

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

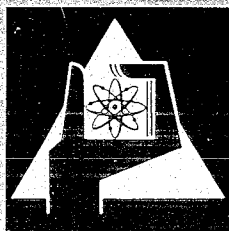
Juni 1969

KFK 1124

PROTONENRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN AN PARAMAGNETISCHEN  
METALLOORGANISCHEN URAN(IV)-ALKOXY-VERBINDUNGEN

R. v. Ammon, B. Kanellakopulos  
Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

R.D. Fischer  
Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule München



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE





# Protonenresonanz-Untersuchungen an paramagnetischen metallorganischen Uran(IV)-alkoxy-Verbindungen\*

Von R. v. AMMON und B. KANELLAKOPOULOS, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe und R. D. FISCHER, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München

Herrn Professor Dr. H.-J. Born zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1969)

## Zusammenfassung

Eine Reihe teilweise noch nicht beschriebener paramagnetischer Tricyclopentadienyl-Uran(IV)-alkoxy-Komplexe wurde nach einem neuen, insbesondere ergiebigeren Verfahren dargestellt und näher charakterisiert. Eine ausführliche Untersuchung und Diskussion der Protonenresonanz-Spektren gestattet die qualitative Unterscheidung von überwiegend durch Pseudocontact- bzw. Fermikontakt-Wechselwirkung hervorgerufenen isotropen Verschiebungen der Ring- und Alkylprotonen-Signale. Die PMR-Spektren liefern somit Informationen über diese Verbindungsklasse, die andere schon vorhandene physikalische Meßergebnisse in hervorragender Weise ergänzen.

## Summary

A number of different paramagnetic tricyclopentadienyl-uranium(IV)-alkoxy-complexes was synthesized in rather high yields by a new method, and characterized by various physical properties. Particular attention was paid to the investigation and discussion of the PMR-spectra. It appears possible to estimate the amount of the pseudocontact- and Fermi-contact-contributions to the overall isotropic shift of ring- and alkyl-protons, respectively. The PMR-spectra thus provide excellent supplementary information in addition to previous results obtained from other physical methods about this class of compounds.

## Résumé

On a synthétisé avec un bon rendement et selon une nouvelle technique une série de complexes alcoxytricyclopentadienyl-uranium(IV)paramagnétiques que l'on a caractérisés par différentes propriétés physiques. Un examen détaillé et la discussion des spectres de résonance de protons permet la différenciation qualitative des déplacements isotropes des signaux des protons alkyliques et aromatiques, provoqués principalement par des interférences de pseudo-contacts ou de contacts Fermi. Les spectres RPM fournissent ainsi des informations sur cette classe de composés qui complètent parfaitement celles déjà fournies par d'autres mesures physiques.

Die Ergebnisse protonen-magnetischer Resonanz-(= PMR-)Messungen an paramagnetischen metallorganischen Komplexen von 3 d-Übergangselementen sind schon wiederholt zur Bestimmung der Spin-Delokalisierung [1] sowie zur Aufklärung der Molekül-Geometrie [2] herangezogen worden. Über f-Elektronensysteme, besonders aber über Komplexe der Aktinidenelemente liegen jedoch noch ausgesprochen wenige Informationen vor. Wir haben kürzlich erstmals über die isotropen Verschiebungen der Resonanzsignale von Liganden-Protonen in einer Reihe von paramagnetischen Cyclopentadienyl-(= Cp-) Komplexen vom Typ  $M Cp_3$  bzw.  $Cp_3MX$  berichtet [3-5], worin X im

Fall von  $M = Th(IV)$ ,  $U(IV)$  und  $Np(IV)$  einen anionischen und meist einzähligen Liganden und im Fall  $M = Pu(III)$  bzw. entsprechender Lanthaniden-Ionen eine ungeladene Lewisbase bedeutet. In Fortführung unserer Untersuchungen am System  $Cp_3UX$ , das nicht zuletzt auch für Modellstudien im Hinblick auf ähnliche Verbindungen der Transurane bzw. des Protaktiniums dienen soll, berichten wir in dieser Arbeit über die Ergebnisse von PMR-Messungen an einer Reihe von Vertretern des Typs  $Cp_3UOR$ , worin R einen variablen Alkylrest darstellt. In diesen Verbindungen haben sich nicht nur die Protonen der Cp-Ringe, sondern auch sämtliche Protonen der Alkylgruppen einer Messung als leicht zugänglich erwiesen. Der Rest R ist zudem bezüglich seiner Kettenlänge und seines Verzweigungsgrades systematisch variierbar, wodurch sich die zusätzliche Möglichkeit ergibt, die Verteilung der Spin-Dichte bzw. die Variation der dipolaren Wechselwirkungen an diesen Liganden näher zu studieren.

## I. Darstellung der Verbindungen

Sämtliche Experimente wurden in trockener Argon-Atmosphäre vorgenommen, sowie alle Lösungsmittel über Kalium getrocknet und ebenfalls unter Argon aufbewahrt. Im Gegensatz zu der von HRISTIDU und FISCHER berichteten Darstellung von  $Cp_3UOC_2H_5$  [6] und den später von TER HAAR und DUBECK eingeschlagenen Wegen zur Synthese einiger weiterer U(IV)- und Th(IV)-Homologer [7] stellten wir die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen durch Umsetzung von Tricyclopentadienyl-Uranchlorid mit dem jeweiligen Na-

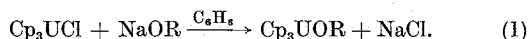
\*Mitteilung IV der Reihe: Nuclear Magnetic Resonance Studies of paramagnetic organometallic actinide complexes.

1. D. R. EATON und W. D. PHILLIPS, *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. 1, J. S. WAUGH (Ed.), (Academic Press, New York 1965), p. 118.
2. D. R. EATON, *Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry*, H. A. O. HILL, P. DAY (Eds.), (Interscience Publ., London, New York, Sidney 1968), p. 521.
3. R. v. AMMON, B. KANELLAKOPOULOS und R. D. FISCHER, *Chem. Phys. Letters* **2**, 513 (1968).
4. R. v. AMMON, B. KANELLAKOPOULOS, R. D. FISCHER und P. LAUBEREAU, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, im Erscheinen.
5. R. v. AMMON, B. KANELLAKOPOULOS, R. D. FISCHER und P. LAUBEREAU, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, im Druck.
6. Y. HRISTIDU, Dissertation, Universität München, 1962.
7. G. L. TER HAAR und M. DUBECK, *Inorg. Chem.* **3**, 1648 (1964).

Tabelle 1. Darstellungsdaten und einige charakteristische Eigenschaften von Tricyclopentadienyl-Uran(IV)-alkoxy-Komplexen

R	Molverhältnis Cp <sub>3</sub> UCl:NaOR	Reaktionszeit (h)	Extraktionszeit (h)	Extraktionsmittel	Ausbeute (%)	Dipolmoment (D)	FP (°C)
-CH <sub>3</sub>	1:1,3	140	21	Pentan	74	1,58	299-302
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1:6,9	15	65	Benzol	54	1,06 [6]	210-113
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1:1,6	45	24	Pentan	90	1,28	200-201
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1:2,3	23	8	Benzol	83	1,23	149-151
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1:2,4	65	18	Benzol	78	—	—

Alkoholat gemäß Gl. (1) dar:



Das verwendete Cp<sub>3</sub>UCl ist nach Standardmethoden [8] erhältlich. Das Natrium-Alkoholat wurde durch Umsetzung des über CaH<sub>2</sub> getrockneten Alkohols mit einem Unterschuß an Natrium-Metall bereitet, der überschüssige Alkohol anschließend abgezogen und das Produkt 4 h lang bei 200 °C am Hochvakuum getrocknet. Die Umsetzung nach Gl. (1) geschah durch Kochen eines Gemisches von Cp<sub>3</sub>UCl und NaOR (Molverhältnis ca. 1:1,5), am Rückfluß in Benzol.

Die Reaktionsdauer betrug 1-3 Tage. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Benzol bzw. *n*-Pentan extrahiert. Nach Einengen der grünen, chlorfreien Lösungen konnten analysenreine, leuchtend grüne Kristalle in 54-90%iger Ausbeute (bezogen auf Cp<sub>3</sub>UCl) gewonnen werden\* (siehe Tab. 1).

## II. Ergänzende Charakterisierung der Verbindungen

Alle bislang dargestellten Tricyclopentadienyl-Uran-(IV)-Alkoxide zeigen erwartungsgemäß sehr ähnliche Eigenschaften wie das erstmals 1962 beschriebene Äthoxy-Derivat [6]. Einige qualitative Vergleiche mit den Vertretern der umfassenderen Verbindungsreihe Cp<sub>3</sub>UX geben zu den folgenden Bemerkungen Anlaß:

1. Der Alkylrest R verleiht den Substanzen eine durchweg besonders gute Löslichkeit in organischen Solventien einschließlich so unpolarer wie Benzol oder Cyclohexan. Mit zunehmender Kettenlänge von R nimmt die Löslichkeit deutlich zu. Einen entgegengesetzten Gang lassen die Schmelzpunkte erkennen.

2. Hinsichtlich ihrer grünen Farbe sind die Alkoxide nur dem grünlich-gelben Cp<sub>3</sub>UF ähnlich, während die übrigen Halogenid-Komplexe sowie auch Cp<sub>3</sub>UBH<sub>4</sub> und UCp<sub>4</sub> durchweg rot bis tiefbraun gefärbt sind. Erste orientierende Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich [9] lassen im wesentlichen einen ausgeprägten f-f-Übergang bei ca. 17000 cm<sup>-1</sup> und die langwellige Flanke einer ersten, offensichtlich sehr breiten Elektronentransfer-Bande für die Farbe der Komplexe verantwortlich erscheinen (vgl. Abb. 1). Ordnet man diese letztere Bande in erster Näherung einem Elektronenübergang vom Liganden X auf das Zentralion U(IV) zu, so läßt sich ihre bathochrome Verschiebung beim Übergang zu tiefer gefärbten Verbindungen gut auf eine parallel laufende Abnahme der Elektronegativität des Liganden X zurückführen.

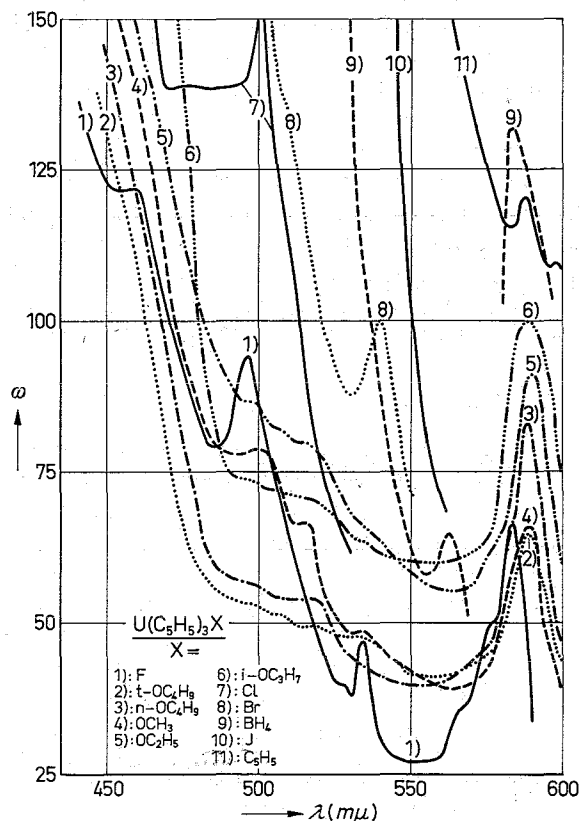


Abb. 1. Absorptionsspektren verschiedener Komplexe Cp<sub>3</sub>UX im Bereich zwischen 450 und 600 mμ (Lsgsm.: Benzol).  
Electronic absorption spectra between 450 and 600 mμ of several complexes Cp<sub>3</sub>UX in benzene solution

3. Die Ergebnisse unserer Dipolmessungen (Tab. 1) entsprechen gut dem bereits von HRISTIDU angegebenen Wert für Cp<sub>3</sub>UOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> [6]. Mit ihren überraschend niedrigen Dipolmomenten erreichen die Alkoxy-Verbindungen noch nicht einmal den Wert von Cp<sub>3</sub>UF ( $\mu = 2,83 \pm 0,1$  D [10]), das von allen bislang untersuchten [10] Cp<sub>3</sub>UX-Komplexen das kleinste Dipolmoment aufweist (z. B. X = J:  $\mu = 4,89 \pm 0,1$  D).

## III. Die PMR-Ergebnisse

Die PMR-Messungen wurden in der schon früher beschriebenen [3] Weise durchweg bei 90 MHz und

\* Im Fall von R = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> konnte PMR-Reinheit erst nach einer zusätzlichen vorsichtigen Sublimation (bei 120 °C i. vac.) erreicht werden.

8. L. T. REYNOLDS und G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 246 (1956).

9. B. KANELLAKOPOULOS et al., unveröffentlichte Ergebnisse.

Tabelle 2. Analysendaten einiger  $Cp_3UOR$ -Verbindungen

Substanz	U(%)		C(%)		H(%)	
	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.
$Cp_3UOCH_3$	51,27	51,20	41,38	40,78	3,90	4,18
$Cp_3UOC_2H_5$	49,76	49,61	42,68	42,95	4,21	4,40
$Cp_3UO-n-C_4H_9$	47,01	47,57	45,05	45,07	4,77	4,95
$Cp_3UO-CH(CH_3)_2$	48,34	48,91	43,90	43,65	4,50	4,58

Raumtemperatur\* ausgeführt. Als Lösungsmittel diente stets Benzol- $d_6$  mit geringen Zusätzen an  $C_6H_6$ , dessen Linie zugleich als innerer Standard verwendet wurde. Die Signal-Lagen der in den einzelnen Verbindungen vorliegenden Protonen-Sorten samt ihren Linienbreiten und relativen Intensitäten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Um den auf den Paramagnetismus des Zentralions zurückzuführenden „isotropen“ Anteil an der Gesamtverschiebung zu verdeutlichen, sind in Tab. 4 die entsprechenden Daten für zwei von TER HAAR und DUBECK [7] beschriebene, homologe Verbindungen des diamagnetischen Th(IV) enthalten.

#### a) Die Ringprotonen

Wie bei allen bisher von uns untersuchten Cp-Komplexen der Lanthaniden und Aktiniden geben auch hier sämtliche 15 Cp-Ringprotonen zu nur einem Signal Anlaß. Dieses Ergebnis folgt hier eindeutig aus den relativen Intensitäten aller jeweils beobachtbaren Signale (vgl. Tab. 3). Das Auftreten eines einzigen Signals

deutet darauf hin, daß die drei Cp-Liganden gleichartig an das Metallion gebunden vorliegen, und daß die Ringe im Fall merklicher Pseudokontakt-Wechselwirkungen (s. u.) relativ schnell um ihre fünfzählige Achse rotieren müssen, um sämtliche 15 Protonen für das PMR-Experiment als gleichwertig erscheinen zu lassen. Sogar innerhalb des relativ weiten Temperaturbereiches zwischen  $-100^\circ$  und  $+150^\circ C$  konnten wir am Methoxy-Komplex noch keine wesentliche Veränderung der Signalform feststellen [11].

Wie auch bei allen übrigen Cp-Komplexen von U(IV) ist das Vorzeichen der isotropen Verschiebung positiv; allerdings übertrifft der Durchschnittswert der Verschiebung im Fall der Alkoxy-Verbindungen den der Halogenide und des Boranats um etwa das Doppelte und selbst die Verschiebung des  $UCp_4$  noch um 5–7 ppm.

Die Breite der Cp-Signale ist mit nur 6–11 Hz für paramagnetische Systeme auffallend klein und dürfte wohl vor allem auf besonders kurze Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1e}$  zurückzuführen sein. Von allen bisher untersuchten U(IV)-Komplexen zeigt allein  $UCp_4$  eine vergleichbar große Linienbreite wie die  $Cp_3UOR$ -Systeme, während die Werte aller übrigen  $Cp_3UX$ -Komplexe noch unterhalb ca. 5 Hz liegen.

Trotz der relativ ähnlichen Cp-Signallagen und Linienbreiten der  $Cp_3UOR$ -Komplexe und des  $UCp_4$  gestaltet sich die quantitative Auswertung der isotropen Verschiebung axialsymmetrischer Systeme  $Cp_3UX$

Tabelle 3. NMR-Daten einiger paramagnetischer Uran(IV)-Komplexe des Typs  $Cp_3UOR$ .

$\Delta\nu/\nu$  = Verschiebung in ppm bezogen auf  $C_6H_6$  als inneren Standard, Lösungsmittel:  $C_6D_6$ . HB = Halbwertsbreite des Signals in Hz. I = Relative Intensität der Signale innerhalb des Spektrums einer Verbindung

R	Protonenart	Cp			$\alpha$			$\beta$			$\gamma$			$\delta$		
		HB	$\Delta\nu/\nu$	I	HB	$\Delta\nu/\nu$	I	HB	$\Delta\nu/\nu$	I	HB	$\Delta\nu/\nu$	I	HB	$\Delta\nu/\nu$	I
	Methyl- $CH_3$ -	6	+24,3	5,3	10	-45,4	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Äthyl- $CH_3-CH_2$ -	6	+25,6	7,3	19	-51,8	1	12	-9,6	1,5	—	—	—	—	—	—
	n-Butyl- $CH_3-(CH_2)_2-CH_2$ -	8	+25,1	7,1	21	-50,6	1,1	24	-9,8	—	—	-1,70	1	—	+2,66	1,4
												Multiplett		Triplett		
	Isopropyl- $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ -	10	+25,8	—	24	-54,7	—	10	-10,6	—	—	—	—	—	—	—
	tert.-Butyl- $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3-C \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ -	11	+26,6	1,5	—	—	—	11	-12,4	1	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4. NMR-Verschiebungen einiger diamagnetischer Thorium-Komplexe des Typs  $Cp_3ThOR$ , nach [7]

R	Protonenart	Cp	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
	Methyl- $CH_3$ -	+0,97	+3,38	—	—	—
	n-Butyl- $CH_3-(CH_2)_2-CH_2$ -	+1,17	+3,52	+5,79	+6,21	
			Triplett	Multiplett	Triplett	

Die Verschiebungen sind in ppm angegeben, bezogen auf Benzol als inneren Standard; Lösungsmittel: Benzol.

( $X \neq Cp$ ) erheblich schwieriger als die des tetraedrischen  $UCp_4$  [3], dessen Verschiebung praktisch nur auf Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zurückzuführen sein dürfte.

\* Eine ausgedehnte Studie der Temperaturabhängigkeit der Spektren ist gegenwärtig im Gange [11].

10. R. D. FISCHER und P. LAUBEREAU, unveröffentlichte Ergebnisse.

11. R. v. AMMON, B. KANELLAKOPOULOS und R. D. FISCHER, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Der Übergang vom isotropen zum axialsymmetrischen Molekül\* bedingt grundsätzlich die Beteiligung von Fermi-Kontakt- und von sog. Pseudokontakt (= dipolaren) Wechselwirkungen an der totalen „isotropen“

Verschiebung  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = L \cdot F_n(g_{\parallel}, g_{\perp}, A, B) + K \cdot G_n(g_{\parallel}, g_{\perp}), \quad (2)$$

worin

$$L = - \frac{\beta \cdot S' (S' + 1) \cdot \gamma e}{3 k T \gamma_H} \quad (3)$$

und

$$K = - \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{r_{U-H}^3} \cdot \frac{\beta^2 \cdot S' (S' + 1)}{3 k T} \quad (4)$$

jeweils konstante Faktoren bedeuten. Je nach dem, wie sich das Zeeman-Anisotropie-Glied  $|g_{\parallel} - g_{\perp}| \cdot \beta \cdot H \cdot \hbar^{-1}$ , die Korrelationszeit  $\tau$  für die Molekülbewegung und die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit  $T_{1e}$  zueinander verhalten, sind vier verschiedene Grenzfälle denkbar, denen jeweils bestimmte Funktionspaare  $F_n$  und  $G_n$  zukommen [12]. Im vorliegenden Fall eines axialsymmetrischen Systems mit gerader Elektronenzahl sind der spektroskopische Aufspaltungsfaktor  $g_{\perp}$  sowie auch der entsprechende Hyperfeinstrukturparameter  $B$  gleich Null. Infolge höchstens doppelter Entartung der Kristallfeld-Zustände ist die effektive Spinquantenzahl  $S'$  der magnetisch aktiven Niveaus stets  $1/2$ . Eine brauchbare Abschätzung des „geometrischen Faktors“  $(3 \cos^2 \gamma - 1)/r_{U-H}^3$  sollte für die Cp-Ringprotonen auf Grund von Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse des Komplexes  $Cp_3UCl$  [13] möglich sein. Um dem Auftreten nur eines Cp-Protonensignals Rechnung zu tragen, ist hier allerdings ein sinnvoller Mittelwert  $\cos^2 \gamma$  zu verwenden, der sich unter der zusätzlichen Annahme streng planarer  $C_5H_5$ -Ringe mit einem C-H-Abstand von 1,1 Å aus einfachen trigonometrischen Überlegungen zu  $+0,263$  ergibt (vgl. Anhang I). Der vollständige geometrische Faktor erhält mithin ein negatives Vorzeichen (ca.  $-5,49 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )\*.

Der Fortfall von  $g_{\perp}$  und  $B$  gestattet im vorliegenden Fall eine erheblich vereinfachte Formulierung von Gl. (2) gemäß:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = - \frac{1}{n} \cdot \frac{\beta S' (S' + 1)}{3 k T} \left[ \frac{g_{\parallel} \cdot A \cdot \gamma e}{\gamma_H} + \frac{\beta g_{\parallel}^2 (3 \cos^2 \gamma - 1)}{r_{U-H}^3} \right]. \quad (5)$$

In Gl. (5) sind nur mehr  $g_{\parallel}$ ,  $A$  und  $n$  unbekannt, wobei sich  $n$  entsprechend den vier von JESSON [12] diskutierten Fällen a) bis d) nur auf die Werte 3, 4, 5 und 9 beschränkt. Da der Ionen-Grundzustand  $^3H_4$  des  $[Rn]5f^2$ -Systems U(IV) unter der Wirkung von Kristallfeldern der Symmetrie  $C_{3v}$  insgesamt drei doppelt entartete Kristallfeld-Niveaus ausbildet, ist für den Fall mehrerer relativ niedrig gelegener entarteter Niveaus ( $E_i \leq \text{ca. } 300 \text{ cm}^{-1}$ ) der Klammerausdruck in (5) durch

den Mittelwert (6) über die Beiträge der einzelnen entarteten Niveaus zu ersetzen:

$$\sum_{i=1}^3 \left[ \frac{g_{i\parallel} \cdot A_i \cdot \gamma e}{\gamma_H} + \frac{\beta g_{i\parallel}^2 \cdot (3 \cos^2 \gamma - 1)}{r_{U-H}^3} \right] \cdot 2 e^{-\frac{E_i}{kT}} \bigg/ \sum_{j=1}^9 e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (6)$$

Der Index  $i$  erfaßt nur die drei doppelte entarteten Zustände,  $j$  hingegen sämtliche neun einzelnen Kristallfeld-Niveaus von  $^3H_4$ . Eine erste orientierende Abschätzung des für Raumtemperatur zu erwartenden Mittelwertes

$$\overline{g_{\parallel}^2} = 2 \sum_{i=1}^3 g_{i\parallel}^2 \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \bigg/ \sum_{j=1}^9 e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

und somit auch des durch Pseudokontakt-Wechselwirkung bedingten Anteils an der Gesamtverschiebung  $\Delta\nu/\nu$  sollte mit Hilfe der für  $Cp_3UOC_2H_5$  bereits bekannten Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität  $\chi$  [6] möglich sein. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, zeigt die experimentelle  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen-

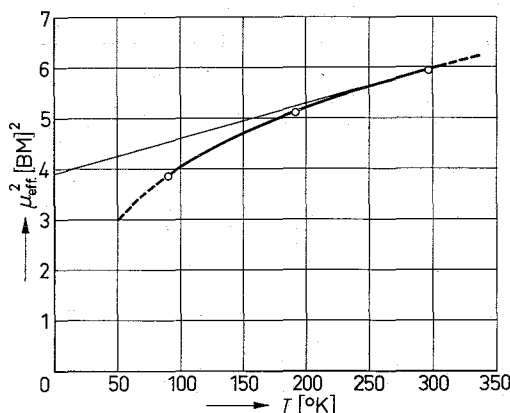


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$  ( $\mu_{\text{eff}}$  = effektives magnetisches Moment) von  $Cp_3UOC_2H_5$  (nach HRISTIDU [6]). Temperature dependence of  $\mu_{\text{eff}}^2$  ( $\mu_{\text{eff}}$  = effective magnetic moment) of  $Cp_3UOC_2H_5$  (after HRISTIDU [6])

$T$ -Kurve ( $\mu_{\text{eff}}^2 = 8 \chi \cdot T$ ;  $\mu_{\text{eff}}$  = effektives magnetisches Moment) zwischen 200 und 300 °K einen annähernd linearen Verlauf, woraus auf eine praktisch konstante Population der einzelnen Kristallfeld-Niveaus innerhalb dieses Temperaturbereiches geschlossen werden darf. Der durch Verlängerung des linearen

\* Diese Überlegungen schließen sich sachlich und auch in der Verwendung der meisten Symbole eng an eine grundlegende Untersuchung von JESSON [12] an. Die Beziehungen wurden jedoch so abgewandelt, daß  $A$  und  $B$  die Dimension „Gauß“ erhalten.

\*\* Für eine streng trigonal-planare Anordnung der drei Ringnormalen und sonst gleichen Moleküldimensionen errechnet sich ein geometrischer Faktor von  $-8,22 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

12. J. P. JESSON, J. Chem. Physics **47**, 579 und 582 (1967).  
13. C. WONG, T. YEN und T. LEE, Acta Crystallogr. **18**, 340 (1965).

Kurvenabschnitts nach links mit der Ordinate erhaltene Schnittpunkt  $\mu_{\text{eff}}^2$  ( $T = 0$ ) entspricht dann dem zwischen 200 und 300 °K konstanten Mittelwert sämtlicher durch den Zeeman-Effekt erster Ordnung verursachten Beiträge zum Gesamtmagnetismus (vgl. Anhang II). Da für polykristalline Proben magnetisch anisotroper Materialien

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{3} (\mu_{\parallel}^2 + 2 \mu_{\perp}^2)$$

gilt und  $\mu_{\perp}$  im vorliegenden Fall gleich Null ist, ergibt sich für  $\mu_{\parallel}^2$ :

$$\mu_{\parallel}^2 = 3 \mu_{\text{eff}}^2 (T = 0) = S' (S' + 1) \cdot \overline{g_{\parallel}^2}$$

und mit  $S' = 1/2$  sowie  $\mu_{\text{eff}}^2 (T = 0) = 3,9$  (vgl. Abb. 2) für  $\overline{g_{\parallel}^2}$ :

$$\overline{g_{\parallel}^2} = 4 \mu_{\text{eff}}^2 (T = 0) = 15,6.$$

Nach Einsetzen von  $\overline{g_{\parallel}^2}$  in Gl. (5) ergibt sich die reine Pseudokontakt-Verschiebung bei  $T = 300$  °K zu  $+\frac{44,5}{n}$  ppm. Die totale isotrope Verschiebung  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$  ( $\text{Cp}_3\text{UOC}_2\text{H}_5 - \text{Cp}_3\text{ThOCH}_3$ )  $\approx +24,6$  ppm übertrifft somit sogar noch im „statischen“ Fall a) [12] mit  $n = 3$  die Pseudokontakt-Verschiebung um rund +10 ppm.

Für den analog zu  $\overline{g_{\parallel}^2}$  definierten Mittelwert  $\overline{A \cdot g_{\parallel}}$  ergäbe sich durch Einsetzen des errechneten Pseudokontakt-Anteils und der experimentellen Gesamtverschiebung  $\Delta\nu/\nu$  in Gl. (5) weiter der Ausdruck  $\overline{A \cdot g_{\parallel}} = 1,208 - 0,667 \cdot n$ .

Nimmt man nun versuchsweise ferner an, daß

$$\overline{A \cdot g_{\parallel}} \approx \overline{A} \cdot \sqrt{\overline{g_{\parallel}^2}}$$

gesetzt werden darf, so läßt sich der derart definierte Mittelwert  $\overline{A}$  in Abhängigkeit von  $n$  angeben:

$n$	3	4	5	9
$\overline{A}$ (Gauß)	$\pm 0,201$	$\pm 0,370$	$\pm 0,538$	$\pm 1,214$

Größenordnungsmäßig sind die Absolutwerte von  $\overline{A}$  für  $n = 3$  bis 5 durchaus mit dem früher ermittelten isotropen  $A$ -Wert von  $\text{UCp}_4$  vergleichbar. Die auffällige Ähnlichkeit der Elektronenspektren von  $\text{UCp}_4$  und seinen Derivaten  $\text{Cp}_3\text{UOR}$  im Bereich der internen f-f-Übergänge [9] läßt vermuten, daß auch der Ionenrundzustand ein jeweils ähnliches Kristallfeld-Aufspaltungsmuster zeigt. Somit wären auch gleiche Vorzeichen für  $\overline{A}(\text{UCp}_4)$  und  $\overline{A}(\text{Cp}_3\text{UOC}_2\text{H}_5)$  eher zu erwarten als eine Vorzeichenumkehr.

#### b) Die Alkylprotonen

Im Gegensatz zum Signal der Ringprotonen liegen sämtliche Alkylprotonen-Signale bei tieferen Feldern als die entsprechenden Linien vergleichbarer diamagnetischer Verbindungen. Der Absolutwert der Verschiebung nimmt erwartungsgemäß mit wachsender Entfernung der betreffenden Protonen vom Zentralatom ab. Trotz dieses relativ schnellen Abklingens

(Tab. 3) zeigen allerdings auch die  $\delta$ -Protonen des Butylat-Komplexes eine deutliche isotrope Verschiebung von ca. 3,5 ppm. Da reine Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen erfahrungsgemäß bereits nach dem dritten Glied einer gesättigten Kohlenwasserstoffkette völlig abgeklungen sind [14], liegt hier die Annahme praktisch reiner Pseudokontakt-Wechselwirkungen nahe. Parallel zur Abnahme der isotropen Verschiebung läuft auch eine Verringerung der Linienbreite. Bereits für die Protonen in  $\gamma$ -Stellung gelangen die Linienbreiten in die Größenordnung der üblichen H-H-Kopplungskonstanten (6–7 Hz), so daß hier andeutungsweise eine Feinstruktur sichtbar wird. Das Signal der  $\delta$ -Methylgruppe des Butylat-Komplexes erscheint schließlich deutlich in ein Triplet aufgelöst. Falls für die Verschiebung ausschließlich oder überwiegend der Pseudokontakt-Mechanismus verantwort-

lich ist, sollte das Vorzeichen von  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$  allein vom geometrischen Faktor  $\frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{r^3}$  abhängen. Nur wenn diese Größe positiv ist, wird  $\frac{\Delta\nu}{\nu} < 0$ . Infolge der zahlreichen internen Rotationsfreiheitsgrade um verschiedene  $\sigma$ -Bindungen innerhalb der Liganden OR geht in den „wahren“ geometrischen Faktor wieder ein über sämtliche möglichen Rotationslagen sinnvoll gemittelter Wert  $\cos^2 \gamma$  ein. Gemäß Abb. 3 ist  $\gamma$  für

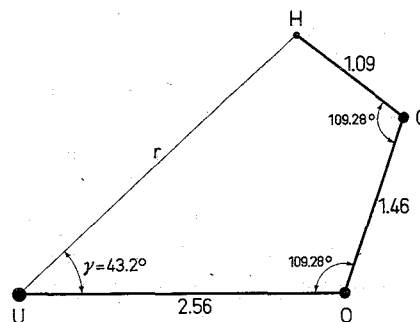


Abb. 3. Extremlage eines  $\alpha$ -ständigen Alkylprotons im Komplex  $\text{Cp}_3\text{UOCH}_3$ ; der Abstand U–O wird dem bekannten Abstand U–Cl der Verbindung  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  [13] gleichgesetzt, die Winkel U–O–C und O–C–H werden als Tetraederwinkel angenommen.

Extreme position of an  $\alpha$ -alkyl-proton in  $\text{Cp}_3\text{UOCH}_3$ ; for the distance U–O the known value of the U–Cl-distance in  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  [13] is taken and the angles U–O–C and O–C–H are assumed to be tetrahedral

die ungünstigste Rotationslage eines einzelnen Protons im Komplex  $\text{Cp}_3\text{UOCH}_3$  noch kleiner als  $54,8^\circ$ ; der Mittelwert  $\cos^2 \gamma$  wird somit noch merklich größer ausfallen als  $\cos^2 54,8$ . Aus entsprechenden Überlegungen folgt, daß die Grenzbedingung:  $\cos^2 \gamma > 1/3$  für sämtliche weiteren Protonen der hier betrachteten Reste R gleichfalls erfüllt sein sollte. Da auch der Parameter  $r_{\text{U-H}}^3$  während der Drehungen nicht konstant bleibt, gelingt selbst bei Kenntnis der wahren



$\cos^2 \gamma$ -Werte die Aufstellung des vollständigen geometrischen Faktors nicht ohne weitere genaue Kenntnis der Strukturdaten, so daß vorläufig noch nicht die Ermittlung von  $g_{\parallel}^2$  aus der isotropen Verschiebung z. B. der  $\delta$ -Protonen von  $\text{Cp}_3\text{UO-n-C}_4\text{H}_9$  möglich ist. Trotz sicherer Anzeichen für überwiegender Pseudokontakt-Wechselwirkungen ergeben sich aus den PMR-Befunden auch gewisse Hinweise auf die Beteiligung von Fermi-Kontakt-Beiträgen, zumindest im Fall der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen:

1. Die Breite der Signale nimmt mit zunehmender Entfernung  $r_{\text{U-H}}$  ab. Die Linienbreite von NMR-Signalen paramagnetischer Substanzen hängt bekanntlich besonders von der Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit  $T_{1e}$  und von der Größe des Hyperfeinstrukturparameters  $A_i$  ab. Als Voraussetzung für das Auftreten von NMR-Signalen in paramagnetischen Substanzen muß üblicherweise Beziehung (7) erfüllt sein [12]:

$$T_{1e}^{-1} \gg A_i^2 \quad (7)$$

Da  $T_{1e}$  bei allen von uns bislang gemessenen Cyclopentadienyl-Komplexen von U(IV) offensichtlich sehr klein ist, und innerhalb eines Moleküls als konstant angenommen werden muß, liegt es nahe, die mit zunehmendem Abstand  $r_{\text{U-H}}$  einhergehende Linienverschmälerung mit einer gleichzeitigen Abnahme des  $A_i$ -Wertes in Zusammenhang zu bringen. Hierbei sollte Beziehung (7) in zunehmendem Maße erfüllt werden, während im Fall von reiner Pseudokontakt-Verschiebung alle Signale in erster Näherung die gleiche Linienbreite besitzen sollten\*.

2. Die Lage der Signale ist offensichtlich auch abhängig vom Verzweigungsgrad des Alkylrests (Tab. 3). Charakteristische Abstufungen zeigen sowohl die Signal-Lagen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen von R als auch die Gesamtverschiebung der Cp-Ring-Protonen. Der Betrag der isotropen Verschiebung nimmt jeweils vom Methylat- zum t-Butylat-Komplex hin zu. Von sterischen Gegebenheiten kann diese Erscheinung kaum abhängen; am ehesten ließe sich die Zunahme der Verschiebung mit der gleichfalls anwachsenden Hyperkonjugationswirkung der Alkylgruppen in Zusammenhang bringen.

Ergänzende PMR-spektroskopische Untersuchungen (Temperaturabhängigkeit) einerseits sowie anderweitige Studien der  $\text{Cp}_3\text{UOR}$ -Verbindungen (insbesondere Suszeptibilitätsmessungen) sollen zur weiteren Klärung der hier angeschnittenen Fragen beitragen.

#### Anerkennung

Den Herren Professoren F. BAUMGÄRTNER und E. O. FISCHER danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit. Dr. P. LAUBEREAU überließ uns freundlicherweise Proben der Komplexe  $\text{Cp}_3\text{UBr}$  und  $\text{Cp}_3\text{UJ}$  zur Aufnahme ihrer optischen Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung sind wir zu Dank für finanzielle

Hilfe verpflichtet. Große Verdienste um die sorgfältige Ausführung der Experimente haben sich Frl. TH. REITER und die Herren E. DORNBERGER, P. DRESSLER, H. LIETZ und W. TROYE erworben.

#### Anhang I

Der Winkel  $\gamma = \text{O-M-H(Ring)}$  läßt sich als eine variable Seite einer Reihe von sphärischen Dreiecken auf der Einheitskugel darstellen, deren zwei weitere, feste Seiten  $\alpha = \text{Cp-M-H}$  und  $\beta = \text{Cp-M-O}$  bedeuten (Cp = Ringzentrum, vgl. Abb. 4). Der

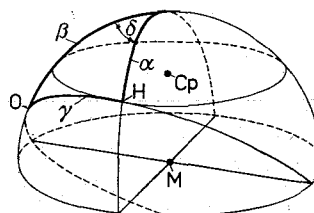


Abb. 4. Einheitskugel zur Veranschaulichung der Mittelwertbildung von  $\cos^2 \gamma$  für die Errechnung des geometrischen Faktors  $(3 \cos^2 \gamma - 1)/r^3$ .

M = Lage des Zentralatoms (Uran); O = Lage des Sauerstoffs; H = Lage eines  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Wasserstoffs; Cp = Zentrum eines  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Rings.

Standard sphere illustrating the determination of the mean value of  $\cos^2 \gamma$  for the calculation of the geometric factor  $(3 \cos^2 \gamma - 1)/r^3$ .

M = Position of the central atom (uranium); O = position of oxygen; H = position of one of the  $\text{C}_5\text{H}_5$ -protons; Cp = center of one of the  $\text{C}_5\text{H}_5$ -rings.

gegenüberliegende Winkel  $\delta$  kann alle Werte zwischen 0 und  $2\pi$  annehmen. Unter Verwendung des Cosinussatzes erhält man für  $\cos^2 \gamma$  als Funktion von  $\delta$ :

$$\cos^2 \gamma = \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta + 2 \sin \alpha \cdot \cos \alpha \sin \beta \cos \beta \cdot \cos \delta + \sin^2 \alpha \sin^2 \beta \cos^2 \delta$$

Der Mittelwert  $\overline{\cos^2 \gamma}$  ergibt sich dann durch Integration zu:

$$\overline{\cos^2 \gamma} = \frac{1}{2} \pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \gamma d\delta = \cos^2 \alpha \cos^2 \beta + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta$$

Für die Berechnung von  $3 \cos^2 \gamma - 1$  von  $\text{Cp}_3\text{UOC}_2\text{H}_5$  wurde  $\cos \beta = -1/3$  (Tetraederwinkel) gesetzt;  $\cos \alpha$  ergab sich aus den für  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  bekannten [13] U-C- und C-C-Abständen.

#### Anhang II

Die experimentell erhältliche Gesamtsuszeptibilität  $\chi_g$  eines paramagnetischen Systems setzt sich allgemein aus einem der absoluten Temperatur umgekehrt proportionalen und einem temperaturunabhängigen Anteil zusammen:

$$\chi_g = A/T + B.$$

\* Diese Überlegungen sind hier allerdings nicht streng gültig, da die verschiedenen internen Bewegungsfreiheitsgrade der Liganden OR gleichfalls am Zustandekommen der beobachtbaren Linienbreite beteiligt sein können.

Mit

$$\mu^2_{\text{eff}} = \frac{3k}{N \cdot \beta^2} \chi_g \cdot T \simeq 8 \chi_g T \simeq 8A + 8BT$$

sollte das  $\mu^2_{\text{eff}}$ -gegen- $T$ -Diagramm eines Systems mit einem energetisch ausreichend isolierten Grundzustand linear verlaufen. Der Ordinatenabschnitt  $\mu^2_{\text{eff}} (T = 0) \equiv 8A$  entspricht dann unmittelbar dem Anteil an  $\mu^2_{\text{eff}}$ , der allein durch den Zeeman-Effekt erster Ordnung bedingt ist:

$$8A = S'(S' + 1) \cdot g^2$$

( $2S' + 1 =$  Entartungsgrad;  $g =$  spektroskopischer Aufspaltungsfaktor des Grundzustands).

Eine gekrümmte Kurve wäre hingegen zu erwarten, falls mehrere Niveaus zugleich thermisch populiert

wären, deren statistische Gewichte  $e^{-\frac{E_i}{kT}} / \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$  sich

im betrachteten Temperaturbereich stark verschieben würden. Vergleichsweise konstante Gewichtsfaktoren und mithin ein praktisch linearer  $\mu^2_{\text{eff}}$ -gegen- $T$ -Verlauf sind allerdings wieder für den Fall  $kT \gg E_i$  zu erwarten. Eine derartige Situation scheint für  $\text{Cp}_3\text{UOC}_2\text{H}_5$  oberhalb ca. 200 °K vorzuliegen.