

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

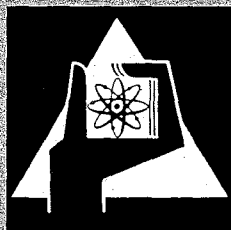
September 1970

KFK 1289

Institut für Heiße Chemie

Über Tricyclopentadienyluran(III) und seine Addukte mit
Tetrahydrofuran, Cyclohexylisonitril und 1-Nicotin

B. Kanellakopulos, E.O. Fischer, E. Dornberger, F. Baumgärtner



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



ÜBER TRICYCLOPENTADIENYLURAN(III) UND SEINE ADDUKTE MIT TETRAHYDROFURAN, CYCLOHEXYLISONITRIL UND l-NICOTIN

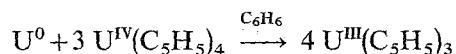
B. KANELLAKOPOULOS, E. O. FISCHER, E. DORNBERGER UND F. BAUMGÄRTNER

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heisse Chemie, Laboratorium für Anorganische Chemie, Technische Hochschule München, (Deutschland)

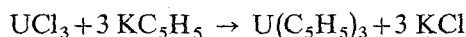
(Eingegangen, den 28. April 1970)

SUMMARY

Highly-reactive U^0 formed by the reaction of $U(C_5H_5)_4$ with metallic potassium in benzene reacts with further quantities of $U(C_5H_5)_4$ according to the equation:



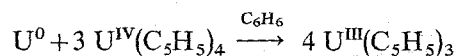
to give bronze-coloured, paramagnetic tricyclopentadienyluranium(III). The latter can also be prepared in benzene by the reaction:



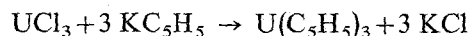
In tetrahydrofuran the compound can be obtained as an adduct $U(C_5H_5)_3 \cdot OC_4H_8$, which is converted by reaction with *l*-nicotine in benzene into the black-brown $(C_5H_5)_3U \cdot N_2C_{10}H_{14}$, and with cyclohexylisonitrile in pentane into the red-brown $(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}$. The isonitrile complex is the first example of a complex compound of uranium with a uranium-carbon single-bond. The IR and mass spectra prove an analogous molecular structure to $Pu(C_5H_5)_3$ and $Am(C_5H_5)_3$ for $U(C_5H_5)_3$ and confirm the composition of the adducts.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von $U(C_5H_5)_4$ mit metallischem Kalium (1/4) in Benzol entstehendes, hochreaktives U^0 reagiert mit erneut zugesetztem $U(C_5H_5)_4$ nach:



zu bronzefarbenem, paramagnetischem Tricyclopentadienyluran(III). Letzteres lässt sich auch nach:



in Benzol darstellen. In Tetrahydrofuran erhält man daraus als Addukt $(C_5H_5)_3U \cdot OC_4H_8$, das sich mit *l*-Nicotin in Benzol zu schwarzbraunem $(C_5H_5)_3U \cdot N_2C_{10}H_{14}$, mit Cyclohexylisonitril in Pentan zu rotbraunem $(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}$ umsetzen lässt. Der Isonitrilkomplex stellt die erste Komplexverbindung des Urans mit einer

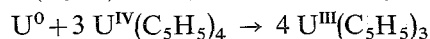
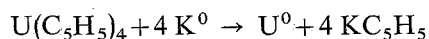
singulären Uran-Kohlenstoff- σ -Bindung dar. IR- und Massenspektren belegen den zu $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ und $\text{Am}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ analogen Molekülbau von $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ und sichern die Zusammensetzung der Addukte.

EINFÜHRUNG

Während in den letzten Jahren über eine grosse Anzahl von metallorganischen Verbindungen des vierwertigen Urans mit Cyclopentadienylliganden berichtet worden ist¹⁻⁶, finden sich bisher kaum Angaben über solche von U^{III} . So erhielt etwa Hristidu³ bei der Reduktion von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}$ mit Lithiumamalgam in Benzol ein olivgrünes Produkt, dessen Analysen und Molgewicht für das Vorliegen eines weitgehend reinen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{III}}$ sprachen.

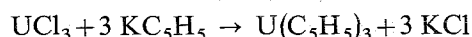
In jüngster Zeit von uns durchgeführte Versuche zur Wiederholung dieses Verfahrens führten jedoch nur zu uneinheitlichen Reaktionsprodukten, in denen neben U^{III} metallisches Uran und nicht reduziertes Ausgangsprodukt vorlagen.

Wir fanden jedoch inzwischen einen neuen geeigneten Weg zur Darstellung von $\text{U}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ in der Umsetzung von $\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ mit metallischem Kalium (1/4) in Benzol und der nachfolgenden Konproportionierung des dabei entstehenden hochreaktiven metallischen Urans mit erneut zugesetztem $\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$:



Durch Extraktion des bei der Reduktionsreaktion entstehenden Rückstandes der Umsetzung mit Tetrahydrofuran lässt sich das mitgebildete KC_5H_5 entfernen und ein fein verteiltes, stark pyrophores Metall in äusserst reaktionsfähiger Form erhalten.

Es fand sich dann des weiteren, dass auch die Umsetzung von reinstem Uran(III)-chlorid mit Cyclopentadienylkalium in Benzol nach:



reines $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ergibt, wengleich hier die Ausbeuten wesentlich geringer bleiben.

ADDUKTBILDUNG VON $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$

Das nach beiden Verfahren reproduzierbar als bronzefarbenes, paramagnetisches Produkt anfallende $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ zeigt bei der massenspektroskopischen Untersuchung den für eine monomere Verbindung zu erwartenden Molekülpeak bei $m/e = 433$, löst sich jedoch sonst in Benzol und gesättigten Kohlenwasserstoffen nur sehr wenig. Charakteristisch ist sein ausgeprägter 'Lewis'-Säurecharakter, der den der entsprechenden Lanthanidenverbindung $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ noch übertrifft.

$\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ löst sich, frisch dargestellt, vorzüglich in Tetrahydrofuran als einer typischen Base unter Bildung von braunem $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$, das im Massenspektrum bei 120° den Molekülpeak zeigt. Das gut isolierbare, in organischen Medien leicht lösliche paramagnetische Tetrahydrofuranat (2.33 B.M., 293°K) stellt ein sehr geeignetes Ausgangsprodukt für die Gewinnung weiterer Basenaddukte dar. So liess sich durch seine Umsetzung mit *l*-Nicotin in Benzol, die unter Farbumschlag nach

tiefgrün erfolgt, als feiner schwarzbrauner Niederschlag $(C_5H_5)_3U \cdot N_2C_{10}H_{14}$ als wohl über eines seiner beiden N-Atome an Uran gebundenes Nicotin-Addukt isolieren und massenspektroskopisch bei 330° in seinem Molgewicht sichern. Mit Cyclohexylisocyanid ergab das Tetrahydrofuranat bei der Umsetzung in Benzol rotbraunes $(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}$, das gegenüber der lanthanidenanalogen Verbindung $(C_5H_5)_3Nd \cdot CNC_6H_{11}$ sich durch eine noch höhere thermische Beständigkeit auszeichnet und zugleich die erste Verbindung des Urans mit einer singulären U-C-Bindung darstellt.

EIGENSCHAFTEN

Sowohl $U(C_5H_5)_3$ selbst als auch seine drei Addukte stellen äusserst empfindliche, stark pyrophore Substanzen dar. Alle Verbindungen zersetzen sich oberhalb

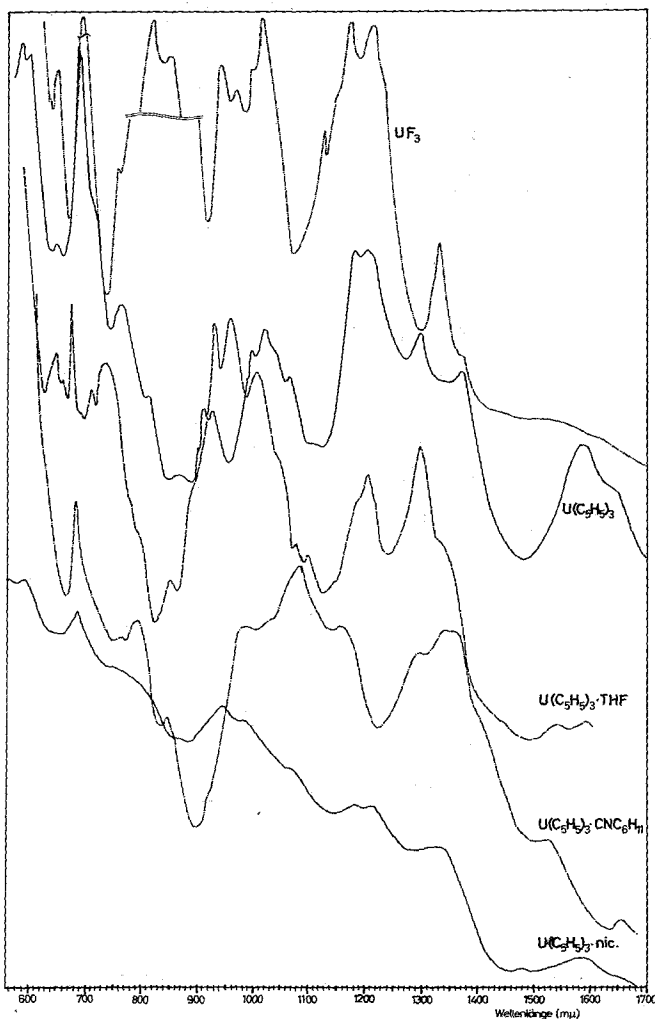


Fig. 1. Elektronenspektren von $U(C_5H_5)_3$, $U(C_5H_5)_3 \cdot OC_4H_8$, $U(C_5H_5)_3 \cdot CNC_6H_{11}$ und $U(C_5H_5)_3 \cdot N_2C_{10}H_{14}$. Aufgenommen als Presslinge in Teflonpulver.

200°. $U(C_5H_5)_3$ sublimiert spurenweise bei 120–150° unter erheblichen Verlusten. Es ist fast unlöslich in Benzol. In frischem Zustand löst es sich in Tetrahydrofuran unter Bildung des THF-Addukts. $(C_5H_5)_3U \cdot THF$ löst sich gut in allen inerten organischen Lösungsmitteln mit brauner Farbe, $(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}$ nur wenig in Benzol mit roter Farbe. Die Löslichkeit von $(C_5H_5)_3U \cdot Nic$ ist darin ebenfalls gering. Die Farbe der Benzollösung ist hier grünlich.

Alle Komplexe unterliegen in 5 N HCl rascher Hydrolyse. Vorübergehend beobachtet man dabei eine rote Färbung. Zu der Empfindlichkeit der Cyclopentadienylkomplexe trägt die tiefe Oxydationszahl +3 des Zentralatoms zusätzlich bei.

Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt der Elektronenspektren der neuen Komplexe, aufgenommen an polykristallinen Proben in Form von Presslingen in Teflon-Pulver mittels einer neuen Technik⁷. Man erkennt an diesen bei $U(C_5H_5)_3$ und seinem THF-Addukt die charakteristischen Züge des U^{3+} -Ions, während bei den beiden anderen Addukten mit ihrer C → U bzw. insbesondere der N → U-Bindung bereits

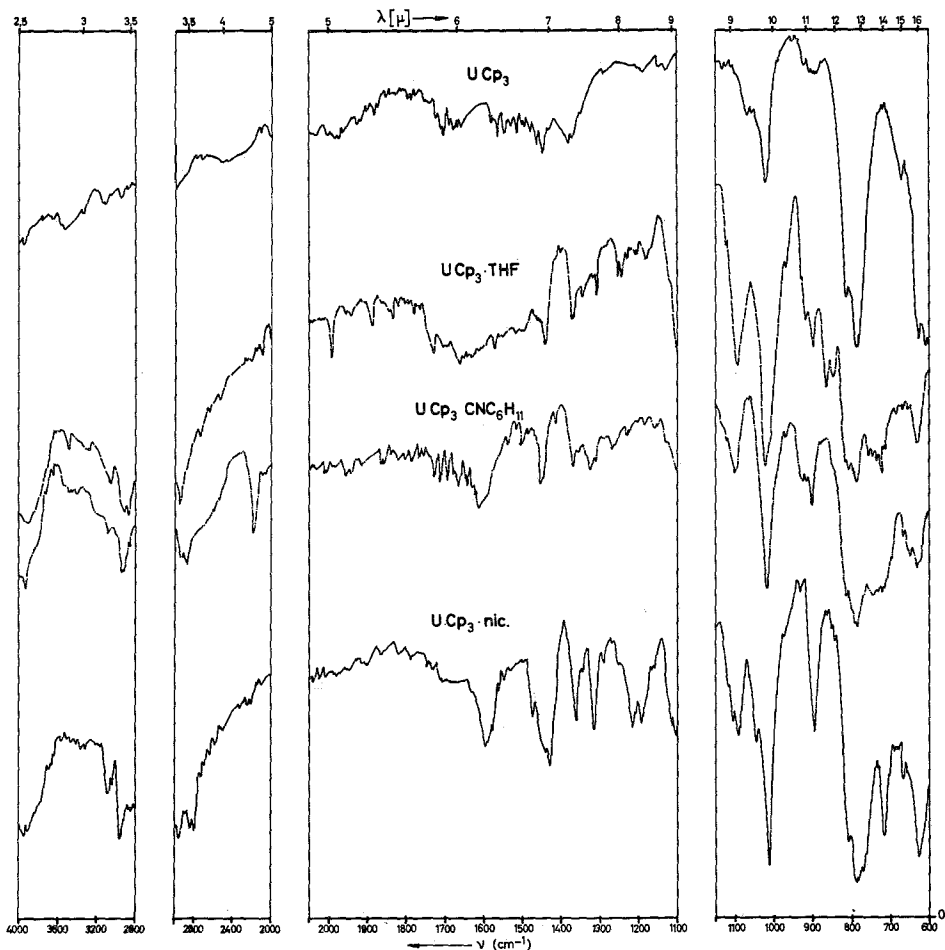


Fig. 2. IR-Spektren von $U(C_5H_5)_3$, $U(C_5H_5)_3 \cdot OC_4H_8$, $U(C_5H_5)_3 \cdot CNC_6H_{11}$ und $U(C_5H_5)_3 \cdot N_2C_{10}H_{14}$. Aufgenommen in KBr-Presslingen.

stärkere Veränderungen des Spektrums zu beobachten sind. Sowohl aus den Substitutionsreaktionen als auch aus den massenspektrometrischen Untersuchungen kann man ersehen, dass die Stabilität der Addukte bzw. ihrer Molekülonen in der Reihenfolge der Bindung $U \cdots O < U \cdots C < U \cdots N$ zunimmt. Diese erscheint gut deutbar unter der Annahme einer weichen Säurefunktion des $U(C_5H_5)_3$, da THF, Cyclohexylisonitril und Nicotin in dieser Reihenfolge zunehmend weicheren Basencharakter aufweisen dürften, oder zumindest das Isonitril als weichere Base im Vergleich zu THF angesehen wird. Bei Nicotin könnte diese Betrachtung dann eine bevorzugte Bindung des Urans zum aromatischen N-Atom erwarten lassen*.

Aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen lässt sich ableiten, dass $U(C_5H_5)_3$ einen Molekülaufbau besitzt, der sehr ähnlich dem seiner höheren Homologen $Pu(C_5H_5)_3$ ⁸ und $Am(C_5H_5)_3$ ⁹ sowie dem der entsprechenden Metall-tricyclopentadienyle der $4f^n$ -Elemente^{10,11} sein muss, d.h. nur zentrisch gebundene C_5H_5 -Ringe liegen vor. $U(C_5H_5)_3$ weist stark polaren Charakter auf, jedoch dürfte wie bei $Pu(C_5H_5)_3$ und $Am(C_5H_5)_3$ die Bindung keineswegs rein ionogen sein. Tabelle 1 fasst charakteristische IR-Absorptionen der neuen Verbindungen nebst ihrer Zuordnung zusammen.

TABELLE 1

VERGLEICH CHARAKTERISTISCHER IR-ABSORPTIONEN VON $U(C_5H_5)_3$, $Pu(C_5H_5)_3$, $Am(C_5H_5)_3$ UND $Tb(C_5H_5)_3$ ¹⁰ NEBST ZUORDNUNG

$U(C_5H_5)_3$	$Pu(C_5H_5)_3$	$Am(C_5H_5)_3$	$Tb(C_5H_5)_3$ ¹⁰	Zuordnung
773/780 ^a ss ^b	779/793 ss	768/795 ss	770/798 ss	$\gamma(CH)$
843 m	841 m	841 m	842 m	$\delta(CH)$
1014 s	1009 s	1007 s	1006 s	
1441 m	1442 m	1448 m	1443 m	$\omega(CC)$
3095 m	3098 m	3078 m	3077 m	$\nu(CH)$

^acm⁻¹, ^bss: sehr stark, s: stark, m: mittel.

Vergleicht man das IR-Spektrum des Cyclohexylisonitril-komplexes des $U(C_5H_5)_3$ mit denen der entsprechenden Lanthanidenverbindungen¹¹, so liegt seine $\nu(CN)$ -Absorption mit 2160 cm⁻¹ (KBr-Pressling) gegenüber jenen mit einem Bereich von 2203–2208 cm⁻¹ hierfür um ~ 40 Wellenzahlen¹¹ tiefer. Angesichts der gegenüber der homologen Neodym-Verbindung höheren Stabilität des $(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}$, andererseits der gegenüber dieser erniedrigten $\nu(CN)$ -Frequenz der Uran-Verbindung ist für letztere ein U–C-Rückbindungsanteil, möglicherweise unter Beteiligung von $5f$ -Elektronen anzunehmen. Da jedoch die $\nu(CN)$ -Frequenz im Urankomplex noch immer über der des freien Liganden (CNC_6H_{11}) [$\nu(CN)$ 2130 cm⁻¹] liegt, dürfte die Metall–Kohlenstoff-Bindung bei Uran noch überwiegend σ -Donorcharakter aufweisen. Die durch die Donorbindung zusätzlich gesteigerte Elektronendichte des U^{III} könnte die Rückbindung zusätzlich zur an sich vorhandenen leichten Oxydierbarkeit zu U^{IV} begünstigen.

In Tabelle 2 sind schliesslich noch typische Fragmente, die bei den massenspektroskopischen Untersuchungen der neuen Komplexe erhalten wurden, zusammengefasst.

* In der analog dargestellten Verbindung $Nd(C_5H_5)_3 \cdot Nic$ ist diese Art der Bindung gesichert¹².

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTENEN DER MASSENSPEKTREN^a VON $U(C_5H_5)_3$, $(C_5H_5)_3U \cdot OC_4H_8$, $(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}$ UND $(C_5H_5)_3U \cdot N_2C_{10}H_{14}$ NEBST RELATIVEN HÄUFIGKEITEN

<i>m/e</i>	Fragment	$U(C_5H_5)_3$ (75°)	$(C_5H_5)_3U \cdot OC_4H_8$ (150°)	$(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}$ (220°)	$(C_5H_5)_3U \cdot N_2C_{10}H_{14}$ (330°)
303	$C_5H_5U^+$	10	17.4	21.8	18
368	$(C_5H_5)_2U^+$	100	75	89	100
384	$(C_5H_5)_2UO^+$		60		
433	$(C_5H_5)_3U^+$	52.5	48	100	54.5
440	$(C_5H_5)_2U \cdot THF^+$		100		
505	$(C_5H_5)_3U \cdot THF^+$		38.6		
542	$(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}^+$			8.9	
595	$(C_5H_5)_3U \cdot N_2C_{10}H_{14}^+$				4.2

^aGerät CH 5, Fa. Varian; Elektronenenergie 70 eV.

Bei allen Verbindungen wurde die für die monomere Formel zu erwartende Molekülspitze beobachtet. Beachtlich erscheint zugleich die hohe thermische Stabilität.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Versuche wurden in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren zuvor durch Kochen am Rückfluss mit metallischem Kalium von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit worden. $U(C_5H_5)_4$ wurde nach bekannten Methoden³ hergestellt, UCl_3 durch Chlorierung von metallischem Uran mit HCl , UF_3 durch Reduktion von UF_4 mit H_2 erhalten. Die Reinheit der verwendeten Metallhalogenide wurde mittels chemischer Analysen und röntgenographischer Untersuchungen geprüft. Sie betrug mehr als 99.5%.

(1). $U(C_5H_5)_3$

(a). *Durch Umsetzung von UCl_3 mit KC_5H_5 .* In einem 500 ml Kolben, der mit Quecksilberüberdruckventil und Wasserkühler versehen ist, werden 6.88 (19.99 mMol) UCl_3 , 6.25 g (59.98 mMol) KC_5H_5 und 250 ml Benzol zusammengegeben. Man kocht mindestens 7 Tage lang am Rückfluss unter ständigem Rühren und trennt dann das Reaktionsprodukt vom Lösungsmittel durch Abziehen des letzteren im Hochvakuum ab. Den trockenen Rückstand extrahiert man 4 Wochen lang mit Benzol. Dabei werden 0.65 g (~10.4% bez. auf UCl_3) bronzefarbenes $U(C_5H_5)_3$ erhalten. (Gef.: C, 41.58; H, 3.49; U, 54.93; Mol.-Gew. massenspektrometr., 433. $C_{15}H_{15}U$ ber.: C, 41.50; H, 3.83; U, 54.80%; Mol.-Gew., 433.34.)

(b). *Durch Reduktion von $U(C_5H_5)_4$ mit K_{met} .* In einer Apparatur wie unter (a) werden 2.44 g (4.9 mMol) $U(C_5H_5)_4$ mit 0.762 g (19.6 g-Atom) reinem metallischem Kalium in Benzol am Rückfluss zu metallischem Uran reduziert. Nach 24-stündiger Reaktion ist die benzolische $U(C_5H_5)_4$ -Lösung völlig farblos geworden. Man gibt anschliessend nochmals 7.29 g (14.6 mMol) $U(C_5H_5)_4$ zu und erhitzt das Gemisch für 3 Wochen am Rückfluss weiter. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der trockene Rückstand 3–4 Wochen lang mit Benzol extrahiert. Dabei werden 3.7 g [~42.6% bez. auf $U(C_5H_5)_4$] analysenreines $U(C_5H_5)_3$ gewonnen. (Gef.: C, 41.42; H, 3.78; U, 54.60. $C_{15}H_{15}U$ ber.: C, 41.50; H, 3.83; U, 54.80%.)

(2). $(C_5H_5)_3U \cdot OC_4H_8$

8.977 g (26.06 mMol) UCl_3 werden mit 8.127 g (78.00 mMol) KC_5H_5 in THF 50 Stdn. am Rückfluss zur Reaktion gebracht. Man entfernt das Lösungsmittel, extrahiert den trockenen Rückstand 2 Tage mit THF. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum (um eine Abspaltung von THF zu vermeiden) werden 10.8 g (95.5% bez. auf UCl_3) reines braunes $(C_5H_5)_3U \cdot THF$ gewonnen. (Gef.: C, 43.72; H, 4.34; U, 47.0; Mol.-Gew. massenspektrometr., 505. $C_{19}H_{23}OU$ ber.: C, 45.11; H, 4.59; U, 47.09%; Mol.-Gew., 505.44.)

(3). $(C_5H_5)_3U \cdot N_2C_{10}H_{14}$

Wie unter (2) beschrieben, werden 0.939 g (1.858 mMol) $(C_5H_5)_3U \cdot THF$ in C_6H_6 gelöst und 0.301 g (1.857 mMol) *l*-Nicotin zugegeben. Die braune Farbe der Lösung schlägt sofort nach tiefgrün um, ein feiner dunkler Niederschlag fällt aus. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur and Absetzen des Niederschlages wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Niederschlag mehrmals mit Pentan gewaschen und anschliessend mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wird vom Pentan befreit und am Hochvakuum gut getrocknet. Dabei werden 0.871 g [75.6% bez. auf $(C_5H_5)_3U \cdot THF$] schwarzbraunes $(C_5H_5)_3U \cdot C_{10}H_{14}N_2$ isoliert. (Gef.: C, 50.10; H, 5.01; U, 39.80; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 594, massenspektrometr., 595. $C_{25}H_{29}N_2U$ ber.: C, 50.42; H, 4.91; U, 39.97%; Mol.-Gew., 595.57.)

(4). $(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}$

790.3 mg $(C_5H_5)_3U \cdot THF$ (1.56 mMol) werden in Pentan gelöst und in die Lösung 172.3 mg (1.57 mMol) Cyclohexylisocyanid zugegeben. Die braune Farbe der Lösung schlägt sofort nach dunkelrot um, ein Niederschlag in Form feiner Plättchen fällt aus. Das Gemisch wird 16 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels mit Pentan gewaschen. Anschliessend extrahiert man den getrockneten Rückstand mit Pentan. Man erhält nach dessen Einengen zur Trockne 700 mg [82.5% bez. auf $(C_5H_5)_3U \cdot THF$] rotbraunes $(C_5H_5)_3U \cdot CNC_6H_{11}$. (Gef.: C, 48.69; H, 4.80; U, 43.80; Mol.-Gew. massenspektrometr., 542. $C_{22}H_{26}NU$ ber.: C, 48.71; H, 4.83; U, 43.88%; Mol.-Gew., 542.51.)

DANK

Herrn Dozent Dr. R. D. Fischer danken wir für wertvolle Diskussion, Herrn Dr. L. Stieglitz und Herrn W. Roth für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

- 1 L. T. REYNOLDS UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 246.
- 2 E. O. FISCHER UND Y. HRISTIDU, *Z. Naturforsch B*, 175 (1962) 275.
- 3 Y. HRISTIDU, Dissertation, Universität München, 1962.
- 4 P. LAUBEREAU, Dissertation, Technische Hochschule München, 1965.
- 5 R. v. AMMON, B. KANELAKOPULOS UND R. D. FISCHER, *Radiochim. Acta*, 11 (1969) 162.
- 6 G. L. TERHAAR UND M. DUBECK, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1684.
- 7 H. SCHMIEDER, E. DORNBERGER UND B. KANELAKOPULOS, *J. Appl. Spectrosc.*, im Druck.
- 8 F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER, B. KANELAKOPULOS UND P. LAUBEREAU, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 878.

- 9 F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER, B. KANELLAKOPOLOS UND P. LAUBEREAU, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 112; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 134.
- 10 E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 181.
- 11 H. FISCHER, Dissertation, Technische Hochschule München, 1965.
- 12 R. D. FISCHER UND K. FEINDEL, unveröffentlicht.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 507—514