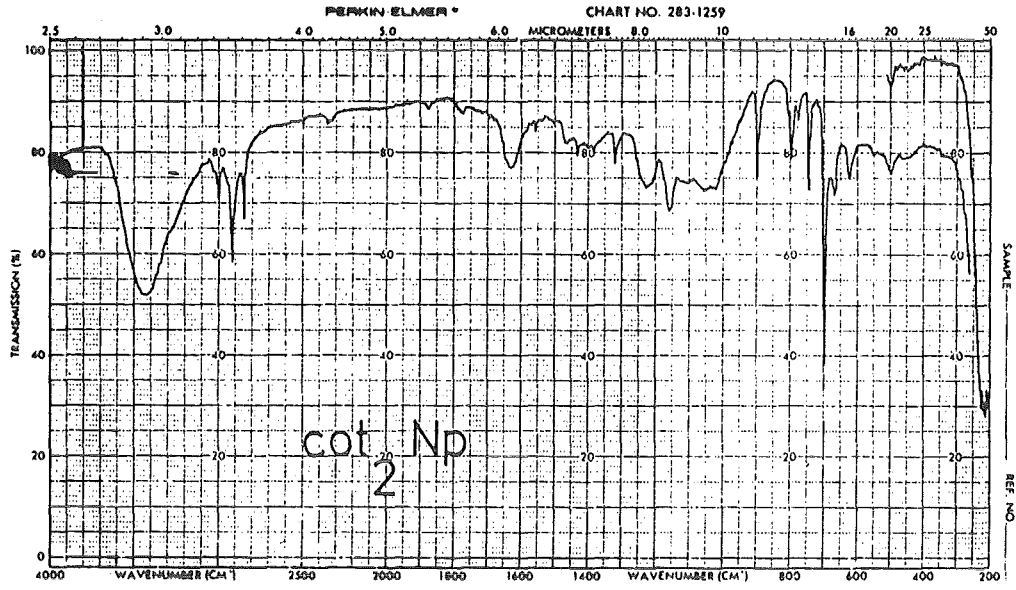
Im Text werden nur eigene Meßwerte angegeben, es können geringe Abweichungen von veröffentlichten Werten auftreten (meist in Nujol-Film gemessen). Die genaue Bandenlage ist zuweilen abhängig von der Aufnahmetechnik, der Meßzeit und der Konzentration. Die in den Tabellen nicht aufgeführten Banden sind entweder Oberschwingungen bzw. Absorptionen von Zersetzungsprodukten, leicht erkenntlich an deren Intensitätszunahme während der Messung.

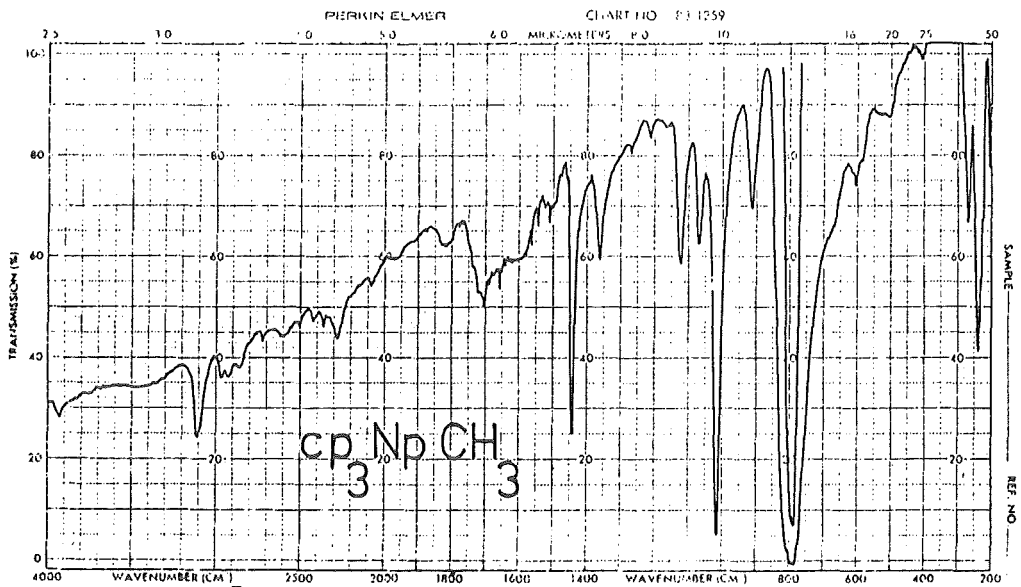
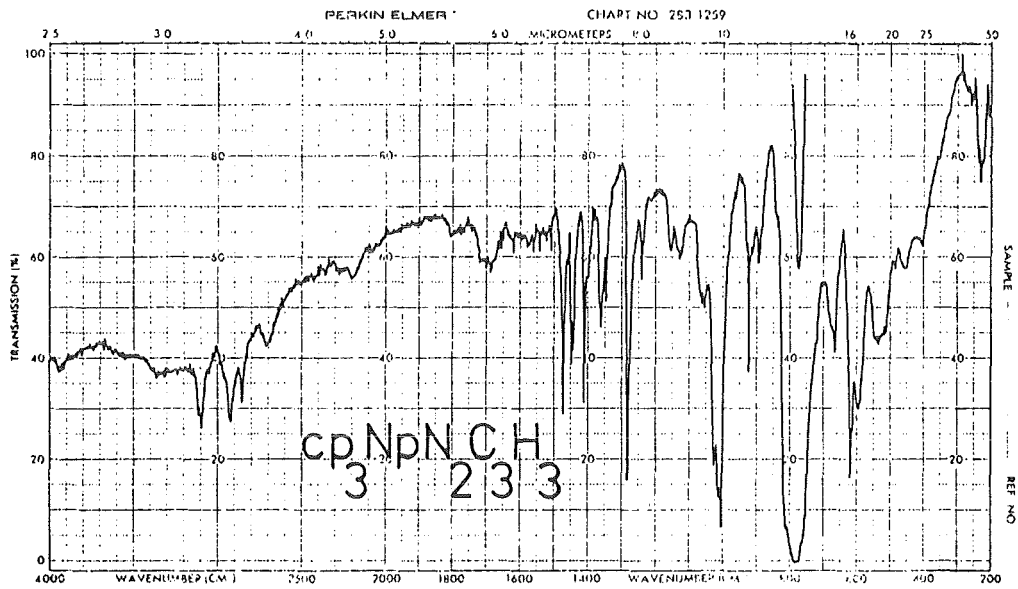
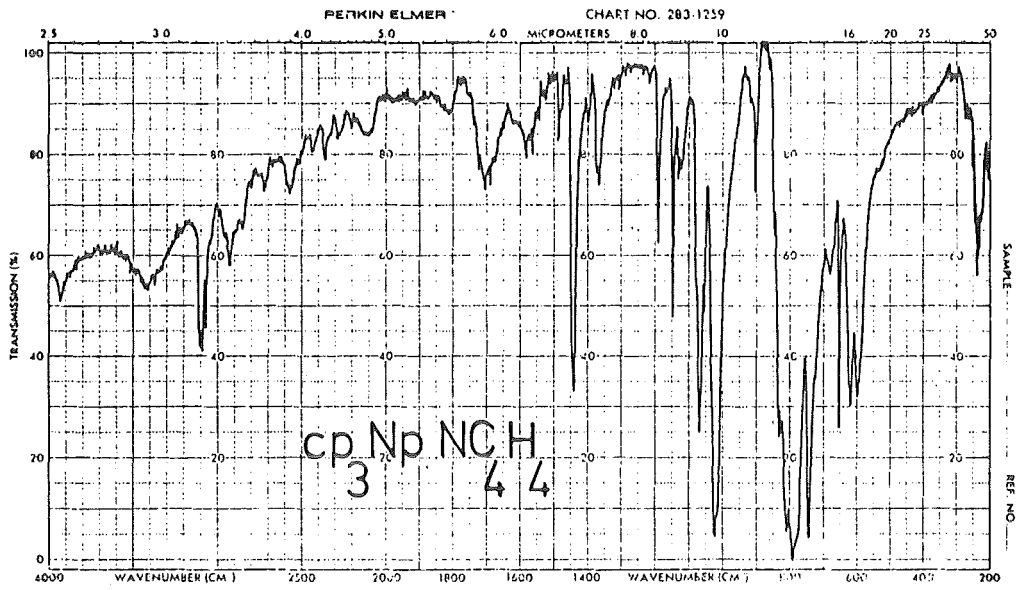
FIR-Spektren

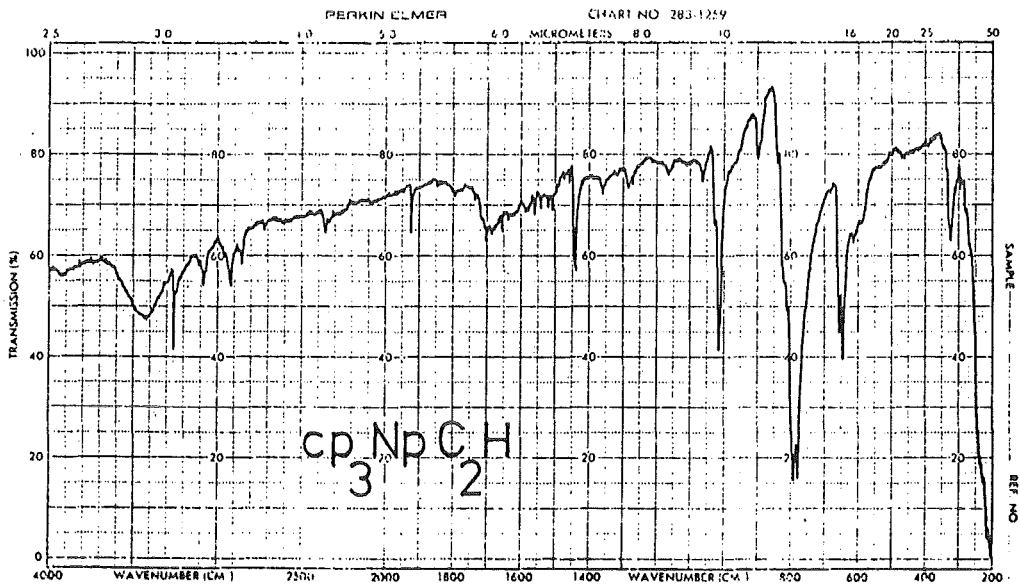
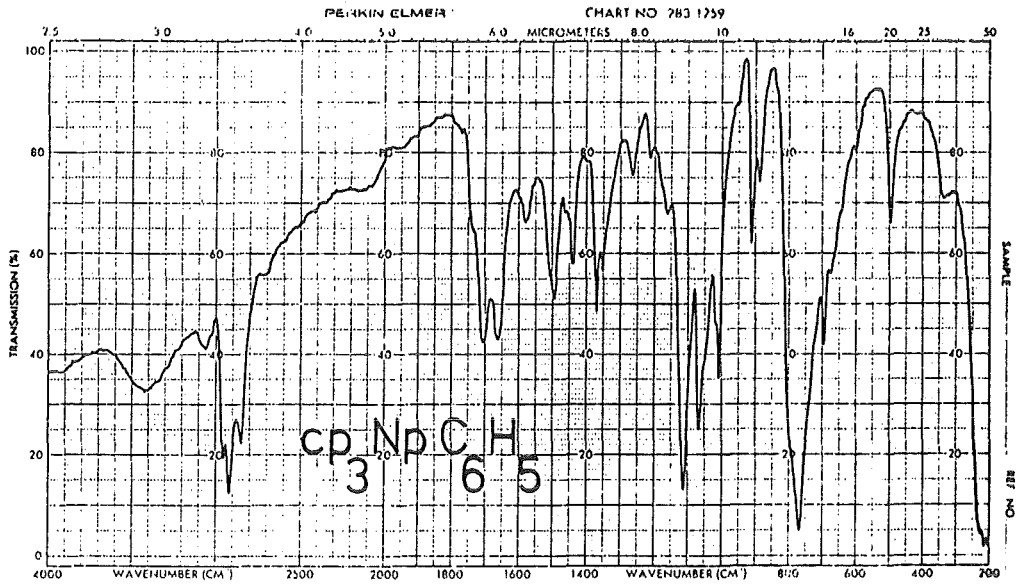
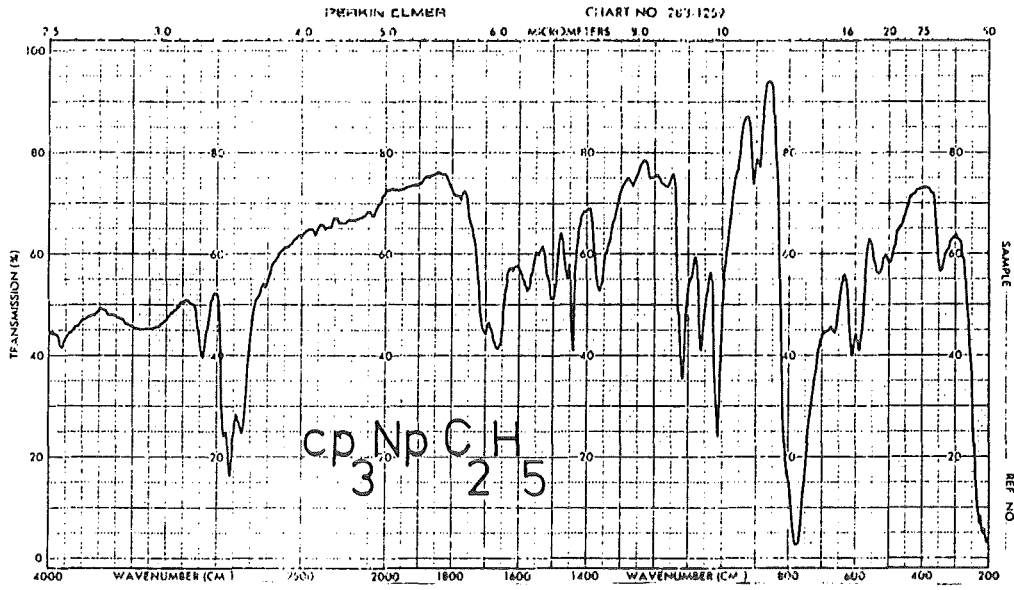
Die FIR-Spektren wurden im Bereich 400 - 40 cm^{-1} als PE-Preßlinge mit einem Beckman Fourier Spektrophotometer FS 720 aufgenommen. Die folgenden Bilder zeigen die "double beam"-Ausgabe des Gerätes.

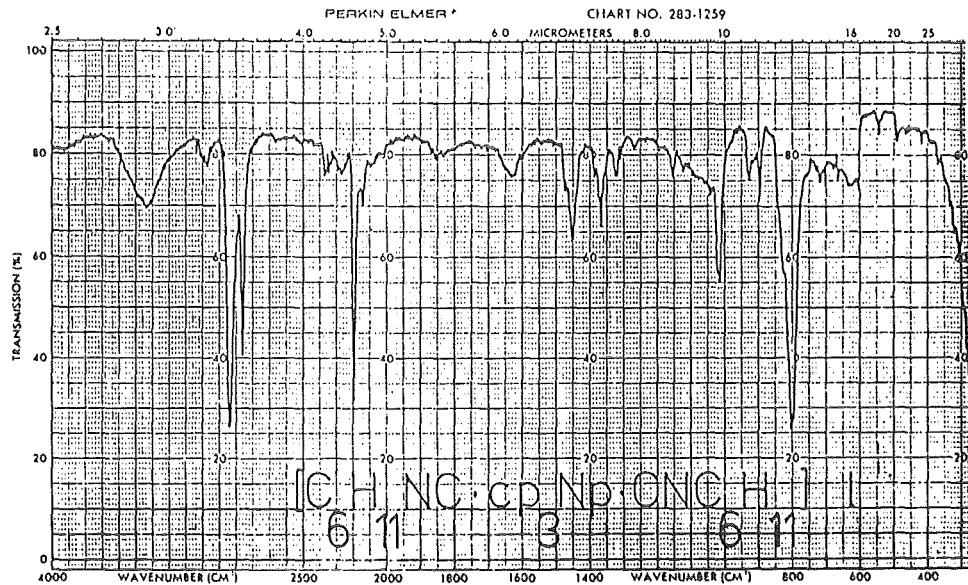
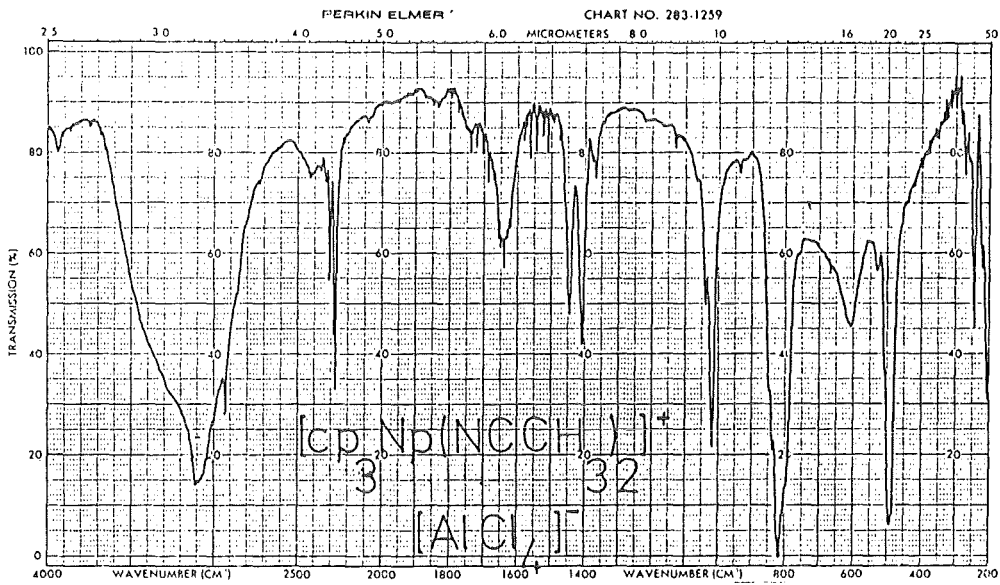
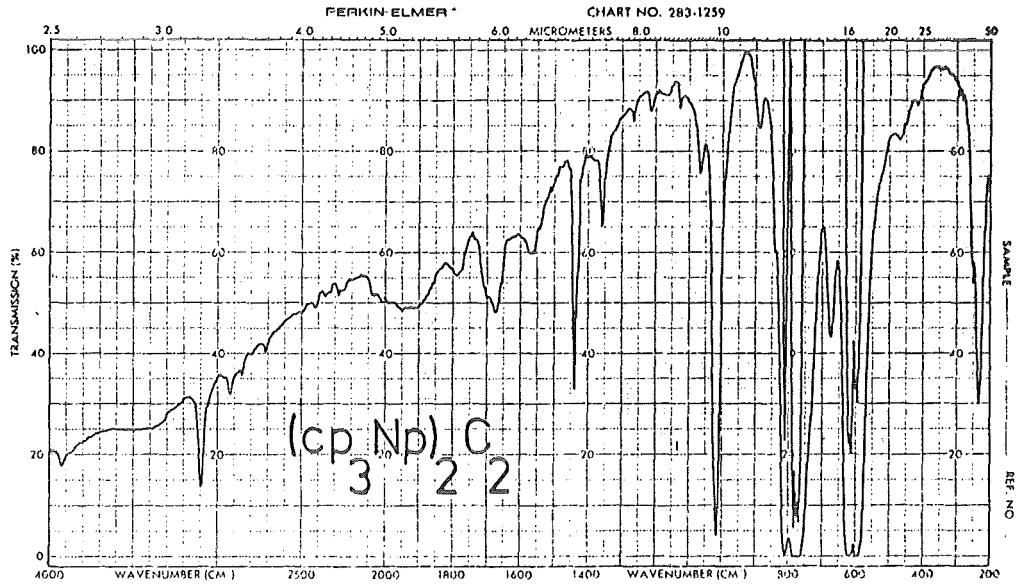
Optische Spektren

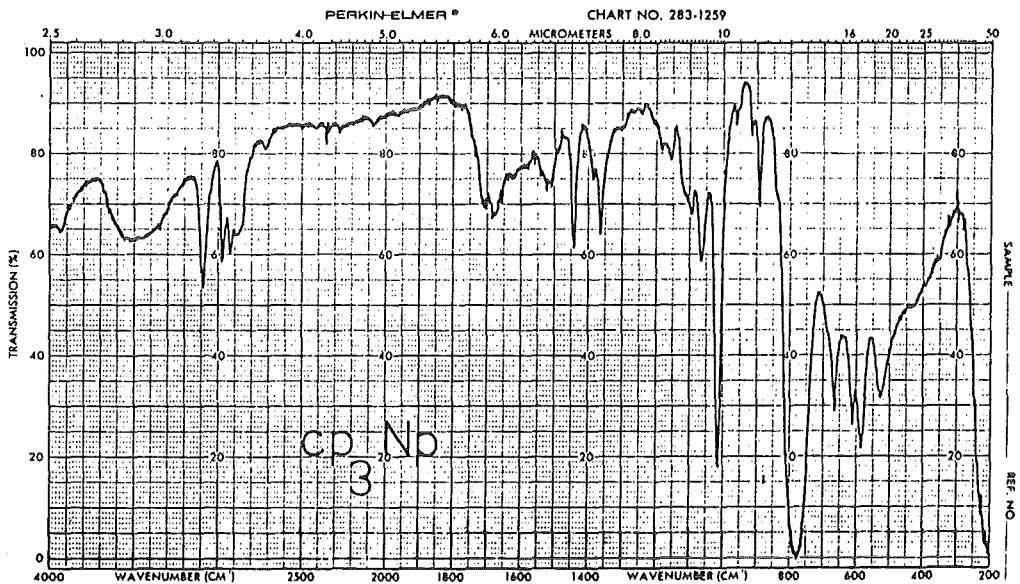
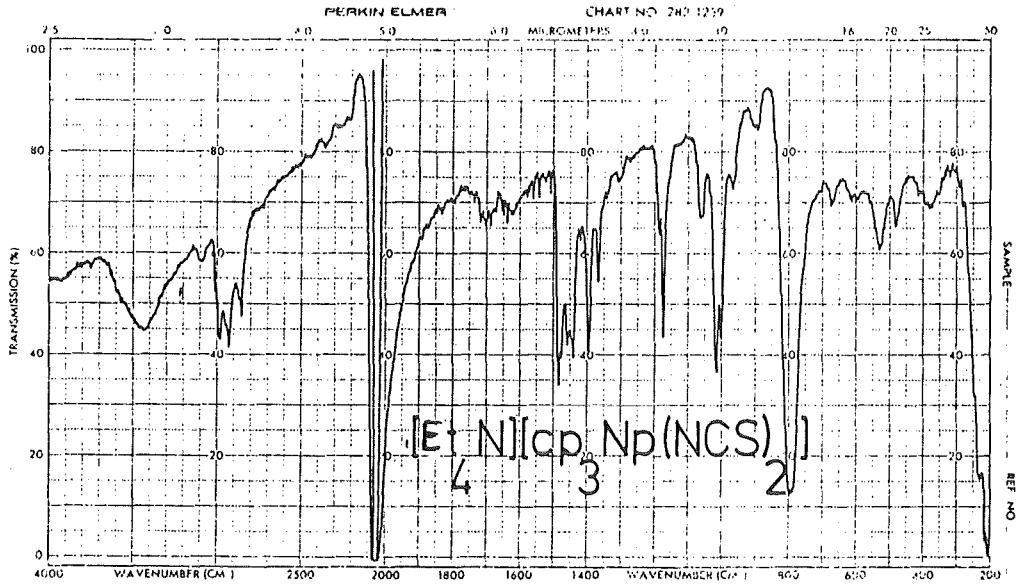
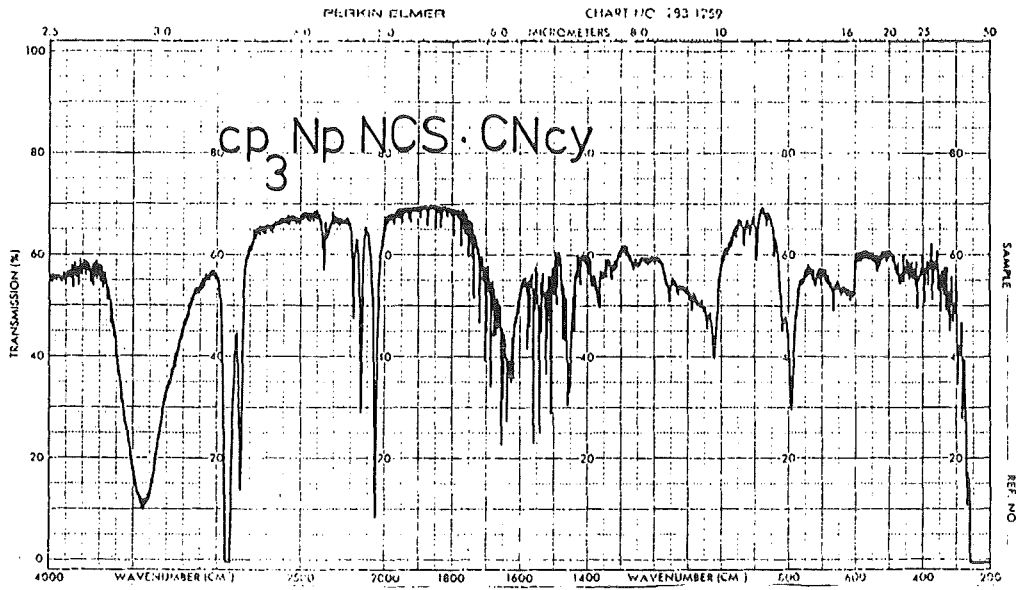
Die optischen Absorptions-Spektren der Verbindungen im Bereich (2500)1700-500(200) nm wurden entweder in Lösung in Quarzglasküvetten oder als feste Teflon- oder KBr-Preßlinge mit einem CARY 17-Spektralphotometer aufgenommen. Die angeführten Spektren sind, falls nicht anders angegeben, die Lösungsspektren in Pentan.

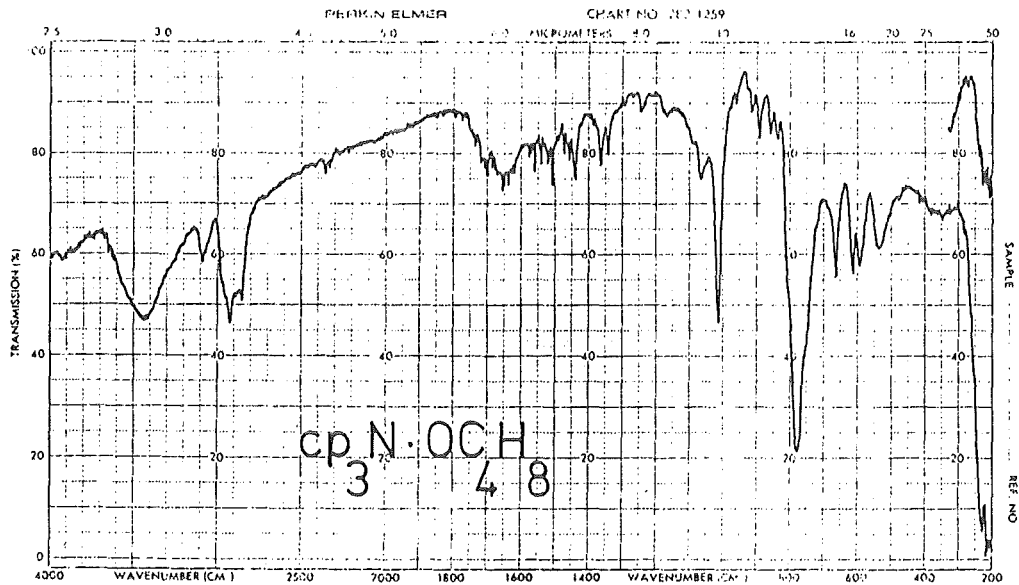
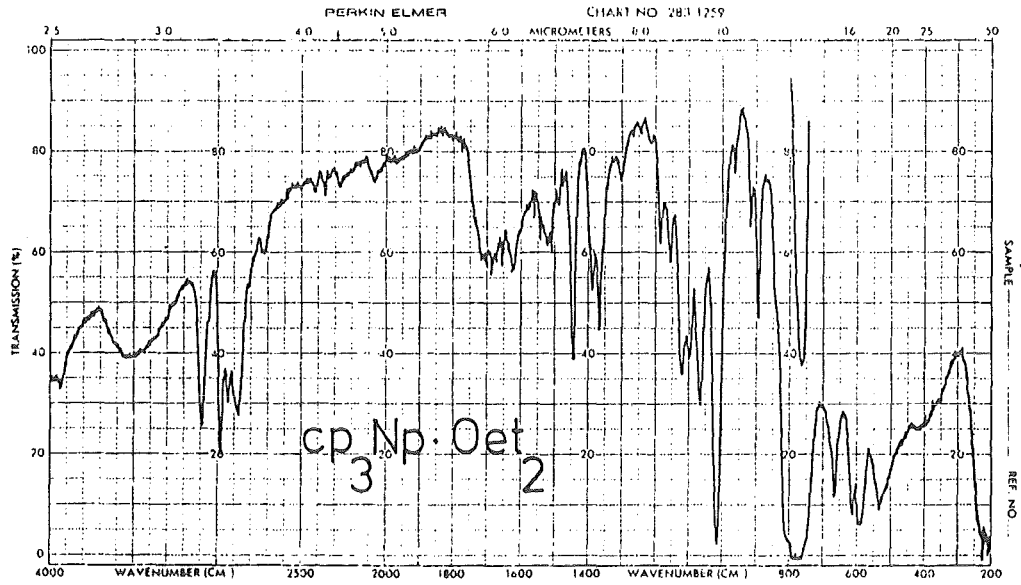
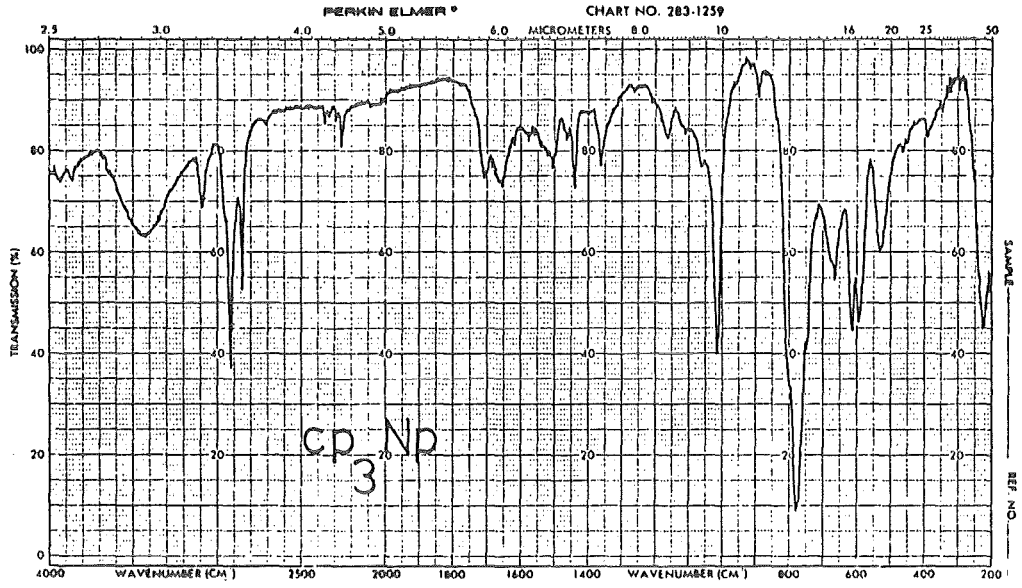


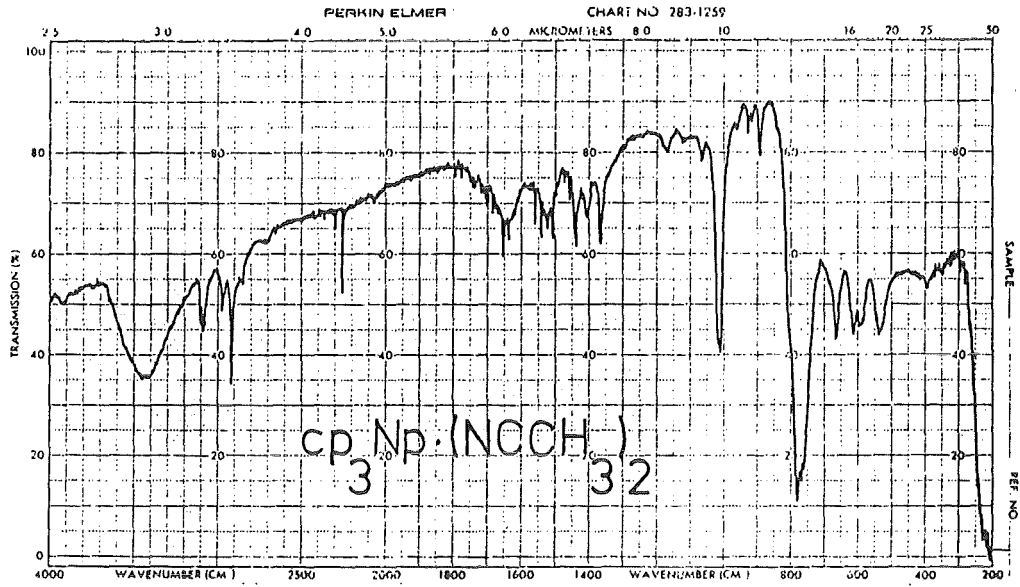


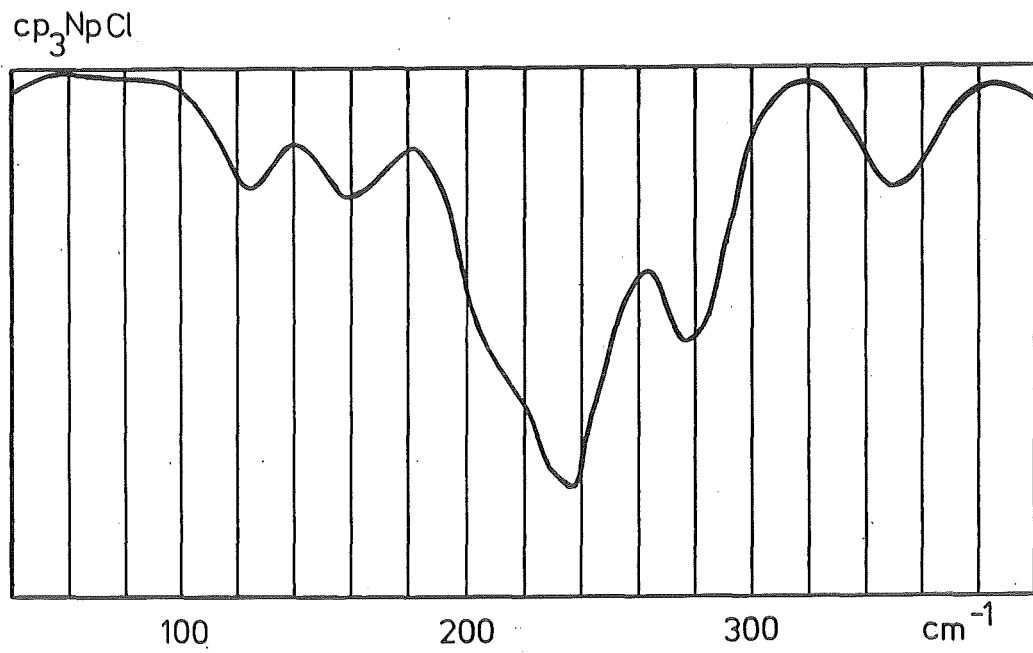
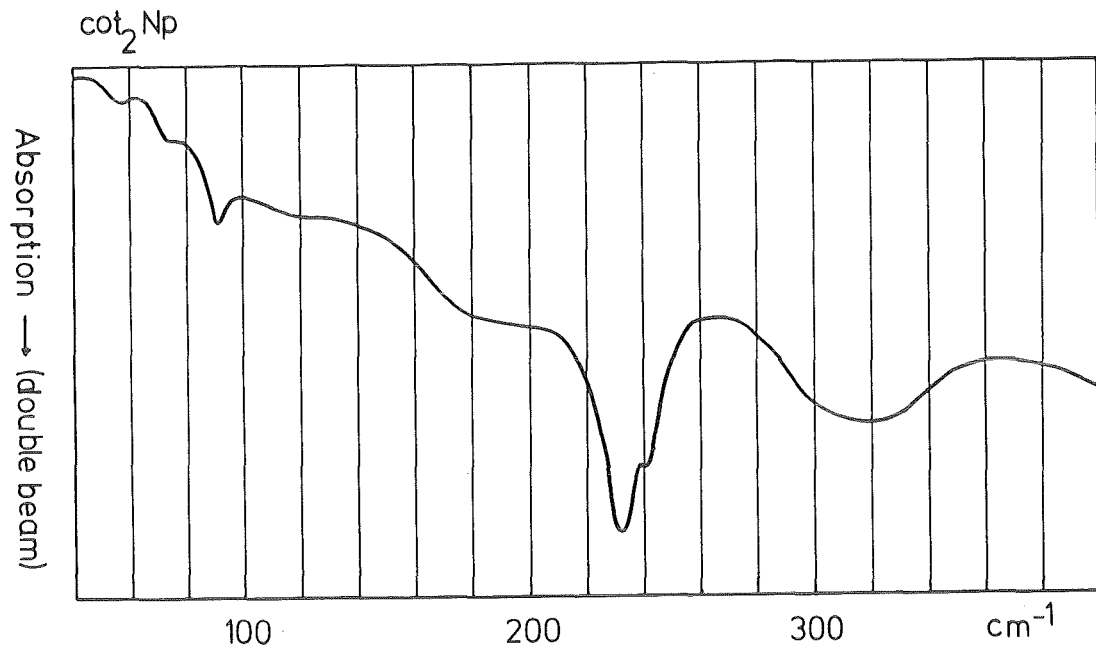




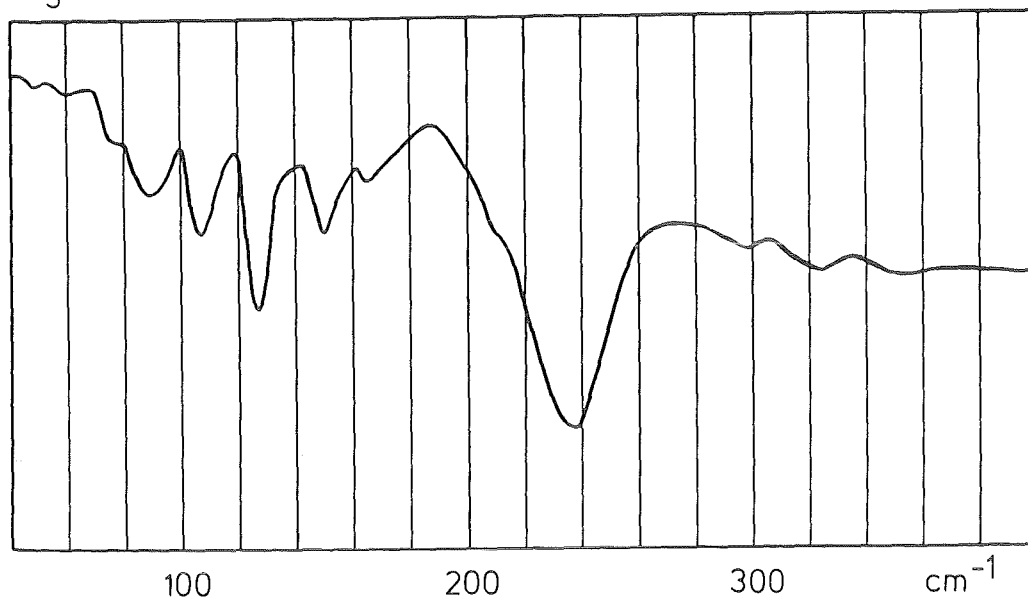




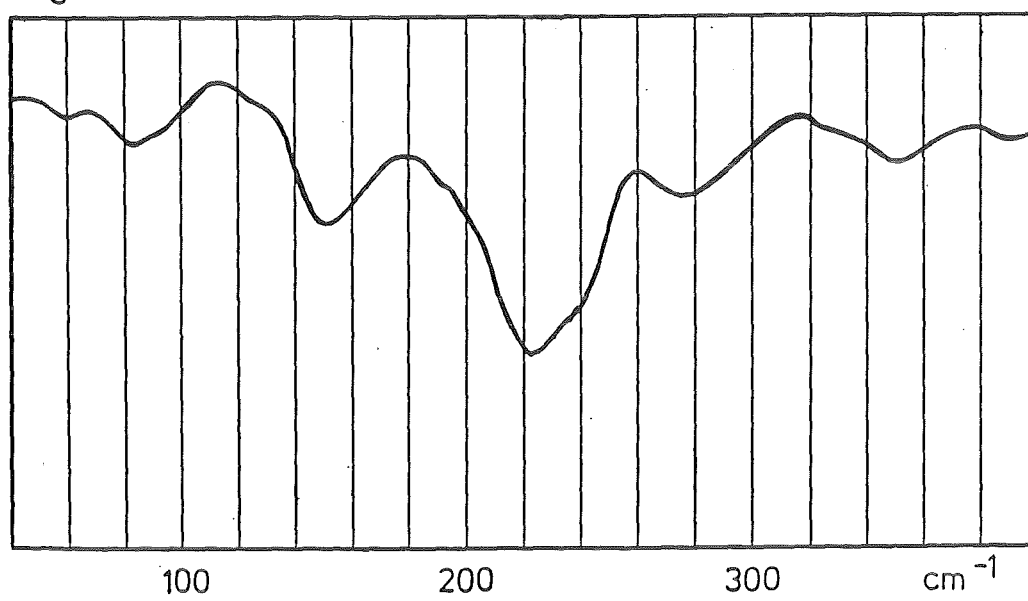


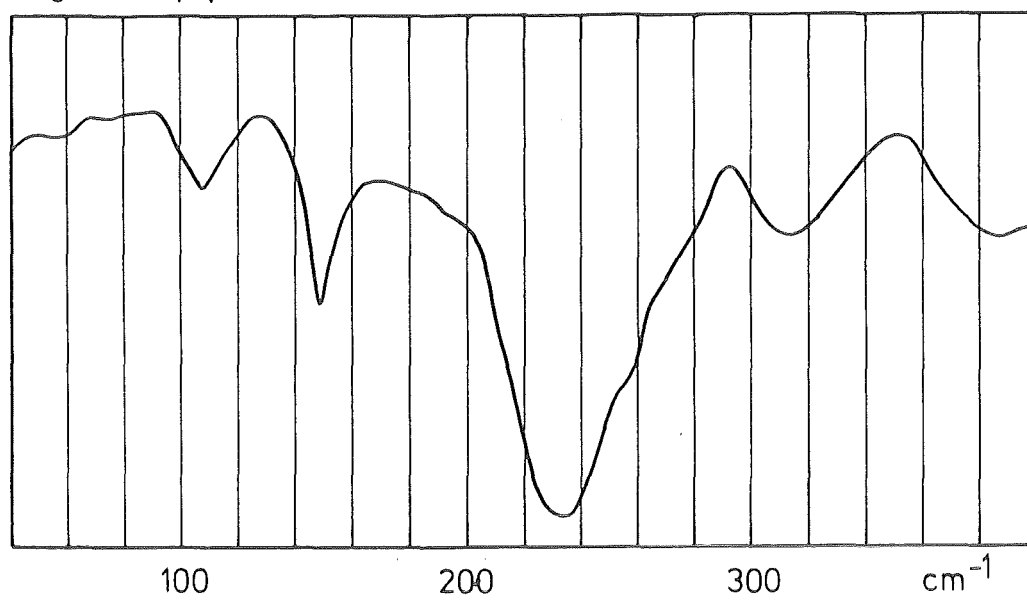
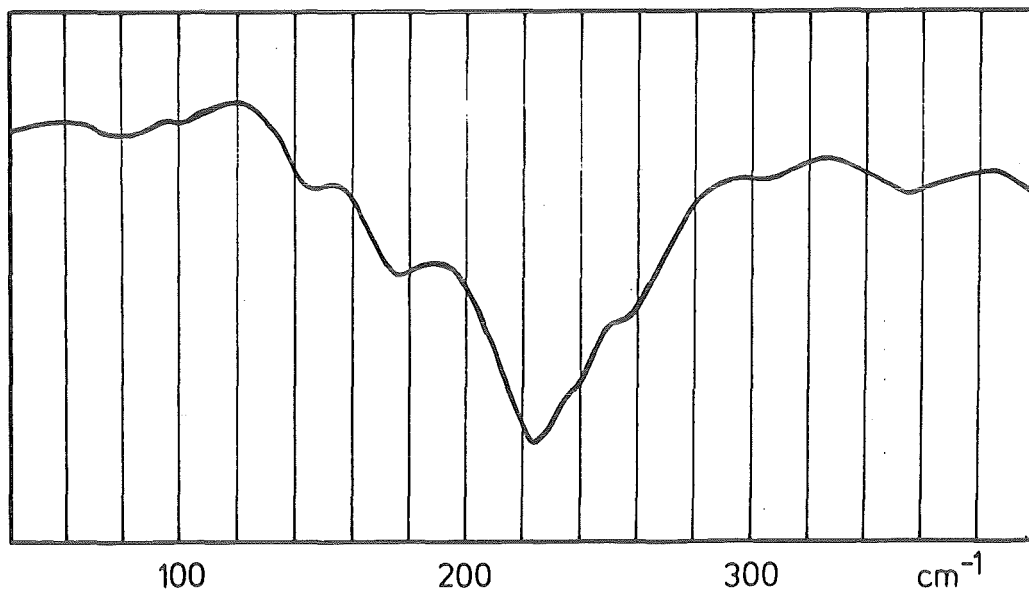
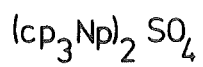


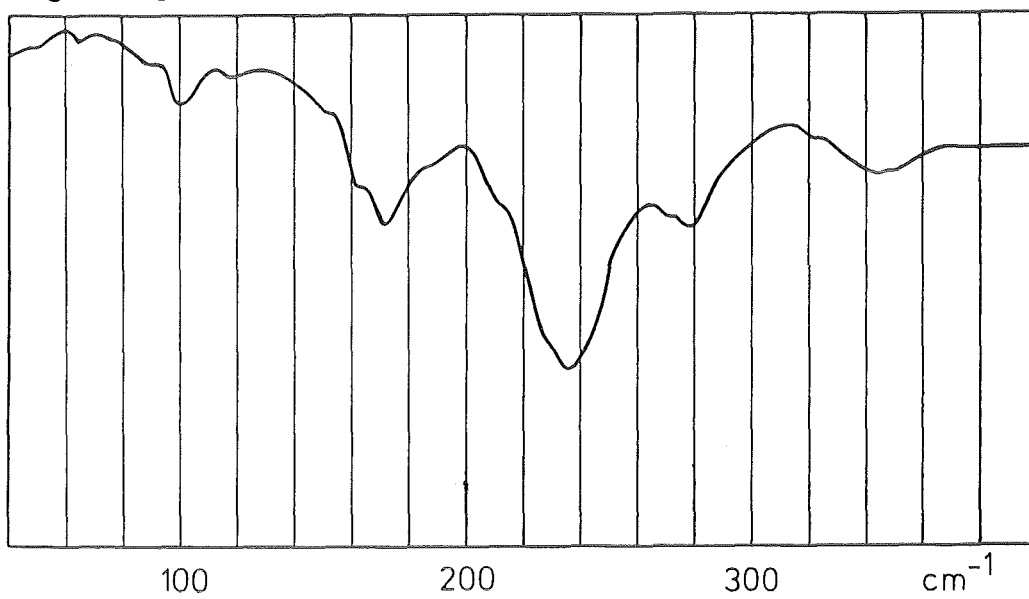
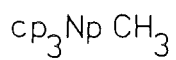
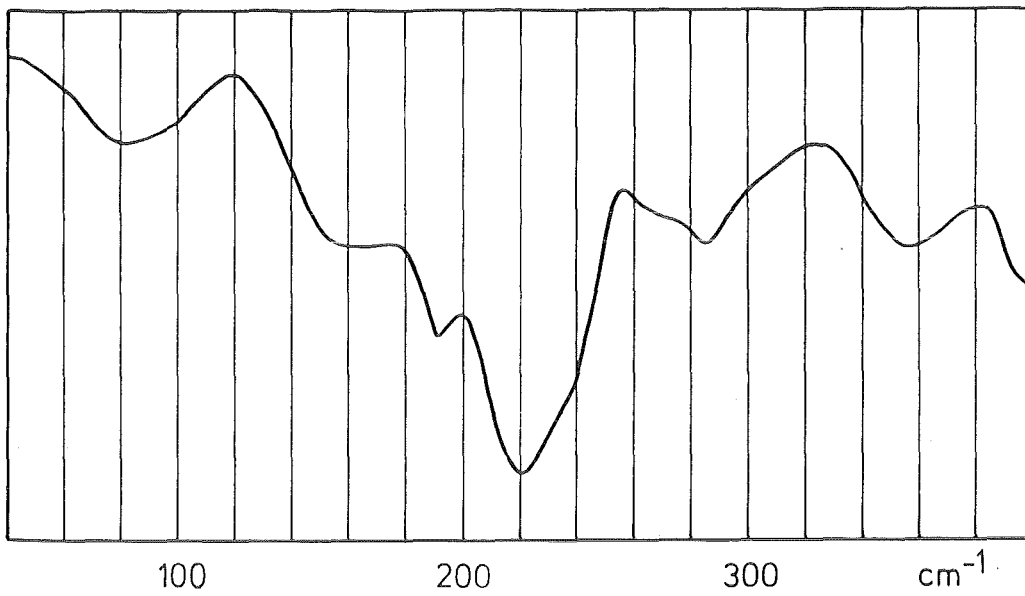
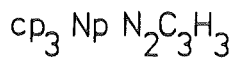
$\text{cp}_3\text{Np I}$



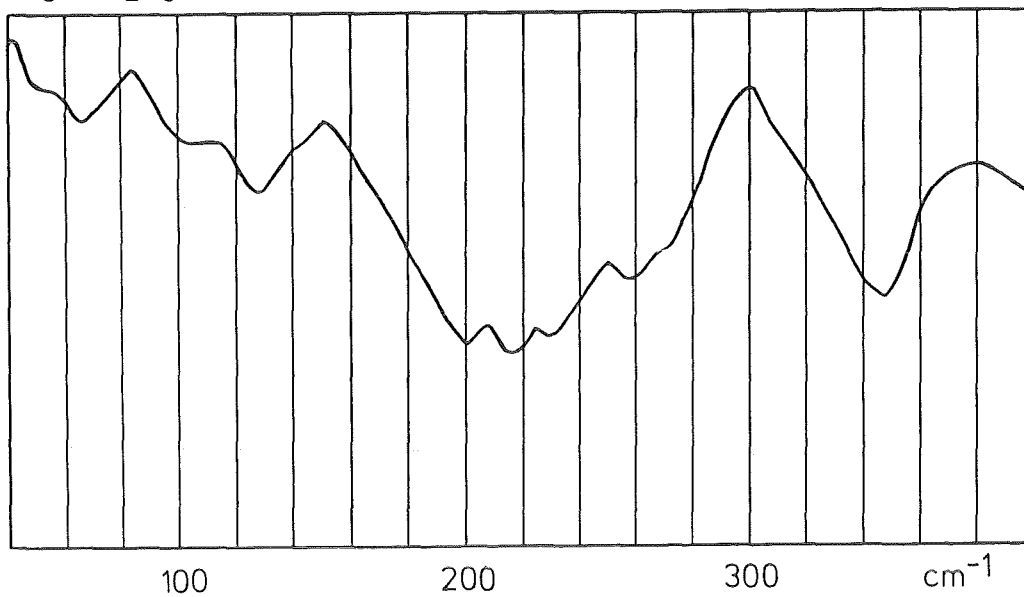
$\text{cp}_3\text{Np NCS}$



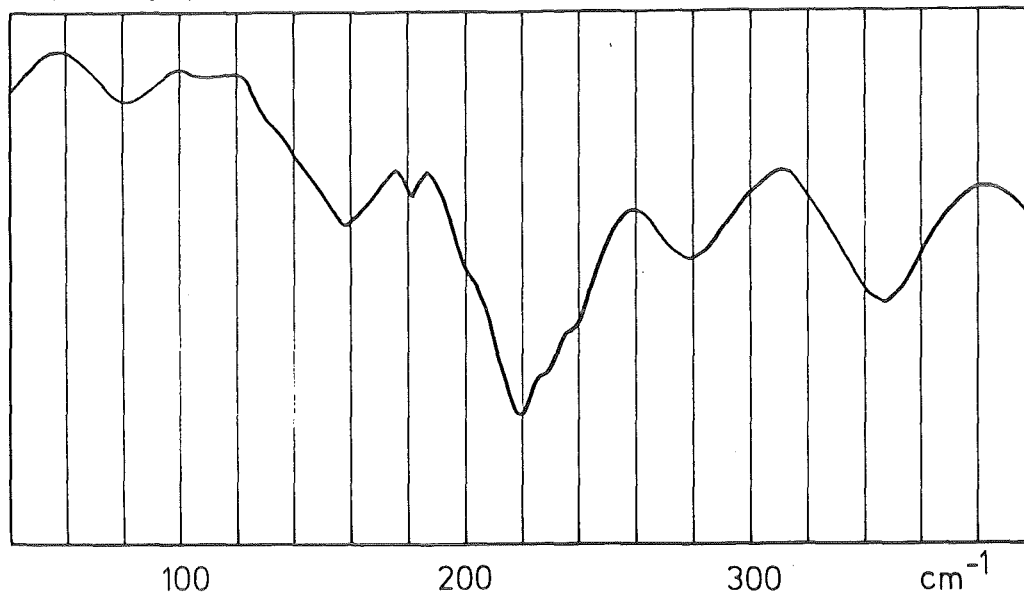




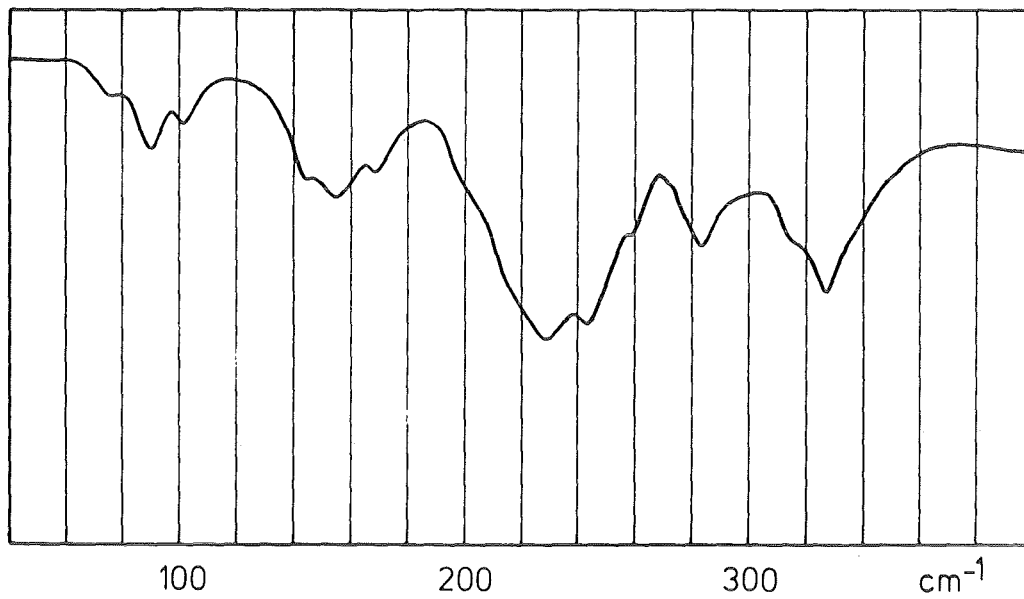
$\text{cp}_3\text{NpC}_2\text{H}_5$



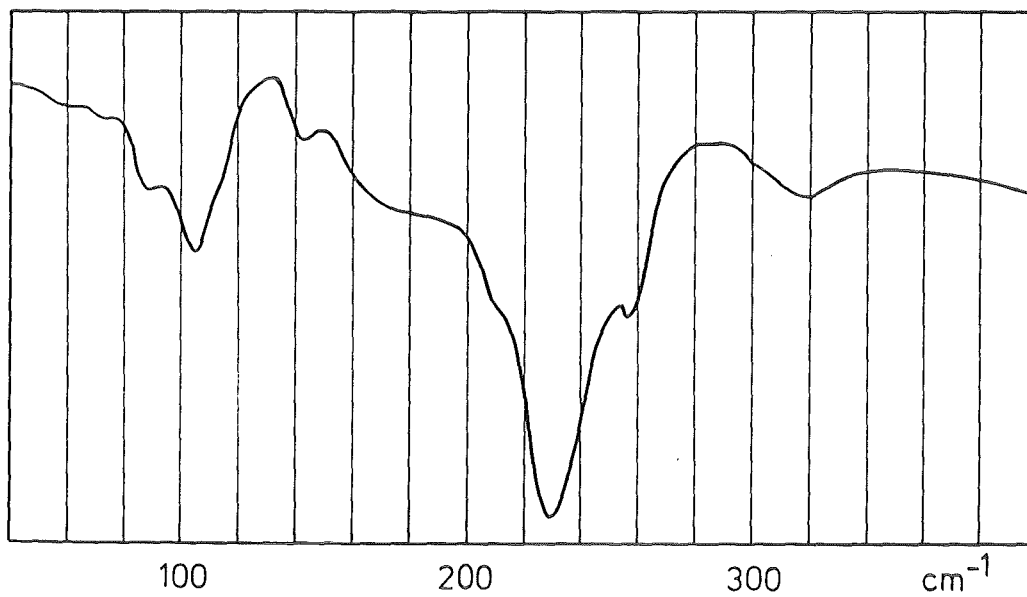
$\text{cp}_3\text{NpC}_6\text{H}_5$

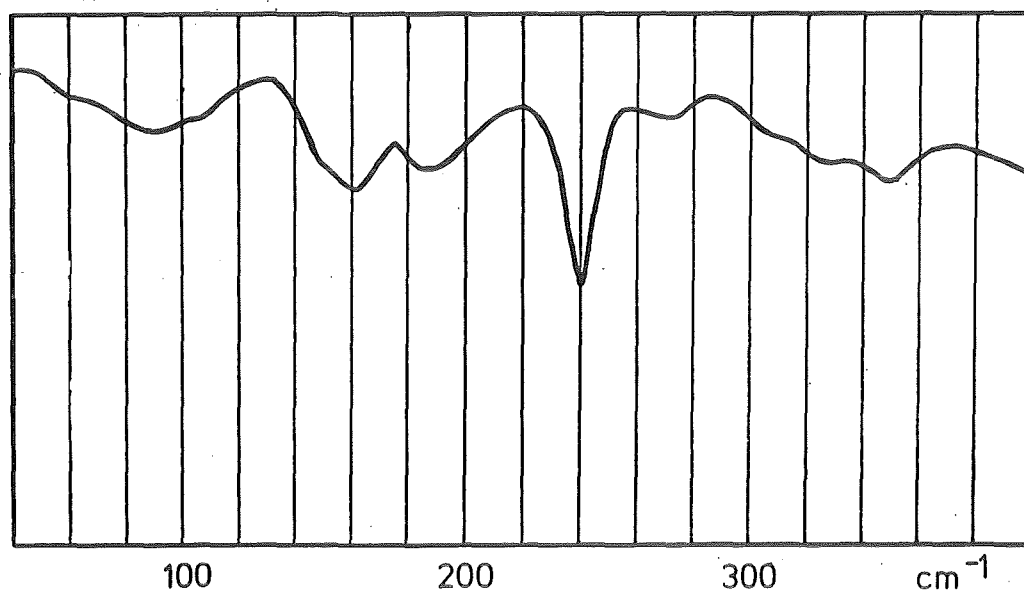
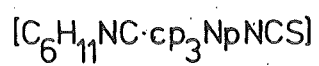
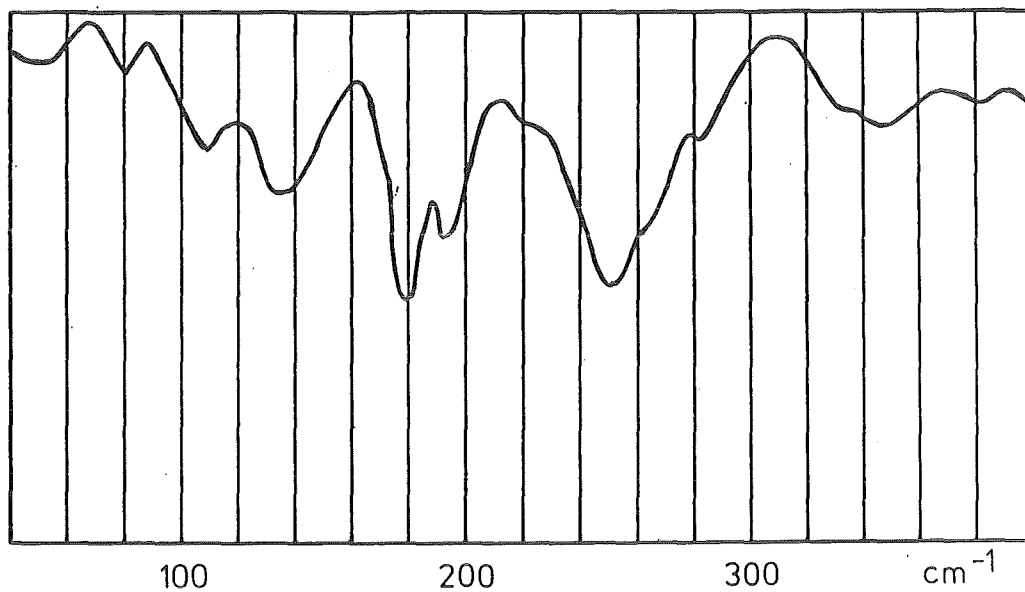
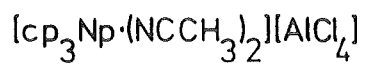


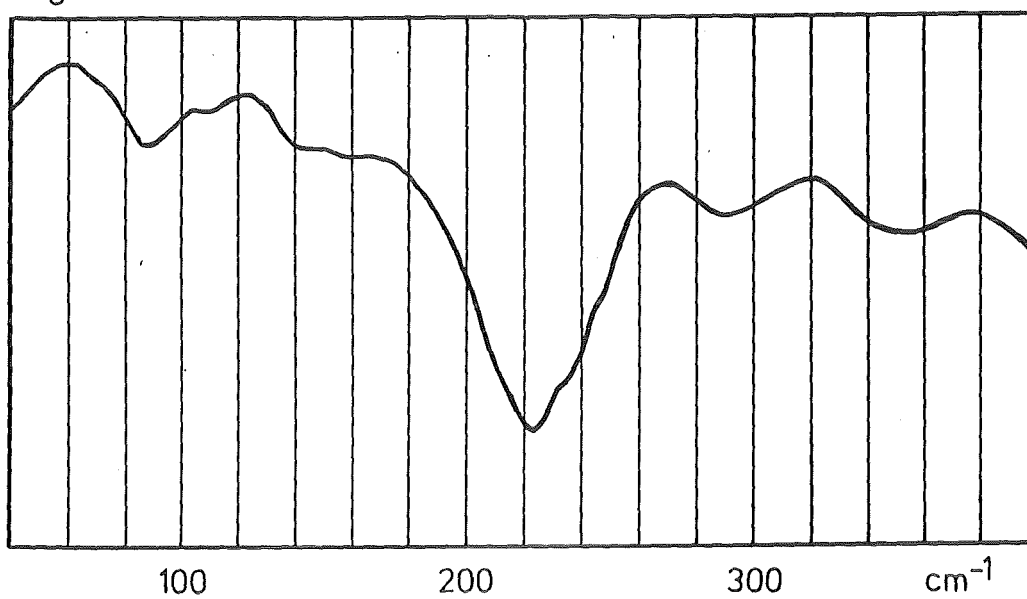
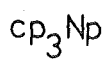
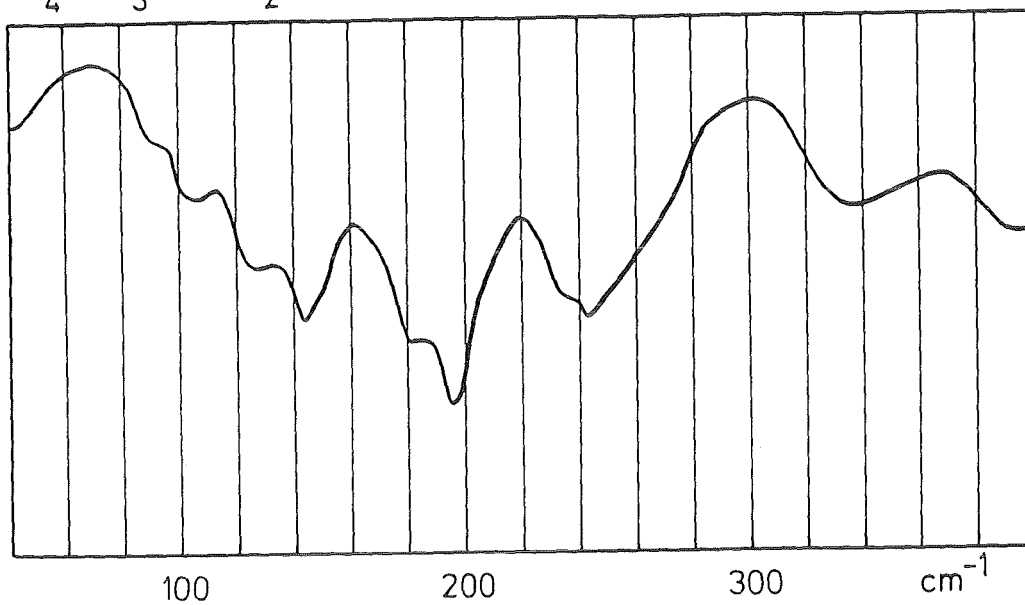
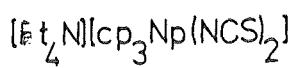
$\text{cp}_3\text{Np CCH}$



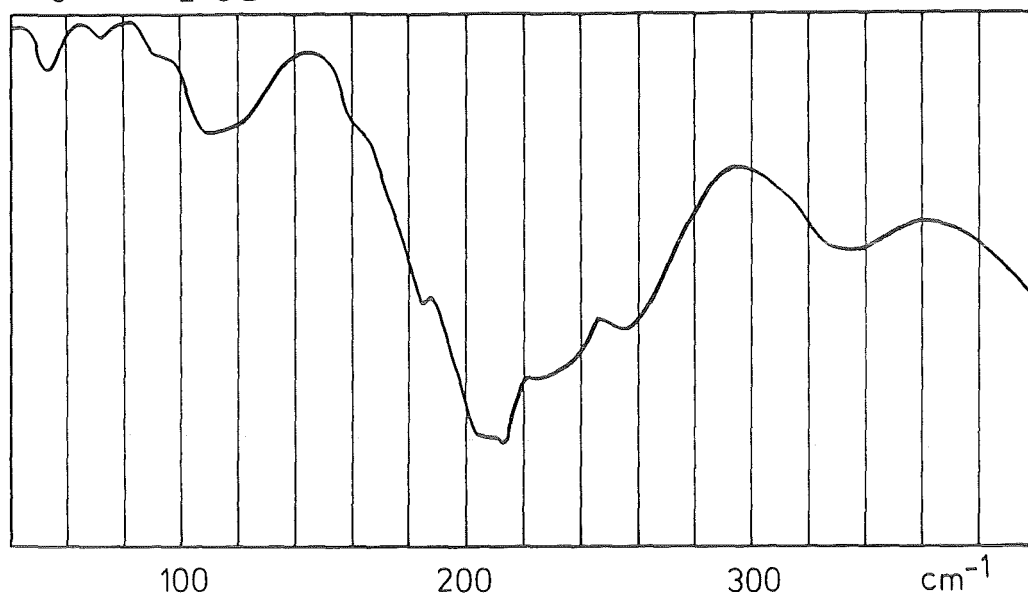
$\text{cp}_3\text{Np CCNp cp}_3$



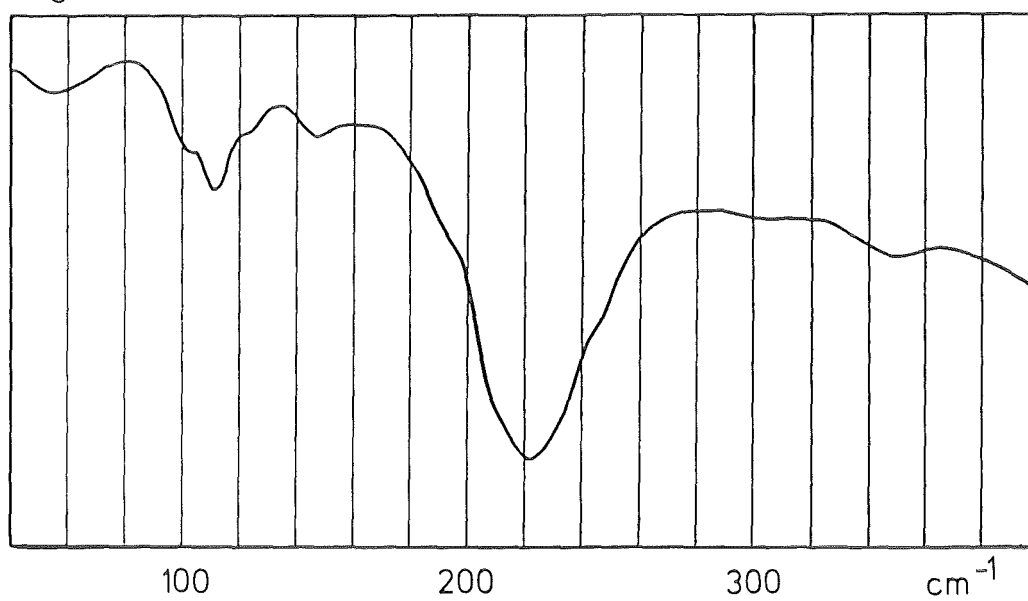


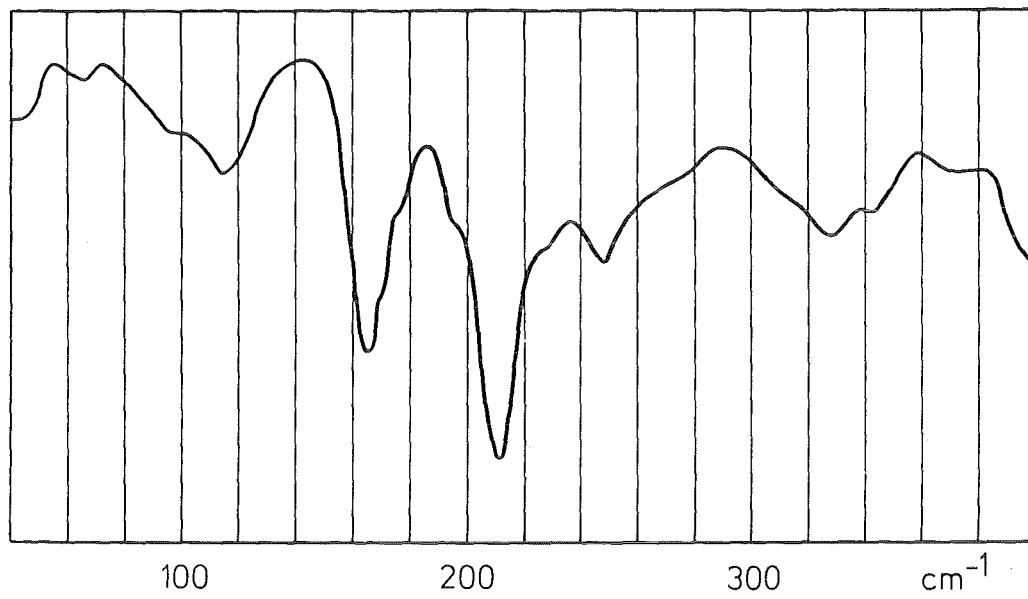
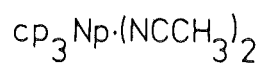


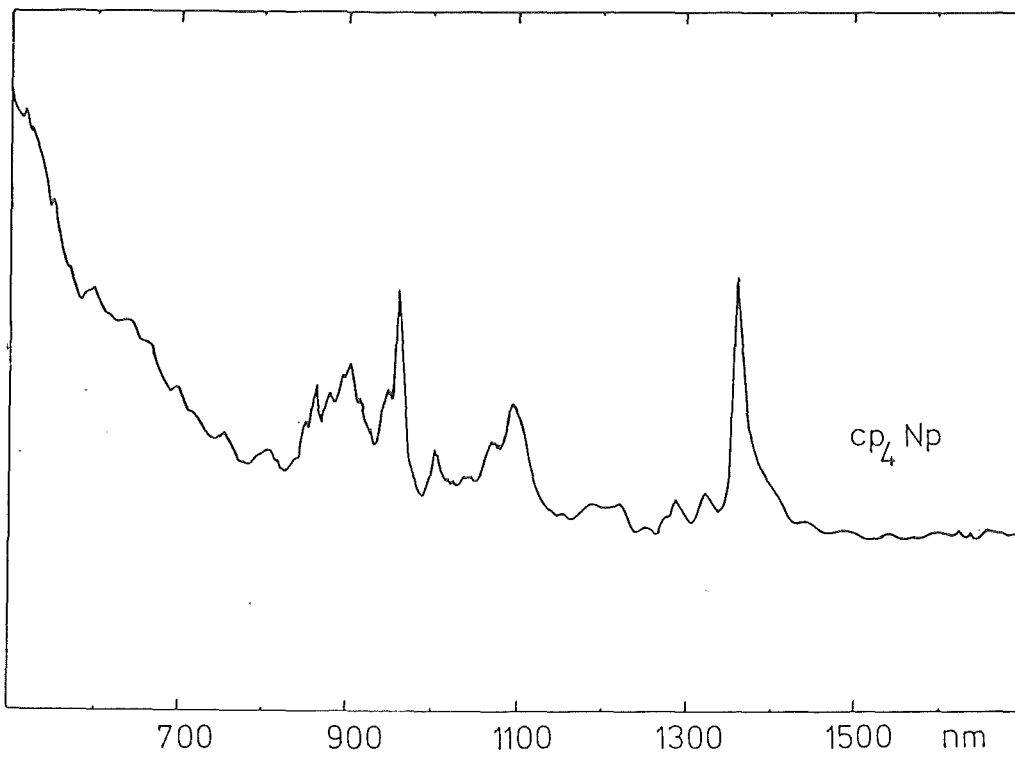
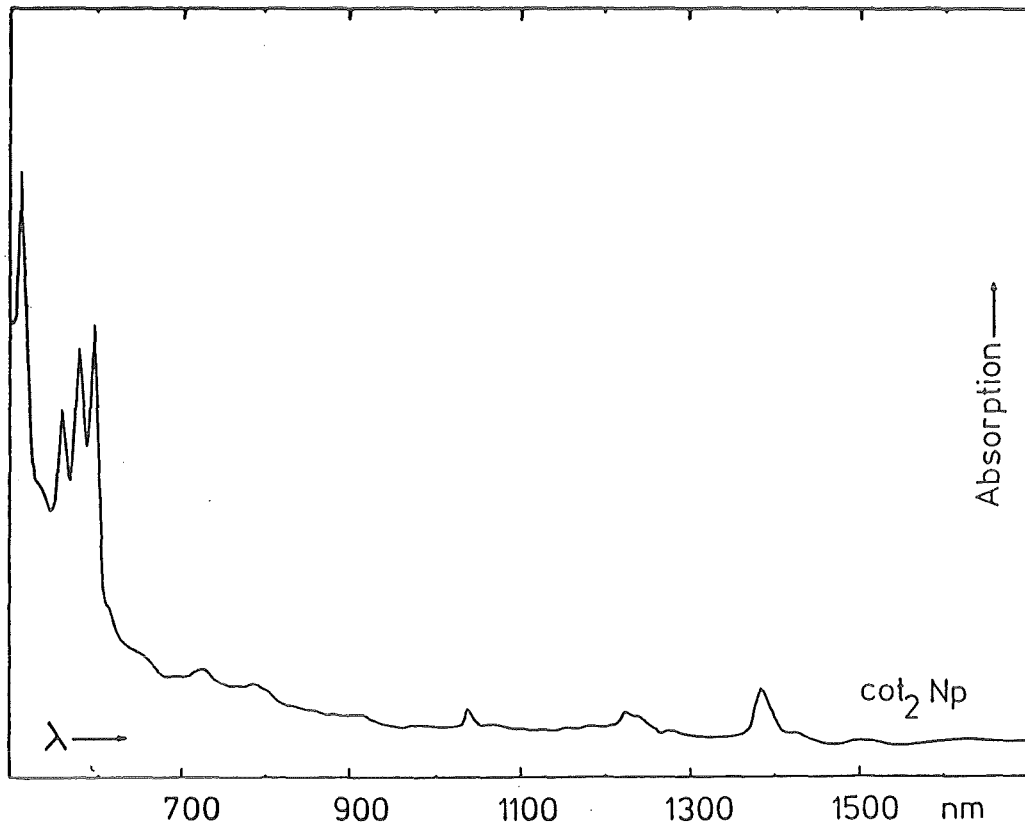
$\text{cp}_3\text{Np} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

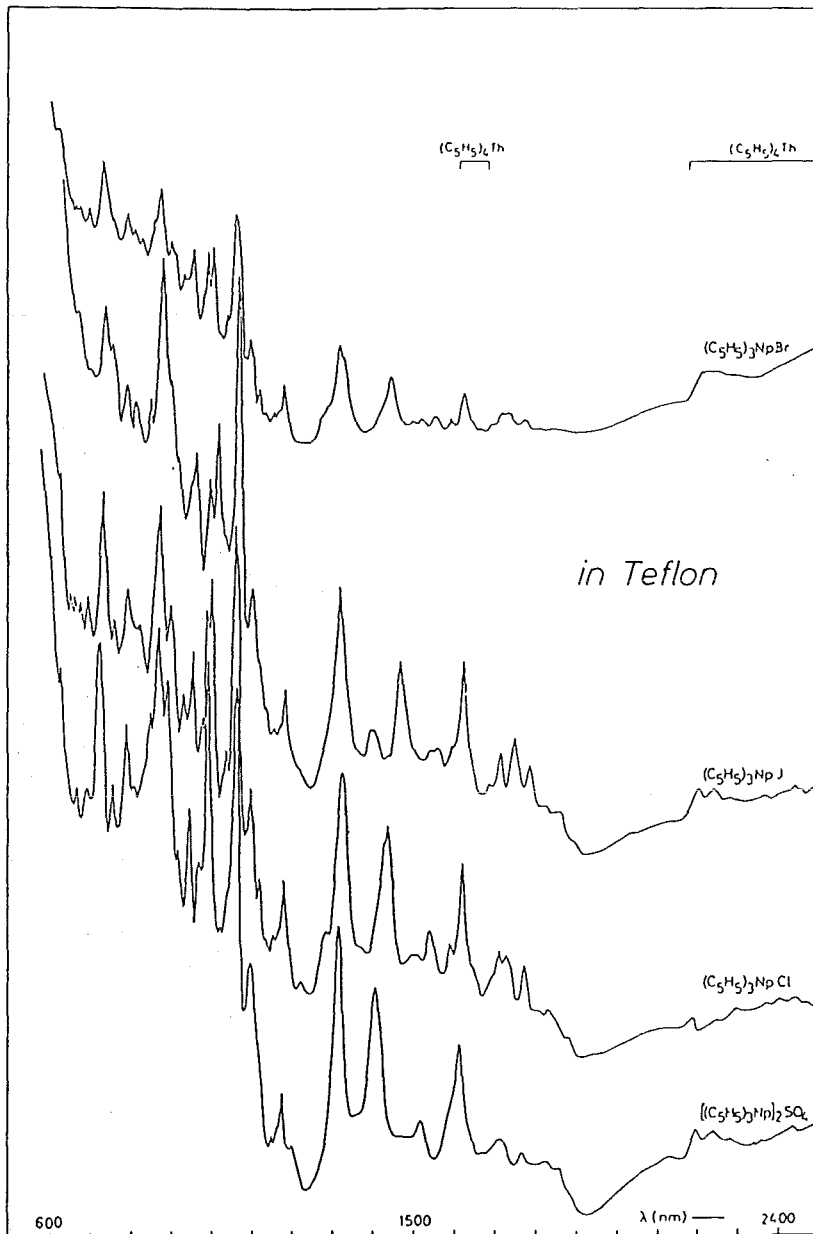


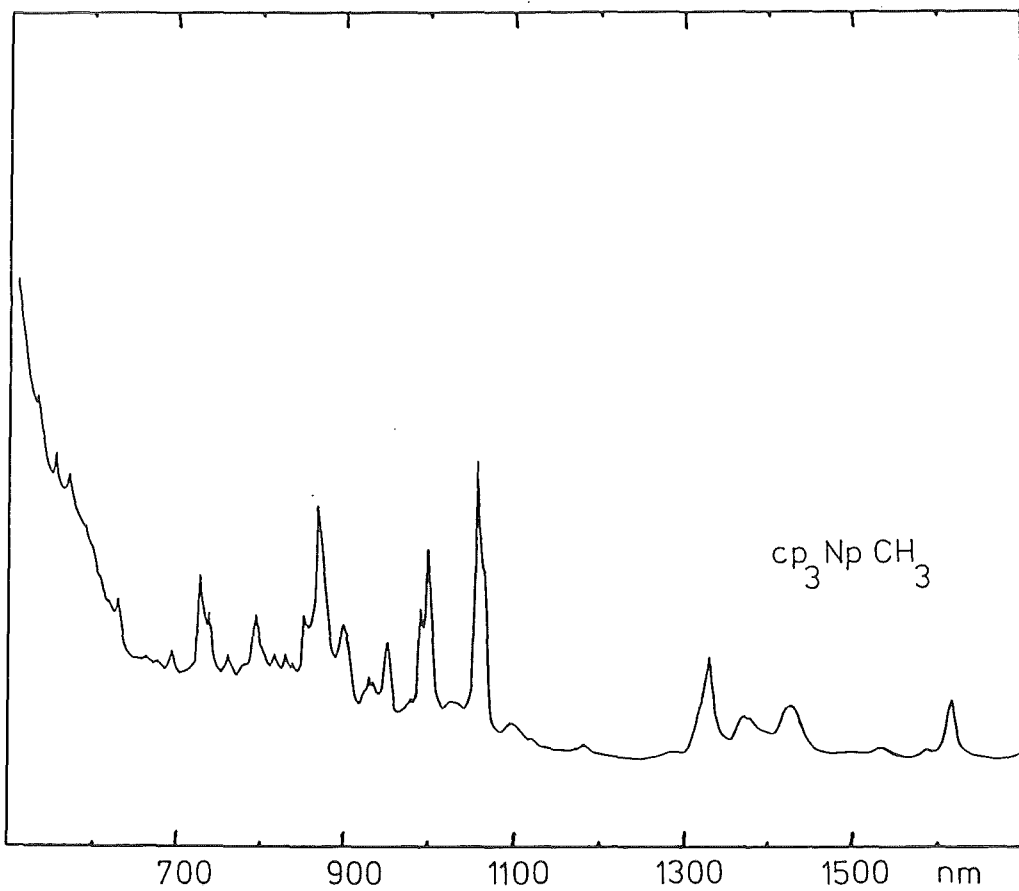
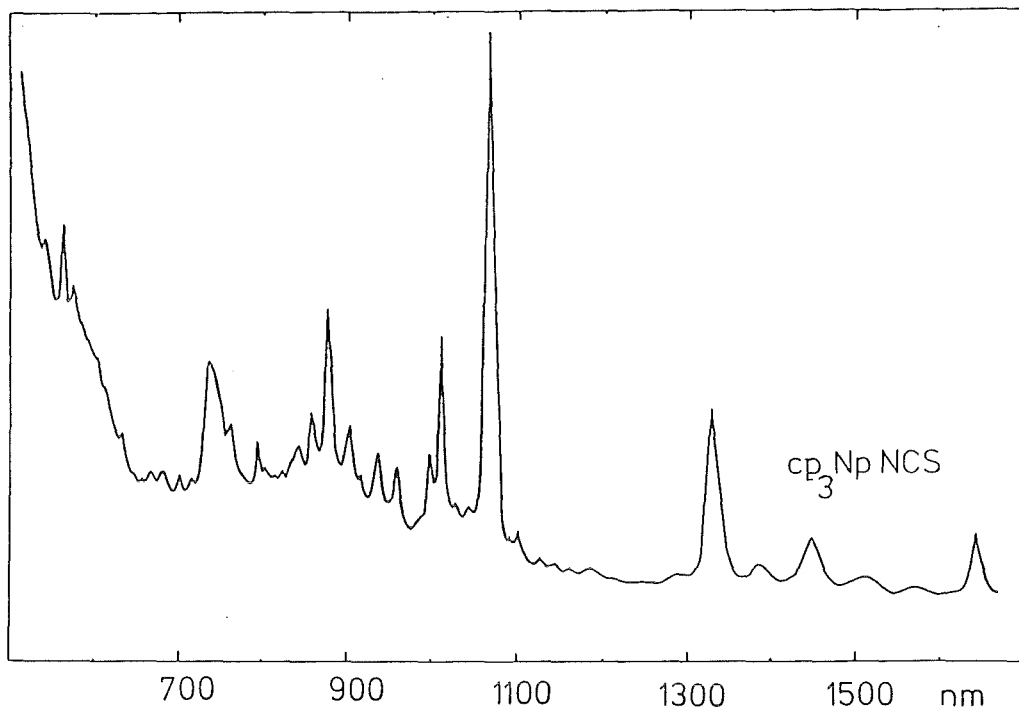
$\text{cp}_3\text{Np} \cdot \text{THF}$

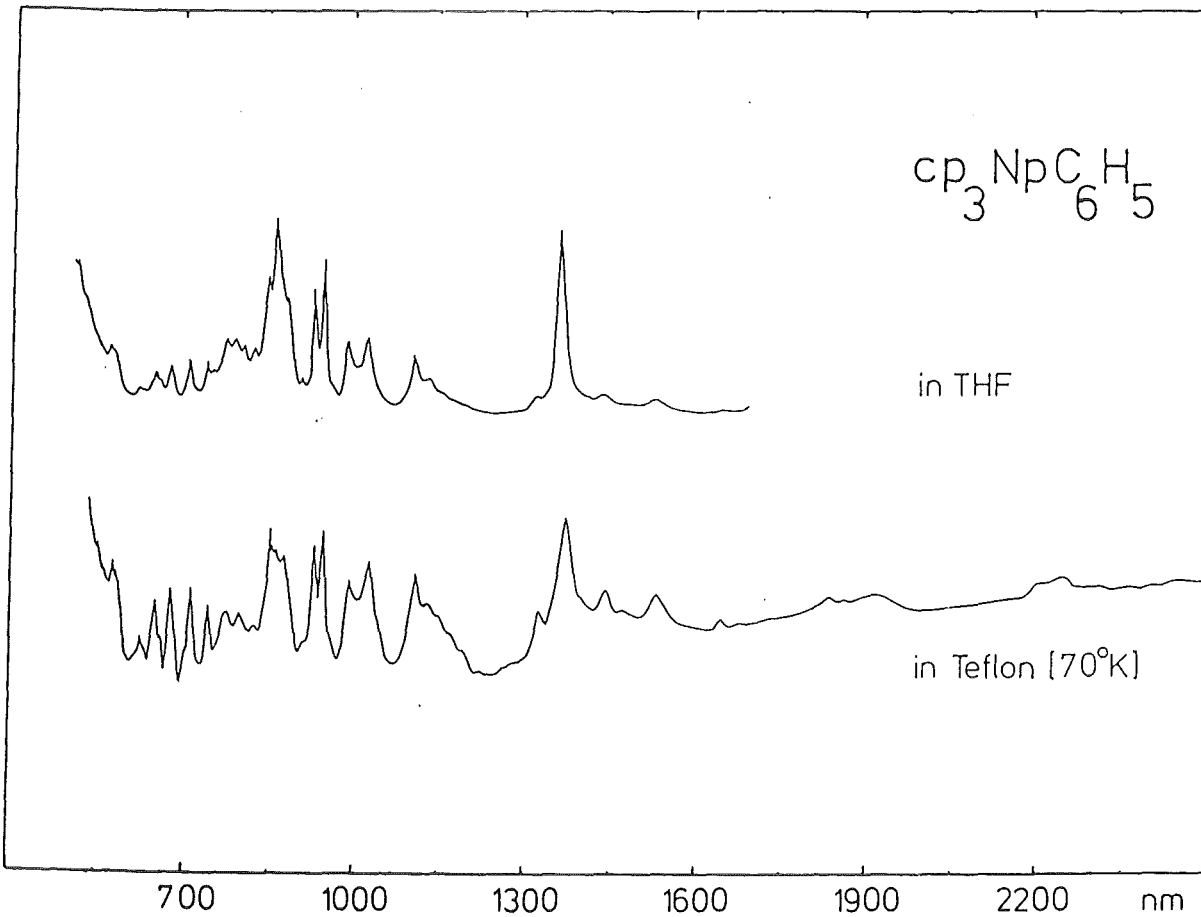
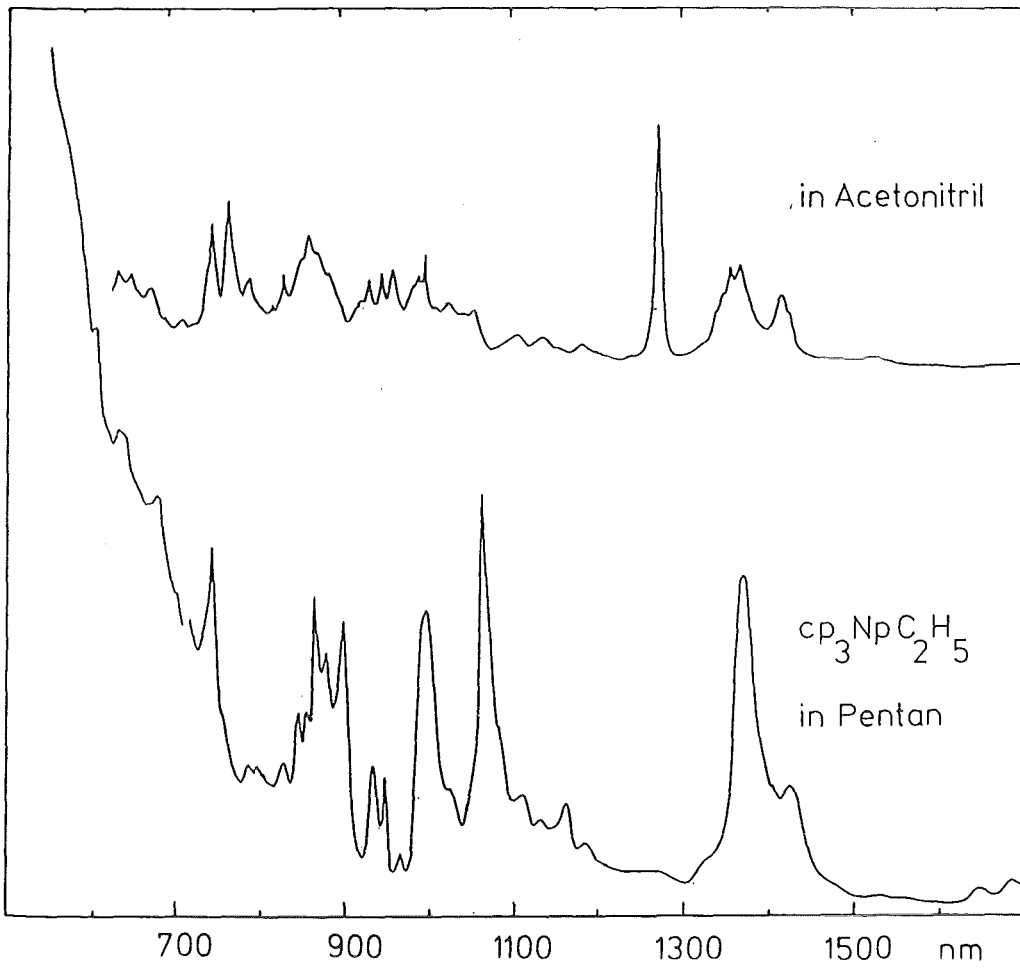


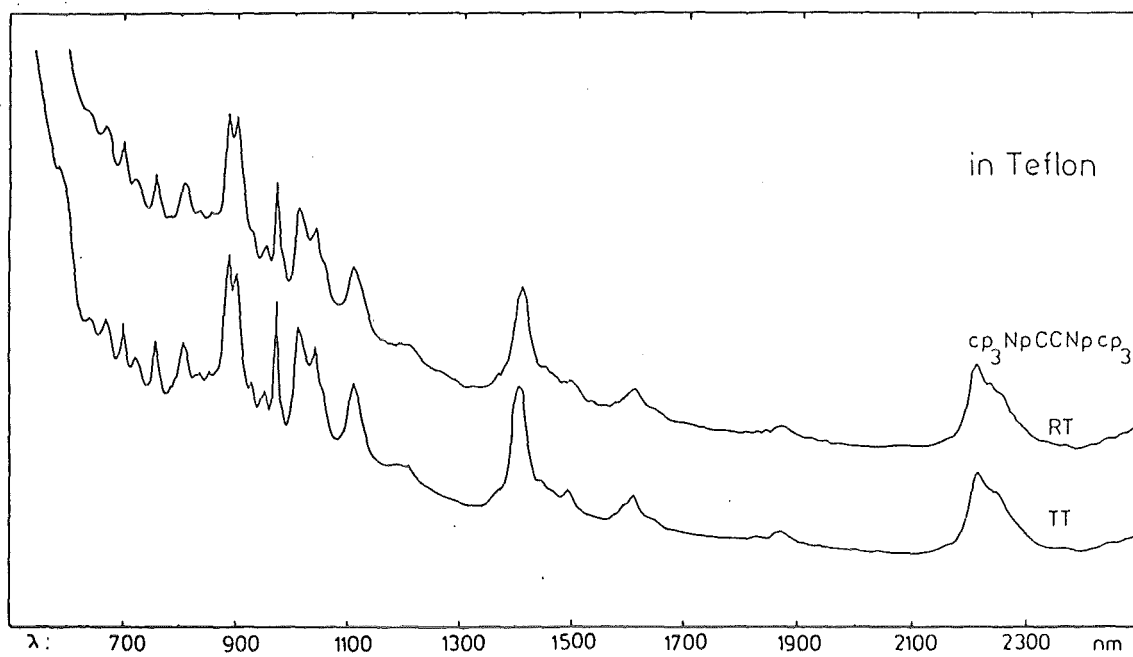
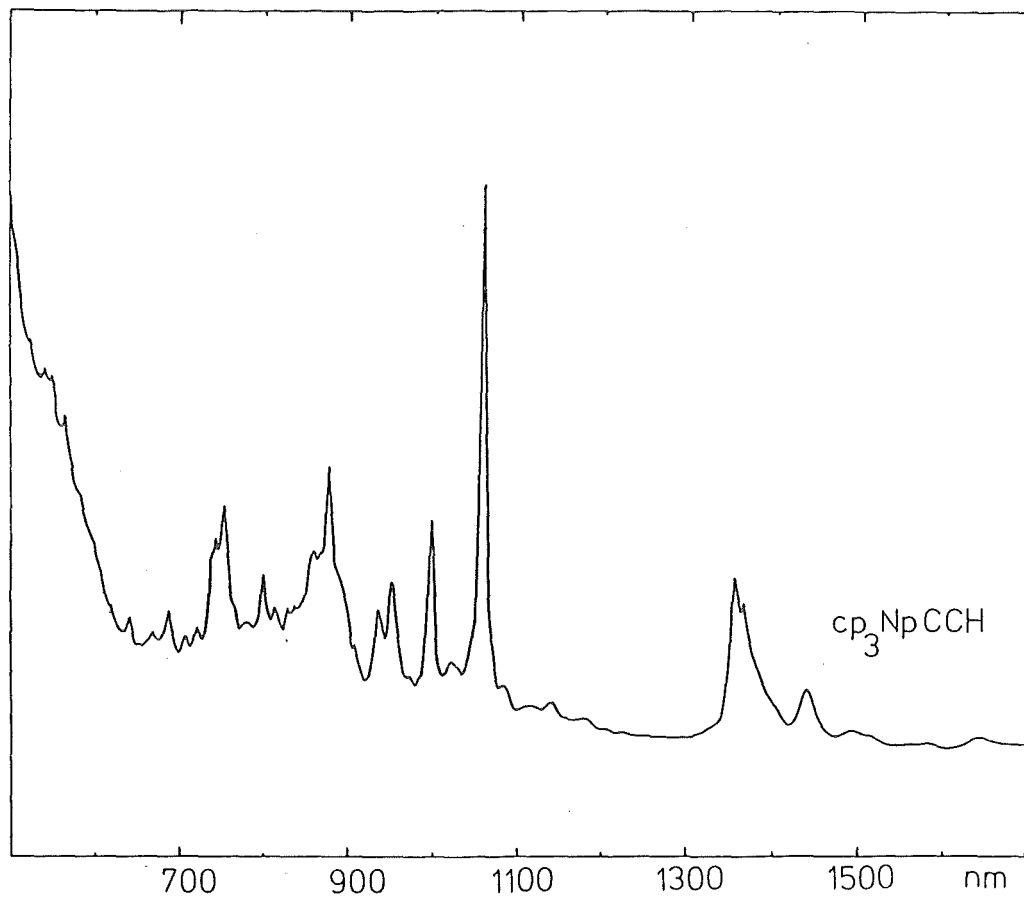


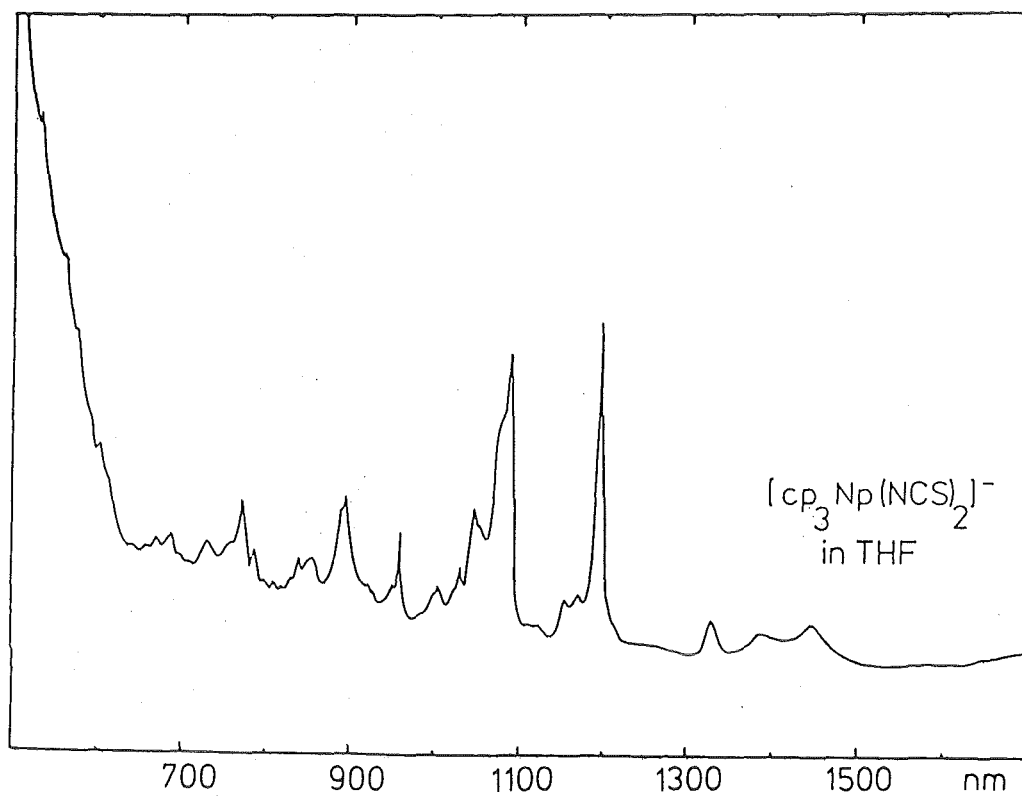
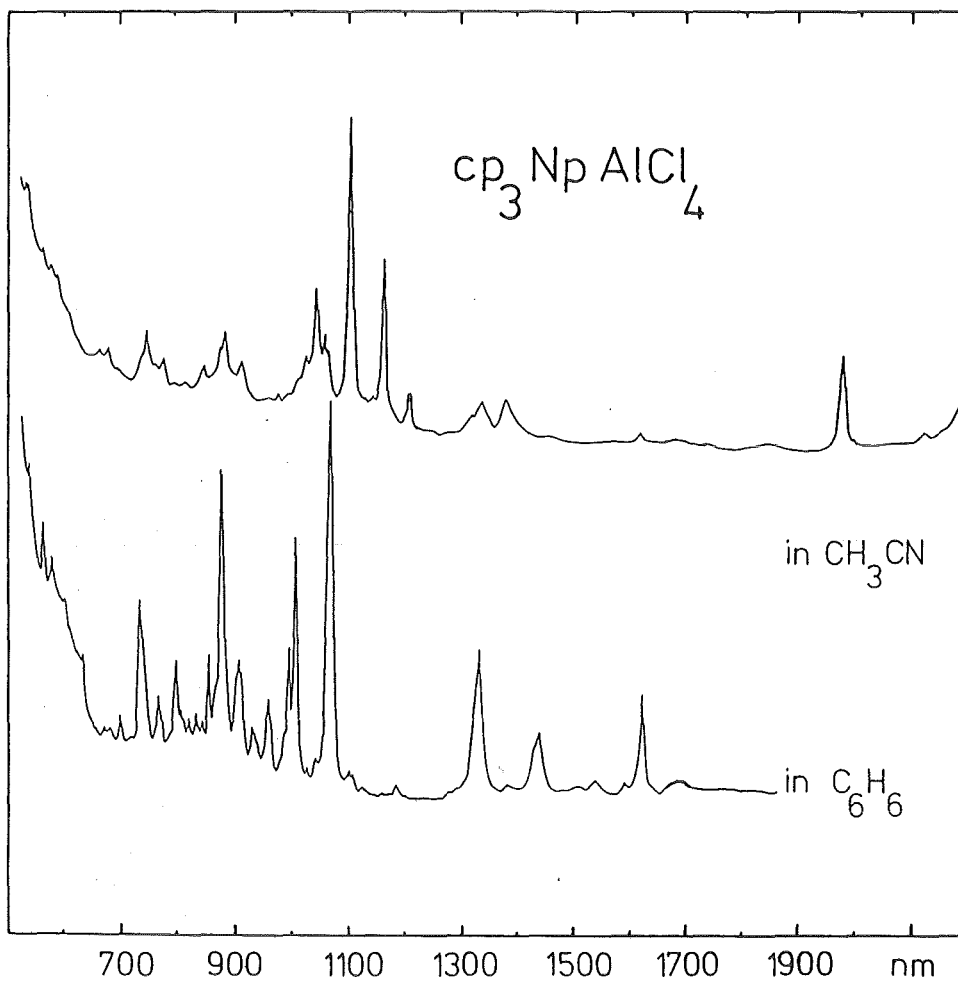


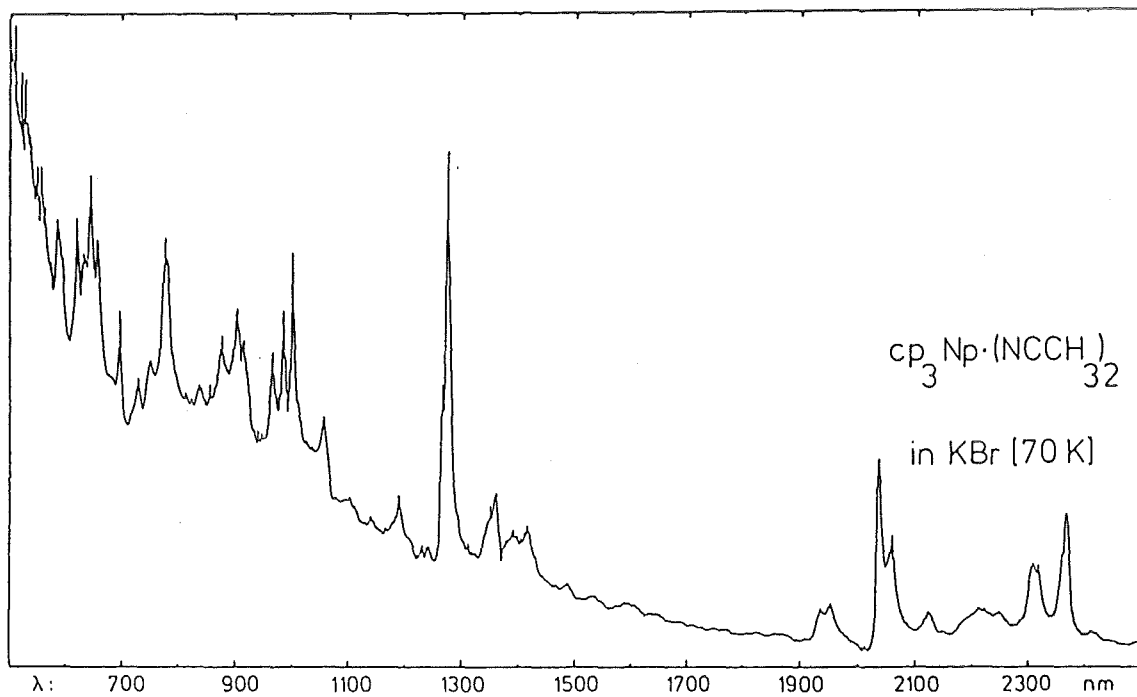
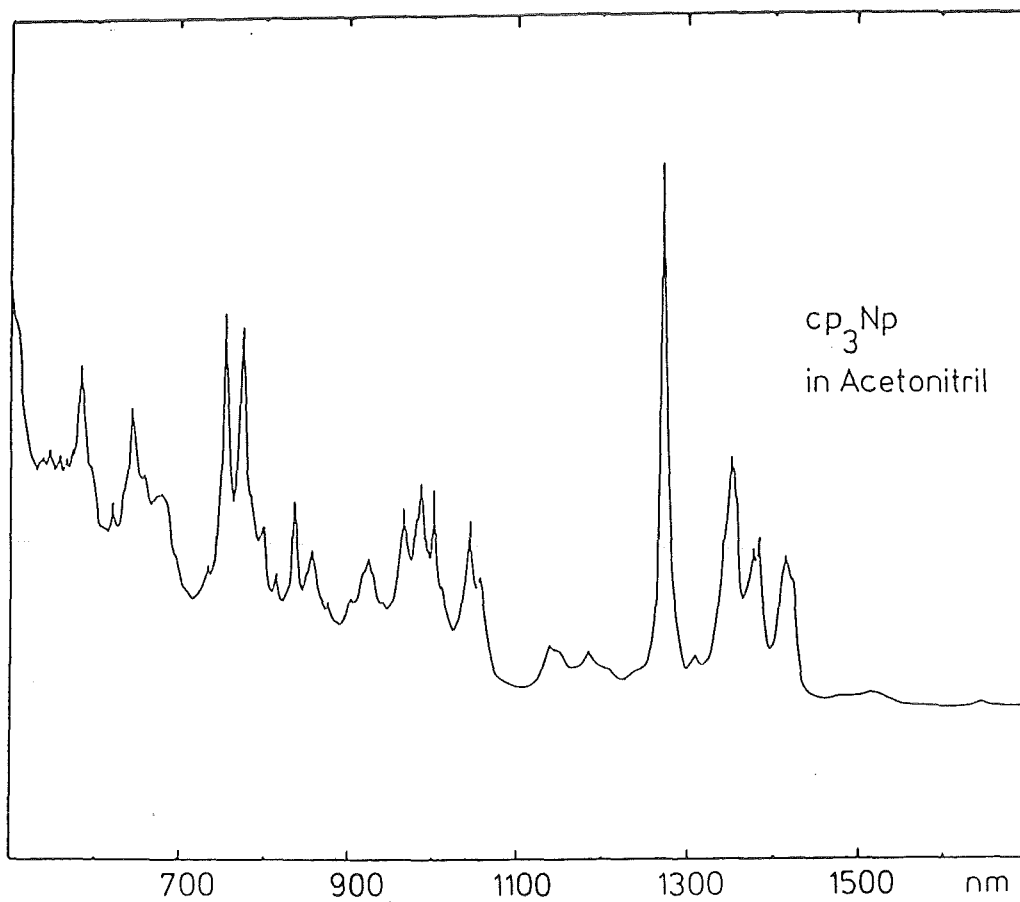


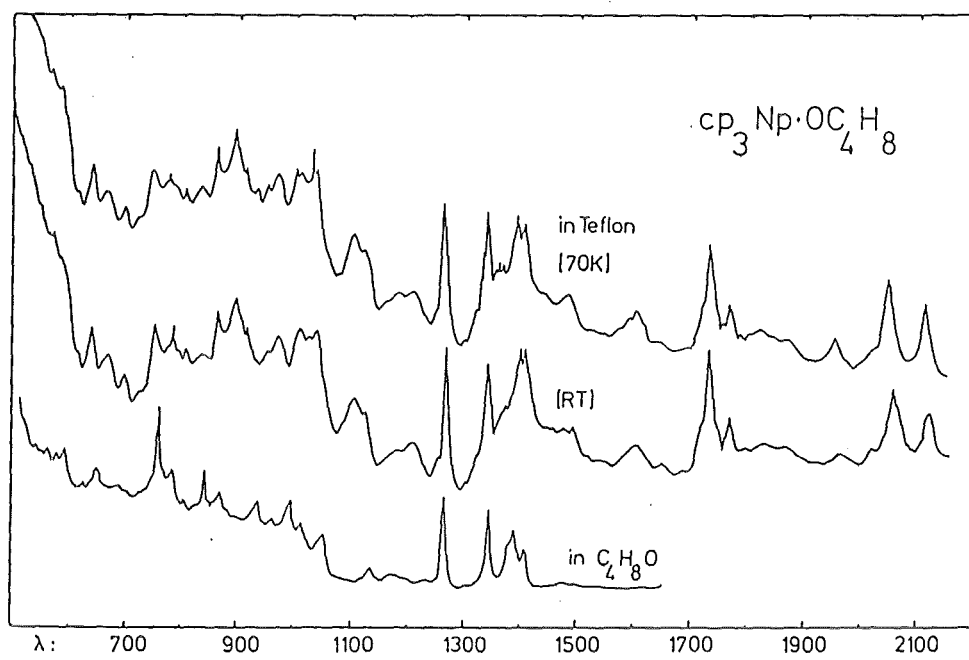
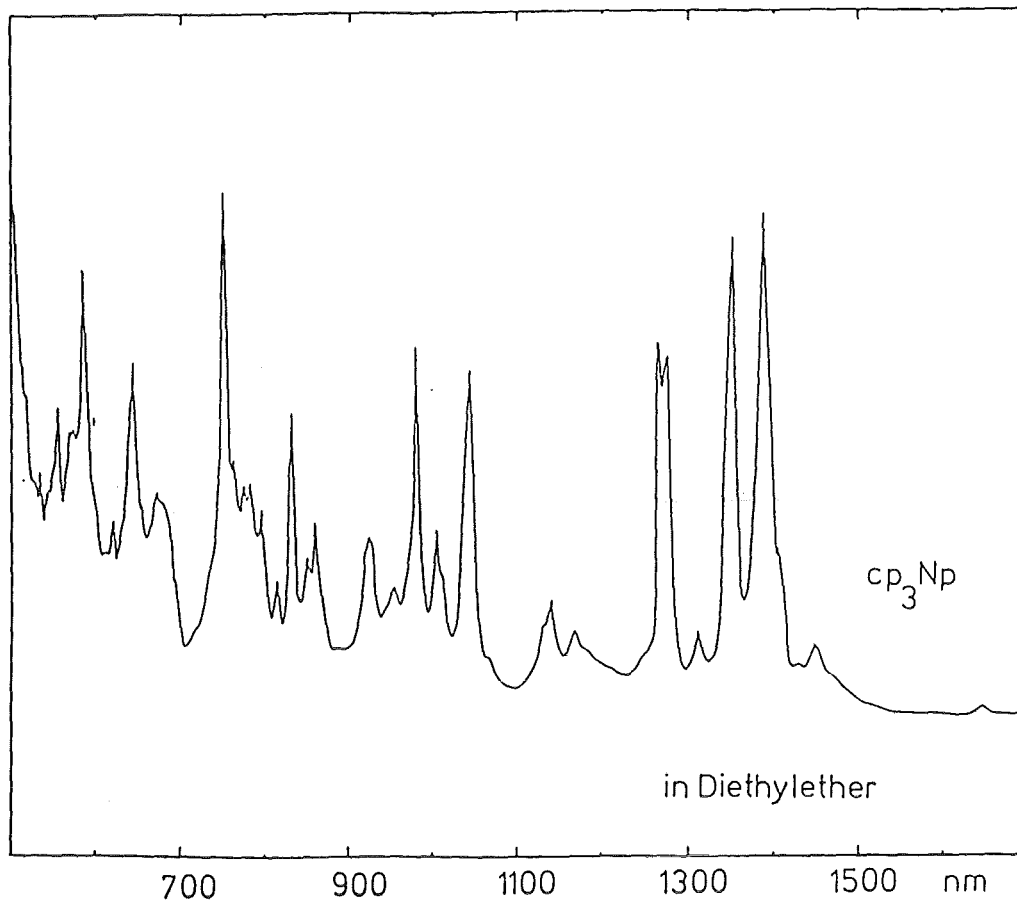












Magnetische Messung

Die Messung der gepreßten Substanzpulver (ausgeführt von Herrn B. Powietzka) erfolgte an einer im IHCh gebauten magnetischen Waage /118,119/ nach der Faraday-Methode durch Ermittlung der Kraft, welche auf die als punktförmig angenommene Probe im statischen, inhomogenen Magnetfeld ausgeübt wird. Es konnten Temperaturen von 1,2-330 K eingestellt werden. Der Meßfehler in der Suszeptibilität wurde mit $\pm 2\%$ und der Temperaturfehler unterhalb 10 K mit $\pm 0,2$ K abgeschätzt /119/.

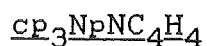
Bei einigen Substanzen waren die magnetischen Momente unterhalb 20 K stark feldabhängig. Es werden dann gemittelte Werte angegeben.

cp₃NpNCS

Substanzmenge: 27,856 mg

Diamagnetische Korrektur: $-194 \cdot 10^{-6}$

T [K] :	1,27	2,77	3,66	4,20	5,21	8,26	
$\mu_{\text{eff}} [\mu_B]$:	1,67	1,57	1,55	1,544	1,552	1,567	
T :	11,64	16,43	22,41	28,43	29,43	37,23	46,53
μ_{eff} :	1,581	1,597	1,626	1,645	1,645	1,684	1,720
T :	55,87	66,15	77,55	77,58	77,63	96,7	113,6
μ_{eff} :	1,761	1,803	1,839	1,841	1,837	1,898	1,941
T :	128,7	157,3	186,2	217,3	247,4	269,9	293,5
μ_{eff} :	1,978	2,035	2,085	2,139	2,183	2,201	2,246
T :	301,7	333,5					
μ_{eff} :	2,258	2,298					



Substanzmenge: 11,707 mg

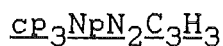
Diamagn. Korrektur: $-222 \cdot 10^{-6}$

T : 4,2 5,52 6,73 8,91 12,54
 μ_{eff} : 1,2(5) 1,2(7) 1,2(9) 1,3(3) 1,3(6)

T : 16,97 24,69 29,78 37,97 47,00 56,28
 μ_{eff} : 1,439 1,510 1,542 1,595 1,644 1,692

T : 67,27 77,52 77,54 96,2 131,6 161,1
 μ_{eff} : 1,743 1,778 1,777 1,834 1,921 1,978

T : 191,9 225,9 257,8 273,6 293,3
 μ_{eff} : 2,037 2,089 2,134 2,174 2,197



Substanzmenge: 43,058 mg

Diamagn. Korrektur: $-224 \cdot 10^{-6}$

T : 1,32 2,11 2,71 3,63 4,20 4,20 5,03
 μ_{eff} : 1,47 1,49 1,51 1,55 1,559 1,565 1,578

T : 5,73 8,12 12,73 18,10 24,50 32,56 36,69
 μ_{eff} : 1,596 1,627 1,660 1,688 1,709 1,734 1,75

T : 39,98 62,82 77,53 77,63 77,67 96,2
 μ_{eff} : 1,751 1,817 1,828 1,835 1,850 1,873

T : 120,1 149,5 179,2 210,2 240,2 269,7
 μ_{eff} : 1,919 1,972 2,018 2,063 2,110 2,148

T : 293,4 308,4
 μ_{eff} : 2,154 2,208

cp₃NpCH₃

Substanzmenge: 19,575 mg

Diamagn. Korrektur: $-172 \cdot 10^{-6}$

T : 1,29 1,72- 2,26- 2,75- 3,20- 4,21 4,20
1,90 2,38 2,94 3,32

μ_{eff} : 1,4(1) 1,4(2) 1,4(6) 1,4(8) 1,4(8) 1,5(3) 1,5(3)

T : 4,20 5,12 5,66 6,69 8,11 9,54 11,13

μ_{eff} : 1,5(3) 1,5(7) 1,5(9) 1,6(0) 1,6(1) 1,6(3) 1,63(1)

T : 13,92 17,53 21,27 21,62 26,19 29,36 33,90

μ_{eff} : 1,648 1,667 1,679 1,680 1,694 1,700 1,723

T : 43,87 54,38 64,90 77,62 77,64 77,67 96,0

μ_{eff} : 1,755 1,793 1,830 1,850 1,859 1,848 1,894

T : 128,5 159,0 189,1 221,1 248,9 273,6 292,6

μ_{eff} : 1,960 2,016 2,052 2,094 2,127 2,157 2,171

cp₃NpC₆H₅

Substanzmenge: 13,307 mg

Diamagn. Korrektur: $-211 \cdot 10^{-6}$

T : 1,33 4,20 5,27 6,81 8,83 11,79 18,28

μ_{eff} : 1,405 1,468 1,488 1,511 1,526 1,545 1,575

T : 25,38 32,92 42,36 58,53 77,54 77,60 95,5

μ_{eff} : 1,607 1,633 1,662 1,712 1,755 1,744 1,776

T : 117,6 144,4 173,9 205,0 236,4 264,7 293,5

μ_{eff} : 1,809 1,848 1,885 1,931 1,970 2,005 2,041

T : 293,5 313,3 333,0

μ_{eff} : 2,079 2,067 2,097

cp₃NpC≡CH

Substanzmenge : 20,872 mg

Diamagn. Korrektur : $-200 \cdot 10^{-6}$

T : 1,29 1,88 2,24 4,20 4,20 4,80 5,26
 μ_{eff} : 1,26 1,36 1,39 1,482 1,517 1,533 1,556

T : 5,90 7,48 10,00 12,97 19,38 22,57 29,28
 μ_{eff} : 1,573 1,585 1,605 1,627 1,667 1,691 1,713

T : 37,94 47,36 57,44 66,53 77,53 77,64 77,64
 μ_{eff} : 1,755 1,771 1,834 1,849 1,922 1,864 1,919

T : 90,65 111,9 139,7 169,9 291,3 291,3 292,3
 μ_{eff} : 1,908 1,968 2,034 2,092 2,261 2,229 2,260

T : 294,1 294,1
 μ_{eff} : 2,244 2,250

cp₃NpC≡CNpcp₃

Substanzmenge: 35,34 mg

Diamagn. Korrektur: $-326 \cdot 10^{-6}$

T : 1,26 2,35 4,20 4,20 5,10 5,77 7,03
 μ_{eff} : 0,2 0,3 0,4(1) 0,4(1) 0,4(5) 0,4(9) 0,4(9)

T : 9,13 12,26 13,0 17,36 20,31 28,59 39,87
 μ_{eff} : 0,60 0,65 0,67 1,058 1,125 1,270 1,403

T : 40,4 47,18 58,32 67,18 77,53 77,55 77,57
 μ_{eff} : 1,449 1,465 1,543 1,585 1,640 1,637 1,636

T : 77,59 97,5 122,2 153,5 184,9 216,6 247,9
 μ_{eff} : 1,640 1,700 1,766 1,833 1,890 1,938 1,984

T : 271,4 293,3 293,5 293,8 296,0 331,1
 μ_{eff} : 2,024 2,059 2,053 2,061 2,056 2,114

[Et₄N][cp₃Np(NCS)₂]

Substanzmenge: 49,929 mg

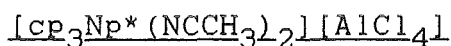
Diamagn. Korrektur: $-347 \cdot 10^{-6}$

T : 1,27 2,09 2,97 4,20 4,92 5,64 6,72
 μ_{eff} : 1,21 1,30 1,36 1,42 1,45 1,47 1,50

T : 7,90 10,94 14,32 20,02 28,42 36,96 46,69
 μ_{eff} : 1,511 1,545 1,587 1,646 1,706 1,766 1,825

T : 77,63 77,63 77,74 97,9 110,4 148,9 178,8
 μ_{eff} : 1,976 1,974 1,981 2,052 2,123 2,204 2,272

T : 208,5 237,5 265,4 292,9 308,1 333,5
 μ_{eff} : 2,335 2,385 2,424 2,457 2,482 2,521



Substanzmenge: 26,744 mg

Diamagn. Korrektur: $-411 \cdot 10^{-6}$

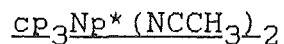
T : 1,31 4,20 4,20 4,92 5,31 6,41 7,28
 μ_{eff} : 1,267 1,311 1,317 1,320 1,327 1,341 1,345

T : 10,27 12,71 17,28 23,07 29,52 38,41 47,89
 μ_{eff} : 1,350 1,370 1,401 1,434 1,462 1,513 1,565

T : 57,48 67,30 77,57 77,58 77,65 98,3 117,9
 μ_{eff} : 1,617 1,669 1,712 1,703 1,713 1,791 1,873

T : 141,5 170,4 200,3 231,2 262,4 280,1 294,9
 μ_{eff} : 1,945 2,034 2,119 2,186 2,251 2,266 2,300

T : 301,1 332,7
 μ_{eff} : 2,317 2,379



Substanzmenge: 12,036 mg

Diamagn. Korrektur: $-205 \cdot 10^{-6}$

T : 1,27 4,20 5,06 6,23 8,05 9,99 14,58
 μ_{eff} : 0,2(5) 0,3(4) 0,3(7) 0,4(2) 0,5(9) 0,622 0,677

T : 20,97 29,70 40,48 54,60 77,63 77,67 128,1
 μ_{eff} : 0,733 0,800 0,851 0,921 0,988 1,014 1,182

T : 178,3 227,7 261,2 293,2 294,4 332,5
 μ_{eff} : 1,296 1,442 1,555 1,610 1,639 1,754

EPR-Messung

Die EPR-Spektren der gepulverten Substanzen, abgefüllt in Quarzglaskapillaren, wurden auf einem Bruker ER 420-Spektrometer im X-Band (9,45GHz) aufgenommen (von Herrn J.Müller). Die magnetische Feldstärke konnte zwischen 0 und 1,5 Tesla variiert werden, die Temperatur mittels eines He-Durchfluß-Kryostaten von 2,4-300 K eingestellt werden. Mit dem bisherigen Geräteaufbau war eine Orientierung von Einkristallen nicht möglich.

Mößbauer-Spektren

Alle Messungen wurden im Institut für Genetik und Toxikologie (IGT) des KfK von G.Adrian und H.Appel ausgeführt. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise des Spektrometers findet sich in der Dissertation von Krüger /104/.

Die Substanz (>100 mg Np) wurde mit wenig PE gemischt und ein PE-PE/Substanz-PE-"Sandwich"-Preßling hergestellt. Dieser wurde in eine Aluminium-Schraubhülse (Durchstrahlwandstärke <0,1 mm) mit Silikon-Wärmeleitpaste eingelegt und deren Feingewinde vor dem Verschließen mit Sofortkleber bestrichen.

VI Abkürzungsverzeichnis

An	Aktinoid(e)
B	Base
br	breit
cot	$C_8H_8^{2-}$, Cyclooctatetraenyl-Dianion
COT	$C_8H_8^-$, Cyclooctatetraen
cp	$C_5H_5^-$, Cyclopentadienyl-Anion
Cy	$-C_6H_{11}$, Cyclohexyl-Rest
EPR	Elektron-Paramagnetische-Resonanz
Et	$-C_2H_5$, Ethyl-Rest
FIR	Fernes Infrarot
Hal	Halogenid
HV	Hochvakuum
I	Kernspin
IHCh	Institut für Heiße Chemie
IR	Infrarot
J	Gesamt-Drehimpuls
KF	Kristallfeld
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe
KZ	Koordinationszahl
l	Bahndrehimpuls
L	Ligand
LF	Ligandfeld
LM	(organisches) Lösungsmittel
Ln	Lanthanoid(e)
Lsg.	Lösung
m	mittel
M	Metall
Me	$-CH_3$, Methyl-Rest
MO	Molekülorbital
NIR	Nahes Infrarot
ÖV	Ölpumpenvakuum
PE	Polyethylen
PES	Photoelektronenspektroskopie
Ph	$-C_6H_5$, Phenyl-Rest
pyr	$C_4H_4N^-$, Pyrrolyl-Anion

pyz	$C_3H_3N_2$, Pyrazolyl-Anion
R	$-C_xH_y$, Alkyl-, Aryl-Rest; Ring
RT	Raumtemperatur
s	stark; Elektron-Spin
S	Elektron-Gesamtspin
SB	Spin-Bahn
sh	Schulter
THF	C_4H_8O , Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
vbr	sehr breit
VIS	sichtbares Licht
vs	sehr stark
vvs	stärkste/markante(Bande)
vw	sehr schwach
w	schwach
X	anorganischer Rest
Z	Ordnungszahl
α	Ring-Kipp-Schwingung
δ	Isomerieverschiebung; Kipp-Schwingung
\triangle	Erhitzen
ϵ	Extinktionskoeffizient
$\mu(\mu_B)$	Magnetisches Moment (in Bohr'schen Magnetonen)
ν	Streck(Valenz)-Schwingung
\uparrow	flüchtig
\downarrow	unlöslich, ausfallend
\perp	senkrecht zur Molekül-Hauptebene
"	innerhalb Molekül-Hauptebene

VII Quellenverzeichnis

1. E. McMillan, P.H. Abelson
Phys. Rev. 57 (1940) S.1185
2. J. Brickmann, M. Klöffler, H.U. Raab
Chemie in unserer Zeit 12/1 (1978) S.23
3. R.D. Covan, C.D. Griffin
J. Opt. Soc. Am. 66 (1976) S.1010
4. A.F. Holleman, E. Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, S.1080, S.1088
W. de Gruyter, Berlin (1976)
5. M.N. Edelstein
Electronic Structure of f-Block Compounds, S.37
in Organometallics of the f-Elements,
ed. T.J. Marks, R.D. Fischer
NATO-ASI Series, Reidel Publ., (1979)
6. S.K. Chan, D.J. Lam
Crystal Field Theory, S.1
in The Actinides - Electronic Structure and Related
Properties, Vol I
ed. A.J. Freeman, J.B. Darby
Acad. Press, New York (1974)
7. T.J. Marks, A.M. Seyam
J. Orgmet. Chem. 67 (1974) S.61
8. B. Kanellakopoulos
Cyclopentadienyl Compounds of the Actinide
Elements, S.1
in Organometallics of the f-Elements,
ed. T.J. Marks, R.D. Fischer
NATO-ASI Series, Reidel Publ., (1979)
9. H. Schumann
Organolanthanoids - Review and New Developments, S.1
in Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-
Element Chemistry
ed. T.J. Marks, I.L. Fragalà
NATO-ASI Series, Reidel Publ., (1985)
10. D.G. Karraker

- Möbbauser Spectroscopy of Np-237-Organometallic
Compounds, S.395
in Organometallics of the f-Elements,
ed. T.J. Marks, R.D. Fischer
NATO-ASI Series, Reidel Publ., (1979)
11. F.A. Cotton, L.T. Reynolds
J.A.C.S. 80 (1958) S.269
12. E. Maslowsky
Vibrational Spectra of Organometallic Compounds
Wiley Inc., New York (1976)
13. N. Edelstein
Electronic Structure and Optical Properties of f^n -
Ions and Compounds, S.229
in Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-
Element Chemistry
ed. T.J. Marks, I.L. Fragalà
NATO-ASI Series, Reidel Publ., (1985)
14. J.H. VanVleck
The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibility
Oxford Univ. Pr., London (1965)
15. R.L. Möbbauser
Angew. Ch. 83 (1971) S.524
16. W.L. Pillinger, J.A. Stone
Methodology of the Np-237-Möbbauser effect, S.217
in Möbbauser Eff. Meth. Vol.4
ed. I.J. Gruverman
Plenum Pr., New York (1968)
17. R. Huisgen, F. Mietzsch
Angew. Ch. 76/1 (1964) S.36
18. M.J.S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach
J.A.C.S. 91 (1969) S.7521
19. W.E. Wentworth, W. Ristau
J. Phys, Chem. 73 (1969) S.2126
20. V.T. Aleksanyan, I.A. Garbusova, T.M. Cheryshova,
Z.V. Todres
J. Orgmet. Chem. 201 (1980) S.1
21. J. Goffart

- Vibrational Spectroscopy of some Organometallic
Compounds of Actinides, S.467
in Organometallics of the f-Elements,
ed. T.J. Marks, R.D. Fischer
NATO-ASI Series, Reidel Publ., (1978)
22. A. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff
J.A.C.S. 90/20 (1968) S.7364
 23. A. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff, G. Sonnichson
F. Mares, D.G. Morell, K.O. Hodgson, C.A. Harmon
J.A.C.S. 95/26 (1973) S.8644
 24. C.C. Chang, N.K. Sung-Yu, C.S. Hseu, C.T. Chang
Inorg. Ch. 18/3 (1979) S.885
 25. J. Goffart, J.Fuger, B. Kanellakopulos, G. Duyckaerts
Inorg. Nucl. Chem. Letters 8 (1972) S.403
 26. J. Goffart, J.Fuger, B. Kanellakopulos, G. Duyckaerts
Inorg. Nucl. Chem. Letters 10 (1974) S.413
 27. R. Bohlander
Diplomarbeit, Univesität Karlsruhe (1983)
 28. D.G. Karraker, J.A. Stone, E.R. Jones, N. Edelstein
J.A.C.S. 92 (1970) S.4841
 29. A. Streitwieser, C.A. Harmon
Inorg. Chem. 12/5 (1937) S.1102
 30. A. Avdeef, K.N. Raymond, K.O. Hodgson, A. Zalkin
Inorg. Chem. 11/5 (1972) S.1083
 31. A. Streitwieser
Vortrag, NATO-ASI Konf., Acquafredda, Italien (1984)
 32. A. Streitwieser
Nachr. Chem. Techn. 24/14 (1976) S.313
 33. R.D. Fischer
Theor. Chim. Acta 1 (1963) S.418
 34. R.G. Hayes, N.Edelstein
J.A.C.S. 94/25 (1972) S.8688
 35. H.D. Amberger, R.D. Fischer, B. Kanellakopulos.
Theor. Chim. Acta 37 (1975) S.105
 36. K.D. Warren
Inorg. Chem. 14/12 (1975) S.3095
 37. W. Rösch

- Inorg. Chim. Acta 94 (1984) S.297
38. J.P. Clark, J.C. Green
J. Orgmet. Chem. 112 (1976) S.C14
39. I.L. Fragalà, A. Gulino
Photoelectron Spectroscopy of f-Element Organometallic Complexes, S.421
in Organometallics of the f-Elements,
ed. T.J. Marks, R.D. Fischer
NATO-ASI Series, Reidel Publ., (1978)
40. L. Hocks, J. Goffart, G. Duyckaerts, P. Teyssié
Spectrochim. Acta 30A (1974) S.907
41. V.T. Aleksanyan, I.A. Garbusova, T.M. Chernyshova,
Z.V. Todres, M.R. Leonov, N.I. Gramateeva
J. Orgmet. Chem. 217 (1981) S.169
42. E.R. Lippincott, R.D. Nelson
Spectrochim. Acta 10 (1958) S.169
43. C. Keller
The Chemistry of the Transuranium Elements
Verlag Chemie (1971)
44. H.P. Fritz
Adv. Organometal. Chem. 1 (1964) S.239
45. G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure Vol II
Van Norstrand, Princeton (1945)
46. R. Klenze
Dissertation, Universität Heidelberg (1985)
47. R. Bohlander, B. Kanellakopulos, R. Klenze,
H.D. Amberger
Vortrag, 14èmes Journées des Actinides, Davos (1984)
48. A. Zalkin, D.H. Templeton, C. LeVanda, A. Streitwieser
Inorg. Chem. 19/9 (1980) S.2561
49. M.L.H. Green, R. Pratt, G. Wilkinson
J. Chem. Soc. (1959) S.3753
50. F. Mares, K. Hodgson, A. Streitwieser
J. Orgmet. Chem. 24 (1970) S.C68
51. F. Baumgärtner, E.O. Fischer, B. Kanellakopulos,

- P. Laubereau
Angew. Chem. 16 (1968) S.661
52. E.O. Fischer, Y. Hristidu
Z. Naturforsch. 17 (1962) S.275
53. F. Baumgärtner, E.O. Fischer, B. Kanellakopulos,
P. Laubereau
Angew. Chem. 81/5 (1969) S.182
54. E.O. Fischer, A. Treiber
Z. Naturforsch. 17 (1962) S.276
55. R. von Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer
Radiochim. Acta 11 (1969) S.162
56. B. Kanellakopulos, R. Klenze, G. Schilling,
A.H. Stollenwerk
J. Chem. Phys. 72/11 (1980) S.6311
57. R. Maier
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1986)
58. J.H. Burns
J. Orgmet. Chem. 69 (1974) S.225
59. H.D. Amberger, R.D. Fischer, B. Kanellakopulos
Z. Naturforschg 31b (1976) S.12
60. A.H. Stollenwerk
Dissertation, Universität Heidelberg (1979)
61. R. Klenze, A.H. Stollenwerk, J. Müller,
B. Kanellakopulos
Proc. 11èmes Journées des Actinides, Jesolo (1981)
62. E. Dornberger, R. Klenze, B. Kanellakopulos
Inorg. Nucl. Chem. Letters 14 (1978) S.319
63. J.L. Burmeister
Coord. Chem. Rev. (1966) S.205
64. E.O. Fischer, P. Laubereau, F. Baumgärtner,
B. Kanellakopulos
J. Orgmet. Chem. 5 (1966) S.583
65. E. Fukushima, S.D. Larsen
Chem. Phys. Letters 44/2 (1976) S.285
66. J. Rebizant, B. Kanellakopulos, R. Klenze
Vortrag, Workshop on the Utilization of X-Ray Struc-
ture Determination in Ln- and An- Complexes

- Europ. Inst. Transurane, Karlsruhe (1985)
67. K.W. Bagnall, M.J. Plews, D. Brown
J. Orgmet. Chem. 224 (1982) S.263
 68. R.G. Pearson
J. Chem. Educ. 45 (1968) S.581
 69. C.W. Eigenbrot, K.N. Raymond
Inorg. Chem. 20 (1981) S.1553
 70. M. Tsutsui, N. Ely, R. Dubois
Accts. Chem. Res. 9 (1976) S.217
 71. K. Tatsumi, A. Nakamura
J. Orgmet. Chem. 272 (1984) S.141
 72. L.J. Nugent, R.D. Baubarz, J.L. Burnett, J.L. Ryan
J. Phys. Chem. 77 (1973) S.1528
 73. T.J. Marks, W.A. Wachter
J.A.C.S. 98 (1976) S.703
 74. T.J. Marks, A.M. Seyam
J.A.C.S. 94 (1972) S.6545
 75. J.W. Bruno, D.G. Kalina, E.A. Mintz, T.J. Marks
J.A.C.S. 104 (1982) S.1860
 76. Privatmitteilung L. Stieglitz
 77. B. Kanellakopoulos, E. Dornberger, F. Baumgärtner
Inorg. Nucl. Chem. Letters 10 (1974) S.155
 78. E. Klähne, C. Gianotti, H. Marquet-Ellis, G. Folcher,
R.D. Fischer
J. Orgmet. Chem. 201 (1980) S.399
 79. M. Burton, H. Marquet-Ellis, G. Folcher, C. Gianotti
J. Orgmet. Chem. 229 (1982) S.21
 80. T.J. Marks, A.M. Seyam, J.R. Kolb
J.A.C.S. 95/17 (1973) S.5529
 81. D.C. Sonnenberger, L.R. Morss, T.J. Marks
Organometallics 4 (1985) S.352
 82. D.C. Sonnenberger, E.A. Mintz, T.J. Marks
J.A.C.S. 106 (1984) S.3484
 83. C. Paolucci, G. Rossetto, P. Zanella, R.D. Fischer
Vortrag, 14èmes Journées des Actinides, Davos (1984)
 84. P. Zanella, N. Brianese, U. Casellato, F. Ossola,
M. Porchia, G. Rossetto, G. Graziani

- Poster, 16èmes Journées des Actinides, Eibsee (1986)
85. P. Zanella, M. Tsutsui, N. Ely, A.E. Gebala
J. Coord. Chem. 5 (1976) S.209
86. J.L. Atwood, C.F. Hains, M. Tsutsui, A.E. Gebala
J.C.S. Chem. Comm. (1973) S.452
87. C. Beerman, H. Hartmann
Zeitschrift f. Anorg. und Allg. Chem. 276 (1954) S.20
88. M. Tsutsui, N. Ely, A. Gebala
Inorg. Chem. 14/1 (1975) S.78
89. M. Bickel
Dissertation, Universität Karlsruhe (1985)
90. E. Klähne
Dissertation, Universität Hamburg (1982)
91. Privatmitteilung J. Goffart
16èmes Journées des Actinides, Eibsee (1986)
92. Privatmitteilung C. Apostolidis
93. K.W. Bagnall, M.J. Plews, D. Brown, R.D. Fischer,
E. Klähne, G.W. Landgraf, G.R. Siemel
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1982) S.1999
94. G. Bombieri, F. Benettolo, K.W. Bagnall, M.J. Plews
D. Brown
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1983) S.45
95. K. Nakamoto
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds
Wiley Inc. (1970)
96. K.N. Raymond, C.W. Eigenbrot
Acc. Chem. Res. 13 (1980) S.276
97. L. Pauling
Die Natur der chemischen Bindung
Verlag Chemie, Weinheim (1967)
98. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
Spektroskopische Methoden in der Anorganischen Chemie
Thieme (1979)
99. Li Xing Fu, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer
C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, F. Benettolo,
A. Polo, G. Bombieri

- Inorg. Chim. Acta 100 (1985) S.183
100. P.G. Laubereau
Inorg. Nucl. Chem. Letters 6 (1970) S.611
101. L.R. Crisler, W.G. Eggerman
J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) S.1424
102. P.G. Laubereau, J.H. Burns
Proc. 8th Rare Earth Conf., Reno (1970)
103. D.G. Karraker, J.A. Stone
Inorg. Chem. 11 (1972) S.1742
104. B. Kanellakopulos, E.O. Fischer, E. Dornberger,
F. Baumgärtner
J. Orgmet. Chem. 24 (1970) S.507
105. L.J. Nugent, P.G. Laubereau, G.K. Werner, K.L. Vander
Sluis
J. Orgmet. Chem. 27 (1971) S.365
106. H.J. Wasserman, A.J. Zozulin, M.C. Moody, R.R. Ryan,
K.V. Salazar
J. Orgmet. Chem. 254 (1983) S.305
107. B. Kanellakopulos, C. Aderhold
24th IUPAC-Conf., Hamburg (1973)
108. F. Calderazzo, R. Pappalardo, S. Losi
J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1960) S.987
109. B. Kanellakopulos, E.O. Fischer, E. Dornberger,
F. Baumgärtner
J. Orgmet. Chem. 24 (1970) S.507
110. R.D. Shannon
Acta Cryst. A32 (1976) S.751
111. R.D. Fischer, Li Xing Fu
J. Less Comm. Met. 112 (1985) S.303
112. C.M. Aderhold
Dissertation, Universität Heidelberg 1975
113. W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite,
J.P. Hessler, N. Edelstein, J.G. Conway,
G.V. Shalimoff, R. Sarup
J. Chem. Phys. 72/9 (1980) S.5089
114. T. Krüger
Dissertation, Universität Karlsruhe (1982)

115. G. Adrian, H. Appel, R. Bohlander, H. Haffner,
B. Kanellakopulos, T. Krüger
Poster, 16èmes Journées des Actinides, Eibsee (1986)
116. D.G. Karraker
Neptunium Moessbauer Spectroscopy, S.131
in Transplutonium Elements
ed. W. Müller, R. Lindner
North Holland, Amsterdam (1976)
117. D.G. Karraker, J.A. Stone
Inorg. Chem. 11/8 (1972) S.1742
118. R. Klenze
Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1974)
119. C.M. Aderhold
Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1972)
120. R. Bohlander, B. Kanellakopulos, C. Keller
Vortrag, 16èmes Journées des Actinides, Eibsee (1986)
121. U. Seemann
Dissertation in Vorbereitung