

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

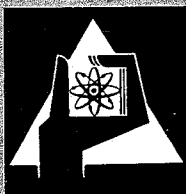
Januar 1972

KFK 1559

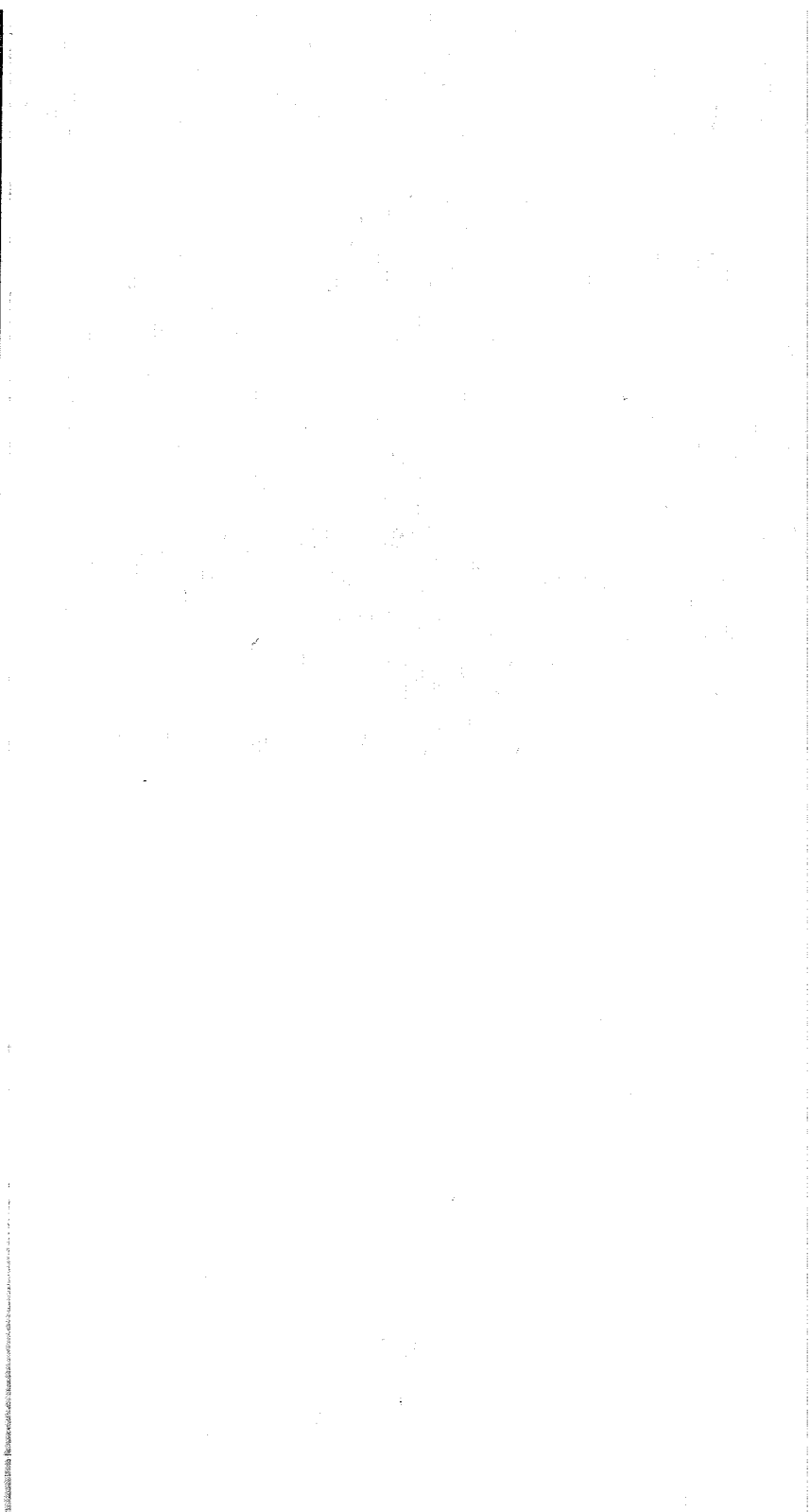
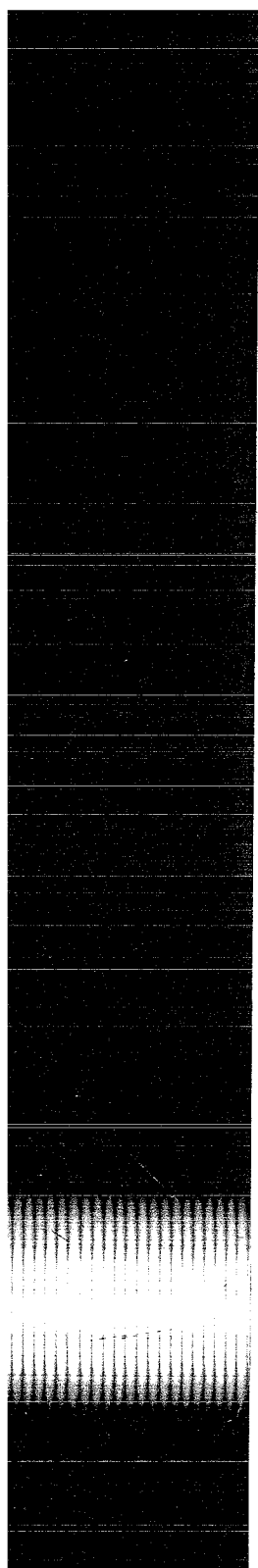
Institut für Heiße Chemie

¹H-NMR-Untersuchungen zur Molekülstruktur und zur konformativen Beweglichkeit paramagnetischer metallorganischer Alkoxy-Komplexe des Urans (IV): Tris(cyclopentadienyl)-n-hexyloxy-, -cyclohexyloxy- und -cholesteryloxy-uran(IV)

R. von Ammon, R.D. Fischer, B. Kanellakopulos



**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG
KARLSRUHE**



SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE

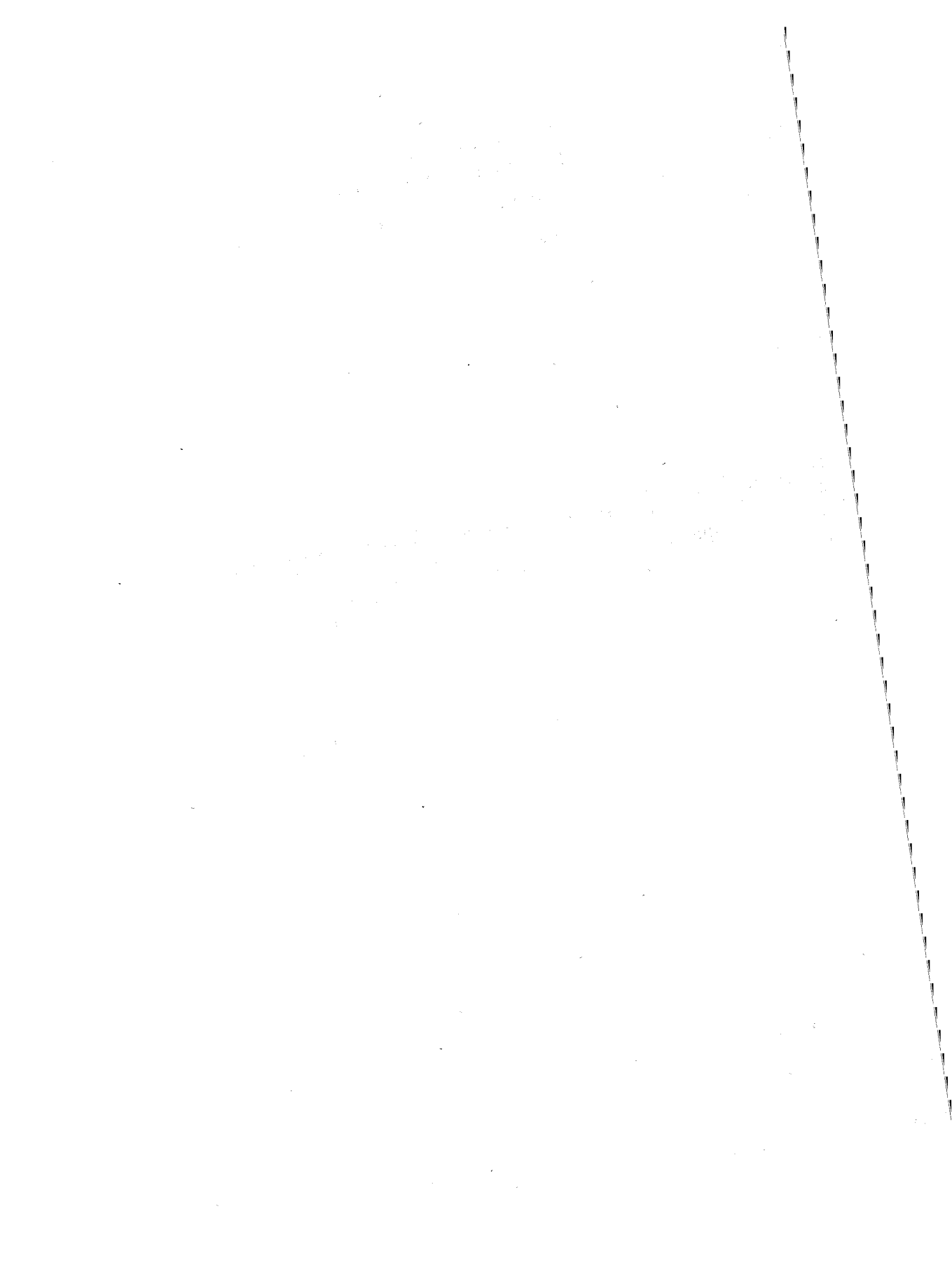
Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

Chem. Ber. 105, 45–62 (1972)

Reinhard von Ammon, R. Dieter Fischer und Basil Kanellakopoulos

¹H-NMR-Untersuchungen zur Molekülstruktur und zur konformativen Beweglichkeit paramagnetischer metallorganischer Alkoxy-Komplexe des Urans(IV): Tris(cyclopentadienyl)-n-hexyloxy-, -cyclohexyloxy- und -cholesteryloxy-uran(IV)

Aus dem Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München



Reinhard von Ammon*, R. Dieter Fischer** und Basil Kanellakopulos*

¹H-NMR-Untersuchungen zur Molekülstruktur und zur konformationellen Beweglichkeit paramagnetischer metallorganischer Alkoxy-Komplexe des Urans(IV): Tris(cyclopentadienyl)-n-hexyloxy-, -cyclohexyloxy- und -cholesteryloxy-uran(IV)¹⁾

Aus dem Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe* und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München**

(Eingegangen am 3. August 1971)

Die Eigenschaften, insbesondere die ¹H-NMR-Spektren, dreier neuer metallorganischer Komplexe (C₅H₅)₃UOR mit R = n-Hexyl-, Cyclohexyl- und Cholesteryl- (1–3) werden beschrieben. Die ¹H-NMR-Spektren der Alkylreste werden durch den Paramagnetismus des U^{IV}-Ions derart aufgefächert, daß jede CH₂- und CH₃-Gruppe des offenkettigen Substituenten bzw. jedes einzelne Proton im Cyclohexanring bzw. im Cholesterinring A ein diskretes Signal ergibt. Die Signale der Protonen am starren Cholesterinring lassen sich aufgrund ihrer am Modell bestimmten Geometriefaktoren zuordnen. Daraus wird geschlossen, daß ihre paramagnetischen Verschiebungen mit Ausnahme der des α-Protons allein auf Pseudokontakt-Wechselwirkung beruhen. Die U–O–C-Anordnung erweist sich dabei als stark gewinkelt, so daß im Cholesterin-Komplex eine Rotation um die O–C-Achse infolge sterischer Behinderung unmöglich ist. Die Verschiebungen der α-Protonen der drei Komplexe lassen sich dagegen nur deuten, wenn man zusätzlich einen starken, dem Pseudokontakt-Anteil gleichgerichteten (negativen) Fermi-Kontakt-Beitrag annimmt. Die Beweglichkeit des C₆H₁₁-Rings im Cyclohexyl-Komplex ist ebenfalls stark behindert. Als unterer Grenzwert für den ΔG°-Wert der Ringinversion ergibt sich 2.3 kcal/Mol.

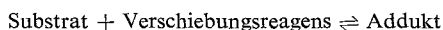
¹H N.M.R. Study of the Molecular Structure and Conformational Mobility of Paramagnetic Organometallic Alkoxy-uranium(IV) Complexes: Tris(cyclopentadienyl)-n-hexyloxy-, -cyclohexyloxy-, and -cholesteryloxy-uranium(IV)

The properties, particularly the ¹H n.m.r. spectra of three new organometallic complexes (C₅H₅)₃UOR with R = n-hexyl-, cyclohexyl- and cholesteryl- (1–3) are described. The large paramagnetic shifts in the ¹H n.m.r. spectra induced by the U^{IV} ion give rise to discrete signals for each CH₂ and CH₃ group of the open chain substituent as well as for each single proton of the cyclohexane and the cholesterol ring A. In the rigid cholesterol complex the signals can be assigned by comparing their paramagnetic shifts with the geometric factors of the protons as determined from a molecular model. Thence it is concluded that the shifts of all protons except the α-protons are of the pseudocontact type. The U–O–C group appears to be strongly bent, thus inhibiting the rotation around the O–C-axis in the cholesterol complex. The paramagnetic shifts of the α-protons of all three complexes can only be accounted for by assuming an additional Fermi contact contribution of the same (negative) sign as the pseudocontact shift. The ring inversion of the C₆H₁₁ ring in the cyclohexyl complex also is strongly hindered, with a lower limit for the ΔG° value of 2.3 kcal/mole.

¹⁾ IX. Mitteilung über die NMR-Spektren paramagnetischer metallorganischer 4f- und 5f-Elektronensysteme; VIII. Mitteil. s. I. c.4).

1. Einleitung

Die Methode, komplizierte NMR-Spektren mit Hilfe von paramagnetischen „Verschiebungsreagentien“ vorteilhaft aufzufächern und dadurch ihre Interpretation wesentlich zu erleichtern, ist mittlerweile ein erfolgreicher, aktueller Zweig der NMR-Spektroskopie geworden, wie nicht zuletzt die seit Anfang 1970 ungewöhnlich rasch anwachsende Literatur über Anwendungsmöglichkeiten von „NMR-Verschiebungsreagentien“ belegt^{2,3,4}. Der eigentliche Vorteil des auf *Hinckley*⁵) zurückgehenden Verfahrens besteht darin, daß bereits durch die Bildung sehr kurzlebiger Addukte aus Substrat und Verschiebungsreagens selbst dann eine ausreichende Signalauffächerung bewirkt wird, wenn das Gleichgewicht:



noch überwiegend auf der linken Seite liegt.

Die nähere Betrachtung eventuell *innerhalb des Substrats* ablaufender *dynamischer* Prozesse läßt sich dagegen besser am chemisch reinen und völlig stabilen Addukt durchführen. So haben wir kürzlich die konformative Beweglichkeit von monosubstituiertem Cyclohexan erstmals aufgrund des unmittelbaren, stationären Einbaus eines Seltenerd(III)-Ions (Pr^{+3}) in den Substituenten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bei Temperaturen zwischen $+30$ und -90° untersucht⁶).

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verschiedener Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe des Urans vom Typ $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{IV}}\text{X}$ hatte sich bereits früher ergeben, daß das $5f^2$ -System U^{IV} ähnlich hohe paramagnetische $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen bei relativ geringer Signalverbreiterung bewirkt wie das $4f^2$ -Ion Pr^{III} in dem „Verschiebungsreagens“ $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Pr}^{\text{III}}$ ^{4,6}). Die bislang eindrucksvollsten Signalauffächerungs-Effekte durch U^{IV} -Ionen haben wir im Fall mehrerer Alkoxy-Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{IV}}\text{OR}$ mit offenkettigen Alkylresten R beobachtet⁷). Es lag somit nahe, die Leistungsfähigkeit des neuartigen, speziell zur Bildung stationärer Addukte geeigneten „Verschiebungsreagens“ $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{IV}}]^\ominus$ auch im Hinblick auf die NMR-Spektren von Alkoxid-Liganden mit eingeschränkter bzw. völlig unterbundener konformativer Beweglichkeit zu überprüfen. Im folgenden soll daher die Darstellung und das NMR-spektroskopische Verhalten dreier neuer $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}$ -Verbindungen mit R = n-Hexyl-(1), Cyclohexyl-(2) und Cholesteryl-(3) berichtet werden.

²) Eine erste, orientierende Übersicht über Arbeiten bis Nov. 1970 findet sich bei *L. Ernst*, Nachr. Chem. Techn. **18**, 459 (1970).

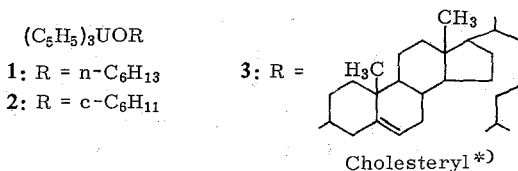
³) z. B. *J. K. M. Sanders*, J. Amer. chem. Soc. **93**, 641 (1971); *G. M. Whitesides* und *D. W. Lewis*, ebenda **92**, 6979 (1970); *H. Hart* und *G. M. Love*, Tetrahedron Letters [London] **7**, 625 (1971); *Z. W. Wolkowski*, ebenda **12**, 821 und 825 (1971); *L. Ernst*, Chemiker-Ztg. **95**, 325 (1971); bis November 1971 sind etwa 120 Referenzen gezählt worden.

⁴) *R. v. Ammon*, *R. D. Fischer* und *B. Kanellakopulos*, Chem. Ber. **104**, 1072 (1971).

⁵) *C. C. Hinckley*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5160 (1969).

⁶) *R. v. Ammon*, *B. Kanellakopulos*, *R. D. Fischer* und *P. Laubereau*, Inorg. nuclear Chem. Letters **5**, 315 (1969).

⁷) *R. v. Ammon*, *B. Kanellakopulos* und *R. D. Fischer*, Radiochim. Acta [Frankfurt/M.] **11**, 162 (1969).



2. Darstellung und allgemeine Eigenschaften der Komplexe $(C_5H_5)_3UOR$ (1–3)

Die Darstellung der drei neuen Verbindungen 1–3 erfolgte in gleicher Weise wie die der schon früher von uns beschriebenen Tris(cyclopentadienyl)-alkoxy-uran(IV)-Komplexe⁷⁾ durch Umsetzung von $(C_5H_5)_3UCl$ mit dem entsprechenden Kaliumalkoholat in Benzol.

Die Eigenschaften von 1–3 sind denen des erstmals 1962 dargestellten Äthoxy-Derivates⁸⁾ sowie der anschließend beschriebenen Komplexe mit R = CH₃⁹⁾, i-C₃H₇⁷⁾, n-C₄H₉⁹⁾ und t-C₄H₉⁷⁾ sehr ähnlich. Für ihre olivgrüne Farbe sind ein besonders ausgeprägter f–f-Übergang bei ca. 17000/cm und die langwellige Flanke der ersten, sehr breiten Elektronenüberführungsbande bei ca. 21000/cm gemeinsam verantwortlich⁷⁾. Beide Bandenlagen variieren nur unwesentlich innerhalb der Reihe aller bislang untersuchten Alkoxyverbindungen. Die Löslichkeit in organischen Solventien nimmt mit der Kettenlänge von R zu, mit zunehmender Verzweigung von R jedoch ab. Alle Komplexe lösen sich völlig unzersetzt und monomer in inerten Solventien. Entsprechende Variationen wie die Löslichkeit zeigen auch die Schmelzpunkte: Während 1 bei 76° schmilzt und 2 erst bei 247–248°, zersetzt sich 3 ab 245°. Das Dipolmoment von 3 (1.34 D in Benzol) ist überraschend niedrig im Vergleich mit den Momenten anderer $(C_5H_5)_3UX$ -Komplexe, es fügt sich jedoch gut in die Reihe früherer Ergebnisse für Alkoxyverbindungen⁷⁾ ein. Sowohl das Elektronenspektrum im Bereich der f–f-Übergänge als auch das relativ niedrige Dipolmoment deuten auf eine gewisse Verwandtschaft der Alkoxy-Komplexe mit dem Tetrakis(cyclopentadienyl)-uran hin. Interessant ist, daß auch das erste Ionisierungspotential von $(C_5H_5)_3UOC_2H_5$ (6.87 ± 0.2 eV)^{10a)} von allen bislang untersuchten $(C_5H_5)_3UX$ -Komplexen dem von $U(C_5H_5)_4$ (6.50 ± 0.1 eV)^{10b)} am nächsten kommt. Die Verbindung 3 ist erwartungsgemäß optisch aktiv. Der chirale Ligand induziert dabei an zwei Stellen im Spektrum zwischen 800 und 400 nm einen schwachen Circular dichroismus von f–f-Übergängen^{10c)}.

3. Die paramagnetischen Verschiebungen in den Alkoxy-Komplexen des U^{IV}-Ions

Die paramagnetische Brutto-Verschiebung $\Delta = \delta_{para} - \delta_{dia}$ ⁴⁾ setzt sich im allgemeinen additiv aus einem sog. Fermi-Kontakt-Term Δ_F und einem sog. Pseudokontakt-Term Δ_P zusammen:

$$\Delta = \Delta_F + \Delta_P \quad (1)$$

*) Die systematische Bezeichnung für diesen Rest lautet Cholesten-(5)-yl-(3 β)-.

8) Y. Hristidu, Dissertation, Univ. München 1962.

9) G. L. Ter Haar und M. Dubeck, Inorg. Chem. 3, 1648 (1964).

10) 10a) J. Müller, persönliche Mitteilung; 10b) J. Müller, Chem. Ber. 102, 152 (1969); 10c) R. D. Fischer, J. Winkler, B. Kanellakopoulos und E. Dornberger, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Δ_F trägt dem effektiven Spin-Transfer vom paramagnetischen Zentrum zum Kernort eines bestimmten Atoms Rechnung und ist im wesentlichen dem mittleren quantenmechanischen Erwartungswert $\langle S \rangle_{AV}$ des Spinmoment-Operators \mathcal{S}^{11} und dem sog. Hyperfeinkopplungsparameter A_{AV} proportional. Δ_P kommt aufgrund rein magnetisch-dipolarer Wechselwirkung zwischen dem als magnetischer Punktdipol gedachten paramagnetischen Zentrum und den Kernmomenten der übrigen Atome im Molekül zustande:

$$\Delta = \frac{1}{T} [K_F \cdot A_{AV} \cdot \langle S \rangle_{AV} + K_P \cdot G(\vartheta, r) \cdot F(\chi_{||}, \chi_{\perp})] \quad (2)$$

Während K_F und K_P in (2)¹² Proportionalitätsfaktoren darstellen, bildet der Hyperfeinkopplungsparameter A_{AV} das eigentliche Maß für den effektiven Spin-Transfer. Das Vorzeichen von Δ_F ist insbesondere im Fall von f-Elektronensystemen nicht ohne weiteres vorherzusagen, da A_{AV} und $\langle S \rangle_{AV}$ grundsätzlich positiv oder negativ ausfallen können^{13,14}. Der sog. Geometriefaktor $G(\vartheta, r)$ ergibt sich für axial-symmetrische Systeme zu

$$G(\vartheta, r) = \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{r^3} \quad (3)$$

wobei ϑ und r molekülinterne Koordinaten des gerade betrachteten Kerns darstellen⁴. $F(\chi_{||}, \chi_{\perp})$ ist eine Funktion der magnetischen Suszeptibilitäten $\chi_{||}$ und χ_{\perp} und ein Maß für die magnetische Anisotropie des Systems¹⁵. Die in (2) etwas vereinfachten Ausdrücke für Δ_F und Δ_P hängen überdies auch vom Verhältnis der Korrelationszeit der „freien“ Molekülbewegung zur Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit ab. Sind bei der Temperatur T bereits mehrere Kristallfeld-Niveaus thermisch populiert, so setzt sich Δ aus den für diese Temperatur spezifischen, individuellen Beiträgen der einzelnen populierten Zustände zusammen.

Im Fall des 4f²-Komplexes $(C_5H_5)_3PrCNC_6H_{11}$ ⁴ hatte sich die naheliegende Erwartung bestätigt, daß kein Spin-Transfer vom Metall-Ion bis zu den Cyclohexyl-Protonen hin stattfindet. Daher war es hier möglich, näherungsweise $\Delta = \Delta_P$ zu setzen. Die Δ -Werte der einzelnen Protonen konnten direkt mit ihren Geometriefaktoren korreliert werden, da alle anderen in der vereinfachten Gleichung (2) auftretenden Größen für einen Komplex bei festgehaltener Temperatur konstant bleiben. Somit wurden Informationen über die Struktur des gelösten Komplexes zugänglich.

Ein völlig entsprechendes Vorgehen erscheint im Fall der U^{IV}-Alkoxy-Komplexe nicht mehr gerechtfertigt. So konnten wir bereits einen deutlichen Fermi-Kontakt-Anteil an der paramagnetischen Verschiebung der C₅H₅-Ringprotonen nachweisen,

¹¹ Die ausdrückliche Berücksichtigung der Größe $\langle S \rangle_{AV}$ empfiehlt sich insbesondere im Fall von f-Elektronensystemen mit naturgemäß starker Spin-Bahn-Kopplung.

¹² A_{AV} und $\langle S \rangle_{AV}$ sind im allgemeinen auch als das Ergebnis einer zusätzlichen Mittelung über entsprechende Werte für ausgezeichnete Richtungen innerhalb des Moleküls zu denken (der Index AV = average soll diese Mittelung ausdrücken).

¹³ Vgl. *W. B. Lewis, J. A. Jackson, J. F. Lemons und H. Taube*, *J. chem. Physics* **36**, 694 (1962).

¹⁴ *N. Edelstein, G. N. La Mar, F. Mares und A. Streitwieser jr.*, *Chem. Phys. Letters* **8**, 399 (1971).

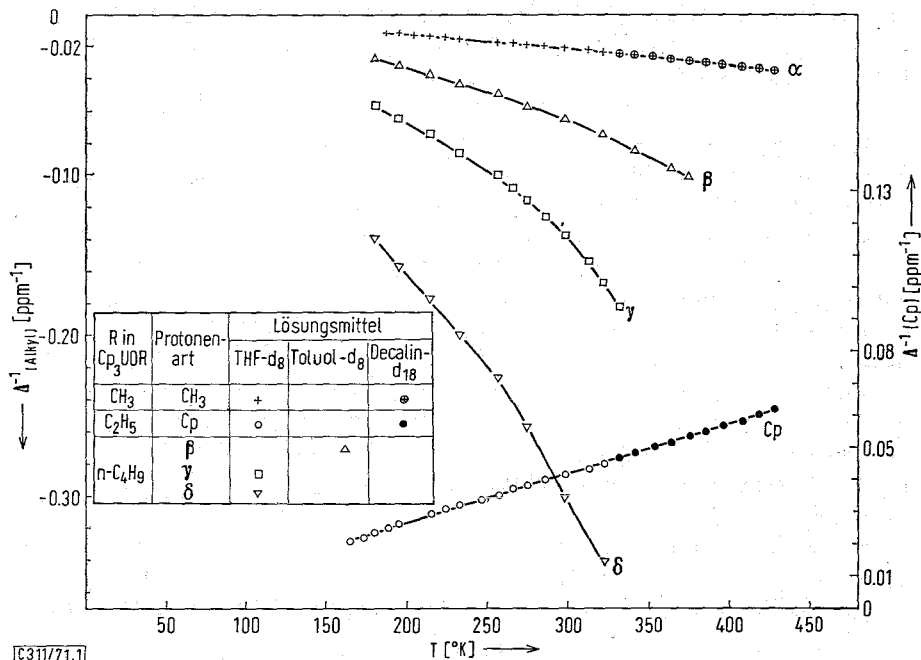
¹⁵ *J. P. Jesson*, *J. chem. Physics* **47**, 579 und 582 (1967).

und auch gewisse Anzeichen für einen möglichen Spin-Transfer auf die Alkylprotonen feststellen⁷⁾. Da jedoch der Spin-Transfer innerhalb von σ -Bindungssystemen im allgemeinen schon nach wenigen Bindungen stark abklingt, ist anzunehmen, daß ein merklicher Fermi-Kontakt-Beitrag nur die paramagnetische Verschiebung der α - und evtl. noch der β -Protonen der Alkylgruppen zu beeinflussen vermag.

4. Ergebnisse

4.1 Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cyclopentadienyl-Ringprotonen

Ähnlich wie schon im Fall der früher untersuchten Alkoxide⁷⁾ fanden wir auch für die C_5H_5 -Ringprotonen der drei Verbindungen 1–3 bei Raumtemperatur nur je ein einziges, nach hohem Feld verschobenes Signal (δ 17.6, 18.3 bzw. 17.7 ppm, bezogen auf internes TMS) mit einer Halbwertsbreite von nur 5 Hz. Die Linienbreite ändert sich innerhalb des gesamten, uns zugänglichen Temperaturbereiches zwischen -100 und $+150^\circ$ praktisch nicht. Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung dieses Signals ist im Δ -gegen- $1/T$ - wie auch im $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramm linear (Abbild. 1). Da die Kurven bei Extrapolation gegen $T = 0$ bzw. $1/T = 0$ überdies nahe am Koordinatenursprung vorbeilaufen, wird im vorliegenden Fall auch das Curiesche Gesetz in ausreichender Näherung befolgt.



Abbild. 1. $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramme der paramagnetischen Verschiebungen Δ der Cyclopentadienyl(Cp)- und der Alkylprotonen einiger ausgewählter $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UO-n-R}$ -Komplexe. Die $1/\Delta$ -Werte einander entsprechender Protonen verschiedener n-Alkoxy-Komplexe fallen mit nur sehr geringen Abweichungen auf dieselbe Kurve. Ebenso sind die Unterschiede der Δ -Werte eines Protons in den Lösungsmitteln Toluol- d_8 , THF- d_8 und Decalin- d_{18} unbedeutend

Im Gegensatz zu anderen Komplexen des Typs $(C_5H_5)_3U^{IV}X$ mit $X = Cl, Br, J, SCN, BH_4$ etc.¹⁶⁾, die mehr oder weniger gekrümmte $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramme liefern^{17, 18)}, ähneln die Alkoxy-Komplexe somit auch 1H -NMR-spektroskopisch dem quasi-tetraedrischen Tetrakis(cyclopentadienyl)-uran¹⁸⁾. Die Befolgung des Curie-Gesetzes läßt vermuten, daß in beiden Fällen der U^{IV} -Ionengrundzustand 3H_4 so aufgespalten ist, daß die energieärmeren Kristallfeld-Zustände bei Energien \leq ca. 50/cm, die energiereicheren Kristallfeld-Niveaus indessen erst bei Energien \geq ca. 500/cm liegen.

Nichtlinearitäten in den $1/\Delta$ -gegen- T -Diagrammen der einzelnen Alkoxy-Protonen sollten daher auch nicht auf nennenswerte thermische Niveau-Umpopulierungen zurückzuführen sein, sondern vielmehr auf Veränderungen der Gleichgewichtskonzentrationen der verschiedenen hier möglichen Konformeren. Das 1H -NMR-spektroskopische Verhalten aller $(C_5H_5)_3UOR$ -Komplexe ist im übrigen gut mit der Annahme eines Kristallfeldes der Punktsymmetrie C_{3v} am Ort des U^{IV} -Ions vereinbar.

4.2 Die 1H -NMR-Spektren der Alkylprotonen

4.2.1 $(C_5H_5)_3UOC_6H_{13}$ (1)

Am Beispiel des Spektrums von Verbindung **1** wird die Umwandlung des komplexen Spektrums des freien Liganden *n*-Hexanol in ein einfaches Spektrum 1. Ordnung deutlich: Für sämtliche fünf Methylengruppen und die Methylgruppe werden sechs deutlich voneinander getrennte Signalgruppen erhalten, die sich auf einen über 50 ppm breiten Bereich verteilen. Die einzelnen Schwerpunkte liegen (bezogen auf internes TMS) bei $\delta -56.9, -16.69, -8.80, -5.08, -2.57$ und -1.67 ppm. Dieses Spektrum ist somit dem aufgefächerten *n*-Hexanol-Spektrum qualitativ sehr ähnlich, das Sanders und Williams¹⁹⁾ nach Zugabe des Verschiebungsreagens $Eu(DPM)_3$ ($DPM =$ Dipivaloylmethan) zu *n*-Hexanol erhalten haben. Die Absolutwerte der paramagnetischen Verschiebungen sind im vorliegenden Fall allerdings größer. Die δ -Werte der α -, β -, γ - und δ -Protonen stimmen dabei gut mit den schon früher für den *n*-Butyloxy-Komplex angegebenen Daten⁷⁾ überein.

Im Gegensatz zu den Signalen der Ringprotonen sind die der Alkylprotonen sämtlich nach tiefem Feld verschoben, wobei die Größe der paramagnetischen Verschiebung erwartungsgemäß rasch mit wachsendem Abstand vom Zentral-Ion abfällt: für die CH_3 -Protonen von **1** beträgt sie nur noch -0.8 ppm. Auch die Linienbreite nimmt mit zunehmendem U—H-Abstand so stark ab, daß das Sextett der ϵ - CH_2 -Protonen und das Triplett der Methylgruppe bereits voll aufgelöst sind. Erstmals sichtbar wird die Multiplettaufspaltung im Signal der γ -Protonen.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Verschiebungen unterscheidet sich erheblich von derjenigen der C_5H_5 -Ringprotonen (Abbild. 1). Die $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramme der Alkylprotonen zeigen verschieden starke Krümmungen, die mit zunehmendem

¹⁶⁾ Jedoch nicht $X = OCOCH_3$; der Komplex $(C_5H_5)_3UOCOCH_3$ schließt sich vielmehr im Hinblick auf seine Farbe, sein Elektronenspektrum und sein $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramm eng an die Alkoxy-Komplexe an.

¹⁷⁾ R. D. Fischer, R. v. Ammon und B. Kanellakopulos, J. organomet. Chem. **25**, 123 (1970).

¹⁸⁾ ^{18a)} R. v. Ammon, B. Kanellakopulos und R. D. Fischer, Chem. Phys. Letters **2**, 513 (1968); ^{18b)} **4**, 553 (1970).

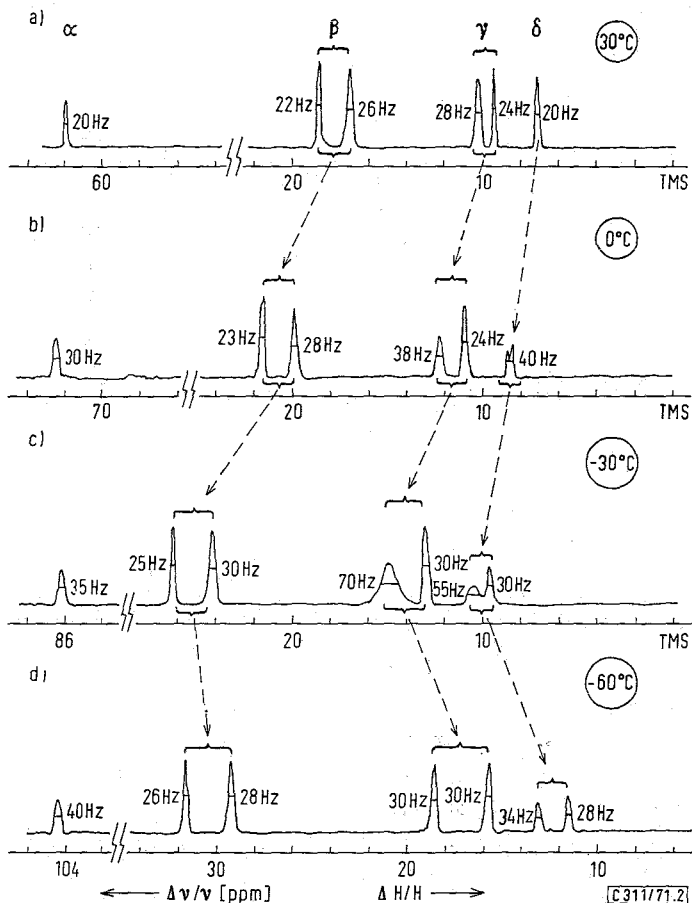
¹⁹⁾ J. K. Sanders und D. H. Williams, Chem. Commun. **1970**, 422.

Abstand vom Zentralatom ausgeprägter werden. Die Linienbreiten ändern sich im untersuchten Temperaturbereich nur unwesentlich. Die Barrieren der Rotationen um einzelne C—C-Einfachbindungen sind hier noch durchweg zu niedrig, als daß schon oberhalb -100° eine im Sinne der NMR-Zeitskala relevante Verlangsamung eintreten könnte. Als bestimmender Faktor für die Linienbreite ist somit hier bei allen Temperaturen nur der Einfluß des paramagnetischen Ions anzusehen.

4.2.2 $(C_5H_5)_3UOC_6H_{11}$ (2)

4.2.2.1 Das Raumtemperaturspektrum von 2

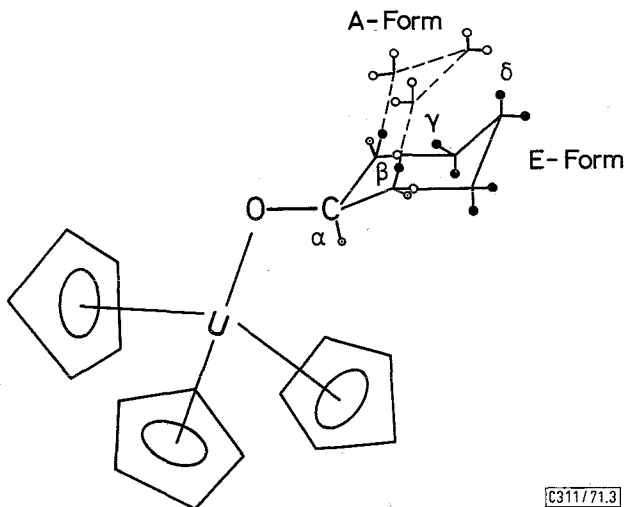
Wie Abbild. 2a zeigt, setzt sich das Raumtemperaturspektrum von 2 aus sechs Linien im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 zusammen. Es sieht damit qualitativ dem Alkylprotonenspektrum von $(C_5H_5)_3PrCNC_6H_{11}$ ⁴⁾ sehr ähnlich, sofern man vom



Abbild. 2. 1H -NMR-Spektren des Cyclohexyl-Teils der Verbindung $(C_5H_5)_3UOC_6H_{11}$ (2) bei variabler Temperatur; Meßfrequenz 90 MHz; Lösungsmittel Toluol- d_8 ; interner Standard C_6H_5 -Linie des Lösungsmittels; als Nullpunkt der Abszissenskala wurde der besseren Übersicht wegen die Lage der TMS-Resonanz gewählt

Vorzeichen-Unterschied der Δ -Werte absieht. Falls es sich um das gemittelte Spektrum eines Konformerengemisches handelt, wäre eine vorläufige Zuordnung der Signale wie in Abbild. 2a angedeutet zu treffen.

Aus dem Raumtemperaturspektrum allein läßt sich noch nicht ersehen, ob ein Konformerengemisch oder praktisch nur eine energetisch besonders begünstigte Konformation vorliegt. Abbild. 3 zeigt die wesentlichen stereochemischen Unterschiede zwischen der Äquatorial(E)-Form und der Axial(A)-Form des Komplexes **2**. Im Fall einer gewinkelten U—O—C-Anordnung kommt außer den beiden α -Protonen keinen zwei anderen Protonen derselbe Geometriefaktor zu, womit auch deren Signale im Spektrum zusammenfallen würden. Anhand des Spektrums 2a läßt sich zunächst nur der ohnehin schon höchst unwahrscheinliche Fall ausschließen, daß eine Form mit linearer U—O—C-Anordnung, und zwar ausschließlich in der E-Form, vorliegt. In diesem Fall müßten nämlich das äquatoriale und das axiale β -Protonen-Signal zu einer Linie verschmelzen.



[C311/71.3]

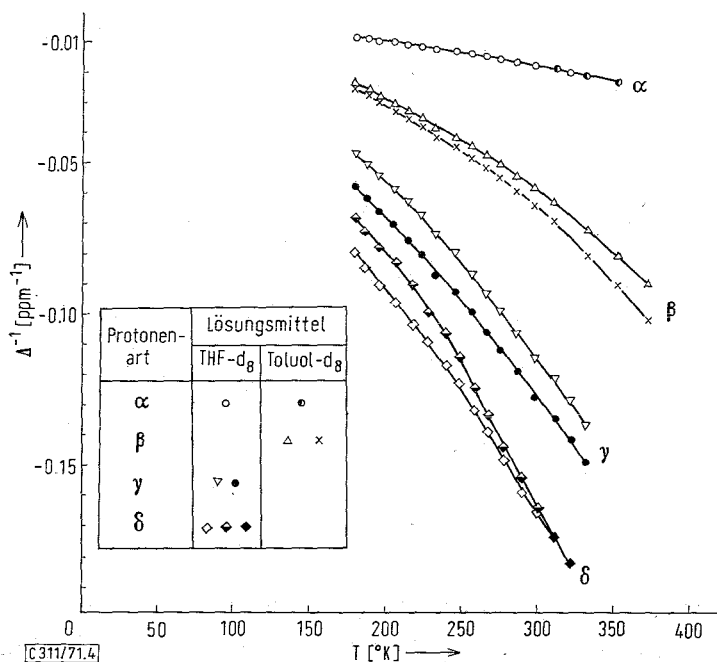
Abbild. 3. Schematische Darstellung der beiden Konformationen A (= axial) und E (= äquatorial) des Komplexes $(C_5H_5)_3UOC_6H_{11}$ (**2**) unter Zugrundelegung des Dreiring-Modells. \circ Protonen der A-Form; \bullet Protonen der E-Form; \odot beiden Formen bei linearer U—O—C-Anordnung zugehörige Protonen

4.2.2.2 Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums von **2**

Im Fall des Komplexes $(C_5H_5)_3PrCNC_6H_{11}$ ⁴⁾ hatten sich aus dem Vorliegen eines Konformerengemisches beim Abkühlen der Probe Austauschverbreiterungen ergeben, die unterhalb -70° schließlich zu neuen Aufspaltungen aller Spektrallinien mit Ausnahme der des α -Protons führten. Für eine Konformationsanalyse standen somit hier maximal sechs Signale zur Verfügung. Der Verbreiterungsgrad und die Koaleszenztemperaturen hängen davon ab, wie sehr sich die Δ -Werte korrespondierender Protonen der zwei Konformeren im Fall des langsamen Austauschs unterscheiden. Je nach dem magnetischen Moment des Zentralatoms und den sterischen Verhältnissen können Unterschiede bis zu vielen ppm auftreten. Demzufolge überrascht es nicht,

daß auch im Komplex **2** einige Linien schon beim Abkühlen auf 0° eine ausgeprägte Linienverbreiterung erkennen lassen (Abbild. 2b). Während die Verbreiterung dieser drei Signale bei -30° noch weiter fortgeschritten ist (Abbild. 2c), bleibt die Halbwertsbreite der restlichen Signale unverändert. Unterhalb -30° werden alle Verbreiterungen wieder rückläufig, und bei -60° liegen die für Raumtemperatur charakteristischen Linienbreiten von etwa 20–30 Hz vor (Abbild. 2d). Anzeichen einer Aufspaltung lassen sich überraschenderweise hier jedoch nicht feststellen. Auch nach 100 Spektren-Summierungen konnten bei dieser Temperatur keinerlei Anzeichen von Linien des evtl. nur in geringer Konzentration vorhandenen zweiten Konformeren gefunden werden. Bei einigen Signalen deuten sich unterhalb von ca. -50° lediglich Multiplettaufspaltungen infolge von Kern-Kern-Kopplungen an ($J = 12$ Hz).

Wertvolle Informationen zur Identifizierung der verschiedenen Linien beider Konformeren unterhalb der Koaleszenztemperaturen hatten sich beim Komplex $(C_5H_5)_3PrCNC_6H_{11}$ aus der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung im $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramm ergeben⁴⁾. Das entsprechende Diagramm für die C_6H_{11} -Protonen von **2** liefert jedoch keinerlei Anzeichen für eine Diskontinuität (Abbild. 4). Die Kurven sind sogar weniger gekrümmt als die entsprechenden Kurven von **1** (Abbild. 1). Die Temperaturbereiche stärkster Krümmung decken sich jedoch weitgehend. Diese Beobachtungen lassen sich übereinstimmend so interpretieren, daß bei tiefen Temperaturen nur eine Konformation von **2** in meßbarer Konzentration vorliegt.



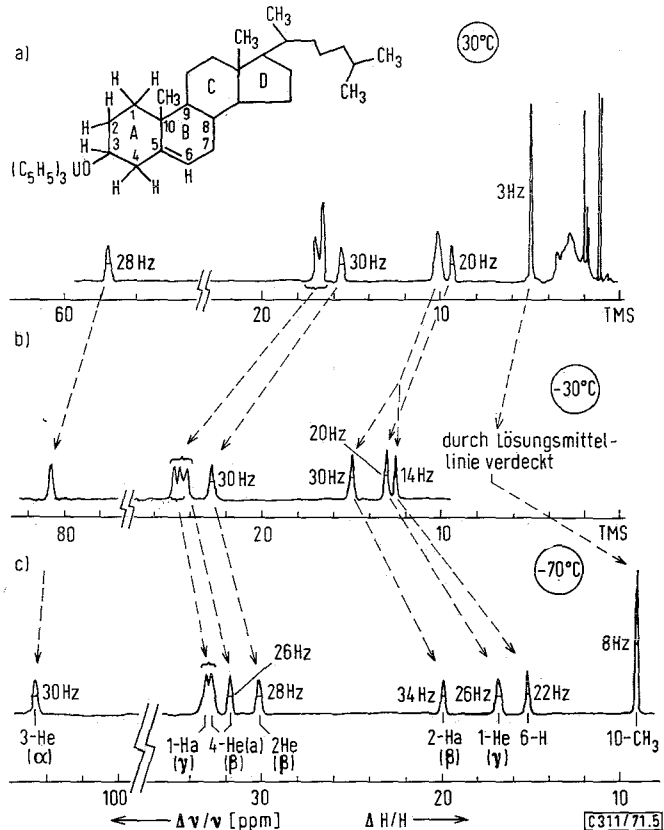
Abbild. 4. $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramme der paramagnetischen Verschiebungen Δ der Cyclohexyl-Linien im 1H -NMR-Spektrum von $(C_5H_5)_3UOC_6H_{11}$ (**2**)

4.2.3 $(C_5H_5)_3UOC_{27}H_{45}$ (3)

4.2.3.1 Das Raumtemperaturspektrum von 3

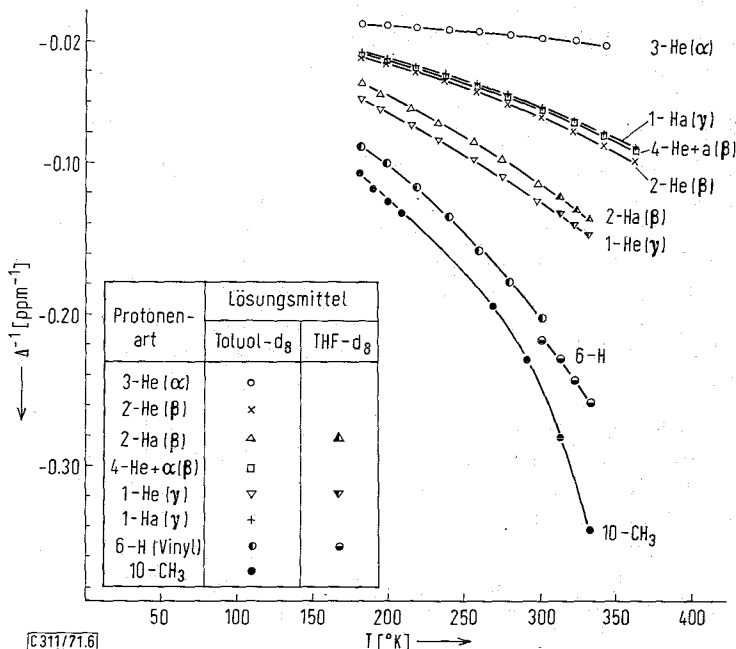
Der Cholesterin-Komplex **3** besitzt den Vorteil, daß sein cyclisches Alkylgerüst im Gegensatz zu der frei beweglichen Alkylkette von **1** und dem in seiner Beweglichkeit auf zwei Konformationen beschränkten Cyclohexanring von **2** völlig starr ist. Zudem ist zu erwarten, daß der $(C_5H_5)_3UO$ -Rest wie die OH-Gruppe des Cholesterins eine axiale Position am Sechsering A einnimmt. Die beachtliche Größe des Cholesteryl-Systems läßt weiterhin annehmen, daß auch der Freiheitsgrad der Torsion um die O—C_{Ring}-Bindung stark eingeschränkt ist. **3** sollte also ein ideales Modell für Strukturbetrachtungen darstellen.

Das Raumtemperaturspektrum (Abbild. 5a) zeigt, daß erwartungsgemäß die Signale der Protonen des Ringes A am weitesten nach tiefem Feld verschoben sind. Es schließen sich die Linien des 6-Vinylprotons und der 10-CH₃-Gruppe an, während alle



Abbild. 5. 1H -NMR-Spektren des Cholesteryl-Teils (Ringe A und B) der Verbindung $(C_5H_5)_3UOC_{27}H_{45}$ (**3**) bei variabler Temperatur; Meßfrequenz 90 MHz; Lösungsmittel Toluol- d_8 ; interner Standard C_6H_5 -Linie des Lösungsmittels, als Nullpunkt der Abszissenskala wurde der besseren Übersicht wegen die Lage der TMS-Resonanz gewählt

anderen Protonen mit Ausnahme derer der CH_3 -Gruppen keine diskreten Signale mehr ergeben. Qualitativ ähnelt dieses Spektrum dem „aufgefächerten“ Spektrum des Cholesterins, das von *Hinckley* mit Hilfe des Eu-Verschiebungsreagens $\text{Eu}(\text{DPM})_3 \cdot 2\text{pyr}$ erhalten wurde⁵⁾. Im vorliegenden Fall sind jedoch die paramagnetischen Verschiebungen wiederum erheblich größer. Beispielsweise beträgt die paramagnetische Verschiebung der zwei äquivalenten, an der Alkylkette endständigen CH_3 -Gruppen noch 48 Hz gegenüber den in l. c.⁵⁾ angegebenen 1.9 Hz, die sich allerdings auf eine Lösung beziehen, in der ein Komplex : Substrat-Verhältnis von 1 : 2 vorlag. Grob gesehen stimmen die Frequenzbereiche der einzelnen Signale von **3** auch mit denen des C_6H_{11} -Spektrums von **2** überein. Allerdings ergeben sich einige deutliche Unterschiede: Vor allem fällt die Aufspaltung der Signale bei 15–17 ppm (von TMS) in drei Singulets der relativen Intensitäten $I_{\text{rel}} = 1 : 2 : 1$ auf. Es ist anzunehmen, daß hierfür eine Symmetrieminderung im Ring A gegenüber dem unsubstituierten C_6H_{11} -Rest und höchstwahrscheinlich auch eine Verzerrung infolge der benachbarten Δ^5 -Doppelbindung verantwortlich sind. Da die beiden γ -Signale ebenfalls $I_{\text{rel}} = 1$ besitzen müssen, eine der beiden Linien bei 10 ppm aber $I_{\text{rel}} = 2$ aufweist, ist eine sichere Zuordnung dieser fünf Banden anhand von Abbild. 5a allein nicht möglich. Aufgrund der relativen paramagnetischen Verschiebung, der Halbwertsbreiten und der relativen Intensitäten eindeutig ist zunächst nur die Zuordnung des α -Protons und der 10- CH_3 -Gruppe.



Abbild. 6. $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramme der paramagnetischen Verschiebungen Δ einiger Cholesterin-Linien im ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOC}_{27}\text{H}_{45}$ (**3**)

4.2.3.2 Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums von 3

Erwartungsgemäß ergeben sich beim Abkühlen einer Lösung des Komplexes 3 keine Anzeichen für einen intramolekularen Rotationsvorgang: Es findet keine Linienverbreiterung statt, die über die aufgrund des Paramagnetismus bei sinkender Temperatur zu erwartende Verbreiterung²⁰⁾ hinausgeht. Dagegen spalten die beiden Signale mit $I_{\text{rel}} = 2$ auf, so daß das Spektrum bei -30° (Abbild. 5b) insgesamt acht jeweils einem diskreten Proton zuzuordnende Linien zeigt.

Im $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramm (Abbild. 6) zeigen einige Kurven einen ähnlichen Verlauf wie die Kurven der α -, β - und γ -ständigen Protonen der Verbindung 2 (Abbild. 4). Auch hier ist die Krümmung weniger stark ausgeprägt als bei den Kurven der *n*-Hexyloxy-Verbindung. Die 10-CH₃-Gruppe und eines der Einzelprotonen (δ ca. 15 ppm in Abbild. 5c) besitzen demgegenüber etwas verschiedene Temperaturcharakteristiken, was zusätzlich zu Intensität und Halbwertsbreite den Hinweis liefert, daß dieses zunächst unidentifizierte Signal dem 6-Vinylproton zuzuordnen ist. Im $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramm nur dieses einen Protons macht sich eine gewisse Lösungsmittelabhängigkeit bemerkbar, die vermutlich auf einer Wechselwirkung der Doppelbindung mit Lösungsmittelmolekülen beruht.

5. Diskussion

5.1 Zuordnung der restlichen NMR-Linien und Struktur des Cholesterin-Komplexes

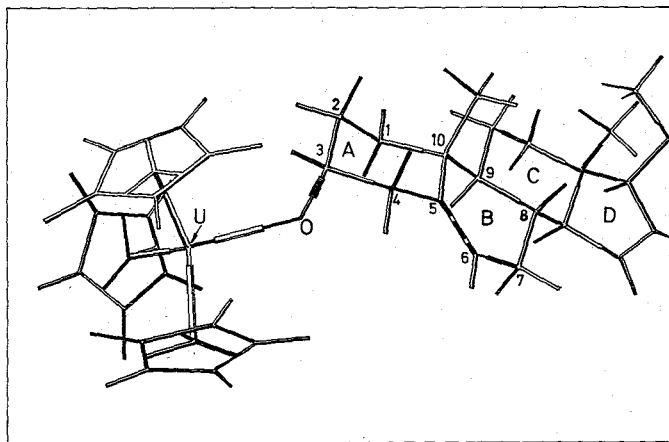
Aufgrund der starren Struktur des Cholesterin-Moleküls sowie angesichts seiner vermutlich stark eingeschränkten Beweglichkeit relativ zum (C₅H₅)₃UO-Bereich innerhalb des Komplexes 3 sollten bei dieser Verbindung die besten Aussichten bestehen, die paramagnetischen Verschiebungen der einzelnen Alkylprotonen erfolgreich mit deren individuellen Geometriefaktoren $(3\cos^2\theta - 1)/r^3$ zu korrelieren.

Das Dreiding-Modell (Abbild. 7) veranschaulicht, daß die grundsätzlich möglichen Torsionsbewegungen um die O—C_{Ring}-Bindung gerade dann optimal „eingefroren“ sein sollten, wenn die UOC_{Ring}-Anordnung nicht linear ist. Wir bestimmten daher die Geometrie-Faktoren G_i der Verbindung 3 anhand eines solchen Dreiding-Modells, in dem der UOC_{Ring}-Winkel 109° beträgt und die Atome U, O, C-3, 3-H und C-10 annähernd in einer Ebene liegen. Als U—O-Abstand wurde der Wert des röntgenographisch bestimmten U—Cl-Abstandes in der Verbindung (C₅H₅)₃UCI²¹⁾ von 2.56 Å übernommen, und als O—C_{Ring}-Abstand der Wert 1.46 Å.

In Tab. 1 sind die Geometriefaktoren derjenigen fünf Protonen aufgeführt, deren Positionen voraussichtlich am wenigsten durch die Anwesenheit der Doppelbindung in Ring B beeinflusst sind: So ist außer für das α -Proton auch für die β -Protonen in 2-Stellung und die γ -Protonen in 1-Stellung zu erwarten, daß ihre Geometriefaktoren nur wenig von denen entsprechender Protonen im idealen C₆H₁₁-System abweichen. Die Gegenüberstellung der nach zunehmenden G_i - und Δ_i -Werten angeordneten Daten für -70° führt zu einer zwanglosen Zuordnung. Die beiden restlichen, im

²⁰⁾ H. J. Keller, NMR-Basic Principles and Progress, Vol. 2 (P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Herausgeber): NMR-Untersuchungen an Komplexverbindungen, S. 56, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970.

²¹⁾ C. Wong, T. Yen und T. Lee, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 340 (1965).



[C311/71.7]

Abbild. 7. Schematische Wiedergabe des Dreiding-Modells der wesentlichen Teile des Komplexes $(C_5H_5)_3UOC_{27}H_{45}$ (3)

Spektrum noch nicht identifizierten Linien müssen dann den beiden β -Protonen in 4-Stellung angehören. Der Grad ihrer Abweichung von den beiden anderen β -ständigen Protonen in 2-Stellung läßt eine recht erhebliche Deformation an dieser Ringseite vermuten, die vom Dreiding-Modell nur unvollständig wiedergegeben wird. Dasselbe trifft in weniger ausgeprägtem Maß auch für das 6-Vinylproton und teilweise auch für die 10- CH_3 -Gruppe zu, da die Übereinstimmung der errechneten Geometriefaktoren mit den gemessenen Verschiebungen hier ebenfalls weniger befriedigend ist. Diese Werte wurden deshalb in der Tabelle nicht berücksichtigt.

Tab. 1. Paramagnetische Verschiebungen (Δ) der Linien des Cholesterinringes A im 1H -NMR-Spektrum von $(C_5H_5)_3UOC_{27}H_{45}$ (3) bei -70° ; Zuordnung der Linien und Geometriefaktor (G) der betreffenden Protonen

Protonenart	$10^3 G [Å^{-3}]$	$\Delta [ppm] (-70^\circ)$
3- H_e (α)	24.33	-100.9
1- H_a (γ)	15.29	-31.5
4- H_e (α)	—	-31.3
(β)	—	-30.3
2- H_e (β)	12.33	-28.7
2- H_a (β)	8.37	-18.35
1- H_e (γ)	6.92	-15.28

In Tab. 2 sind die Werte sämtlicher möglichen Quotienten G_i/G_j für je zwei nicht-äquivalente Protonen den entsprechenden experimentellen Quotienten Δ_i/Δ_j gegenübergestellt. Die relativen Abweichungen liegen für die β - und γ -Protonen alle nahe bei oder erheblich unter 10%. Angesichts des Näherungscharakters unserer Annahmen darf diese Übereinstimmung als recht befriedigend angesehen werden. Sie bestätigt

- a) das praktisch ausschließliche Vorliegen des Pseudokontakt-Mechanismus für alle Protonen jenseits der α -Stellung,
 b) die axiale Substitution des Substituenten $(C_5H_5)_3UO$ am Sechsring A und
 c) den tetraeder-ähnlichen Winkel der $U-O-C$ -Gruppierung.

Tab. 2. Vergleich von Quotienten G_i/G_j der für bestimmte Cholesteryl-Protonen berechneten Geometriefaktoren mit den Quotienten Δ_i/Δ_j der bei -70° für dieselben Protonen gemessenen paramagnetischen Verschiebungen. Δ_P = Pseudokontakt-Anteil der experimentellen Gesamtverschiebungen

H_i/H_j	G_i/G_j	Δ_i/Δ_j (gemessen)	Δ_{Pi}/Δ_j (korrigiert)	Abweichung (%)
2- $H_e/1-H_e$	1.782	1.878	—	-5.1
2- $H_e/1-H_a$	0.806	0.910	—	-11.4
2- $H_a/2-H_e$	0.679	0.640	—	+6.1
2- $H_a/1-H_e$	1.210	1.201	—	+0.8
2- $H_a/1-H_a$	0.547	0.582	—	-6.0
1- $H_a/1-H_e$	2.210	2.062	—	+7.2
3- $H_e/2-H_e$	1.973	3.517	1.872	+5.4
3- $H_e/2-H_a$	2.907	5.500	2.926	-0.6
3- $H_e/1-H_e$	3.516	6.603	3.516	0
3- $H_e/1-H_a$	1.591	3.202	1.704	-6.6

5.2 Die Fermi-Kontakt-Anteile der paramagnetischen Verschiebung des α -Protons und der C_5H_5 -Ringprotonen

Wie aus den Tabellen 1 und 2 hervorgeht, liegt allein der gemessene Δ -Wert des α -Protons erheblich über dem Wert, der aufgrund reiner magnetisch-dipolarer Wechselwirkungen zu erwarten wäre. Die schon eingangs geäußerte Vermutung, daß für dieses Proton ebenso wie für die C_5H_5 -Ringprotonen ein gewisser Fermi-Kontakt-Beitrag wirksam sein könnte, scheint demnach bestätigt. Dieser Anteil $\Delta_F(\alpha)$ läßt sich jetzt mit Hilfe der Beziehungen (4)–(6) näher abschätzen, die entweder auf ein e- oder ein a-ständiges γ -Proton anzuwenden sind.

$$\Delta(\gamma) \simeq \Delta_P(\gamma) \quad (4)$$

$$\Delta_P(\alpha) = \Delta(\gamma) \cdot G(\alpha)/G(\gamma) \quad (5)$$

$$\Delta_F(\alpha) = \Delta(\alpha) - \Delta_P(\alpha) \quad (6)$$

Da die Verschiebung eines γ -Protons ausschließlich auf Pseudokontakt-Wechselwirkungen zurückzuführen ist, ergibt sich aus dem Geometriefaktor-Verhältnis $G(\alpha)/G(\gamma)$ aus (5) mit Beziehung (3) der Pseudokontakt-Anteil der paramagnetischen Verschiebung des α -Protons $\Delta_P(\alpha)$. Subtraktion dieses Anteils von der experimentellen Gesamtverschiebung $\Delta(\alpha)$ liefert dann nach Gleichung (6) unmittelbar den Fermi-Kontakt-Anteil. $\Delta_F(\alpha)$ beträgt bei -70° -49.0 ppm und mithin 48.5% der Gesamtverschiebung (10° : -30.5 ppm oder 50.4%; 70° : -22.9 ppm oder 54.0%). Beide Anteile besitzen also dasselbe (negative) Vorzeichen. Tab. 2 läßt erkennen, daß die Quotienten aus dem so erhaltenen $\Delta_P(\alpha)$ und den Δ -Werten der anderen drei Protonen gut mit den Quotienten der entsprechenden Geometriefaktoren übereinstimmen. Tab. 2 bestätigt ferner die Vermutung, daß der Fermi-Kontakt-Anteil an der Gesamtverschiebung der β -ständigen Protonen nur verschwindend gering ist.

Mit Hilfe des bereits früher abgeschätzten mittleren Geometriefaktors $\bar{G}(\text{C}_5\text{H}_5) = -5.49 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ für die 15 Cyclopentadienyl-Ringprotonen⁷⁾ läßt sich in analoger Weise auch der Anteil der Pseudokontakt-Verschiebung $\Delta_{\text{P}}(\text{Ring})$ an der paramagnetischen Verschiebung $\Delta(\text{Ring})$ des Ringprotonen-Signals ermitteln. $\Delta_{\text{P}}(\text{Ring})$ ergibt sich bei -70° zu 12.1 ppm und bei Raumtemperatur zu 6.4 ppm. Hieraus folgt für Raumtemperatur ein Fermi-Kontakt-Beitrag $\Delta_{\text{F}}(\text{Ring})$ von 17.6 ppm. Dieser Wert fällt mitten in den $\Delta_{\text{F}}(\text{Ring})$ -Wertebereich (ca. 10–20 ppm) hinein, den wir bereits früher aufgrund anderer Überlegungen für $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}$ -Komplexe angenommen haben⁷⁾. Ein weiterer, sehr zufriedenstellender Befund ist, daß $\Delta_{\text{F}}(\text{Ring})$ auf jeden Fall $> +10$ ppm ist, was unsere frühere Annahme stützt, daß der beobachtete $\Delta(\text{Ring})$ -Wert der Verbindung Uran-tetrakis(cyclopentadienid) (rund +20 ppm) keinen wesentlich ins Gewicht fallenden Pseudokontakt-Beitrag enthält^{18a)}.

Bemerkenswert ist, daß $\Delta_{\text{F}}(\text{Ring}) > 0$ ist, $\Delta_{\text{F}}(\alpha)$ jedoch < 0 . Die durchweg nicht vernachlässigbar großen Pseudokontakt-Anteile zeigen, daß trotz gewisser Ähnlichkeiten des pseudo-tetraedrischen $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ mit den $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOR}$ -Komplexen, die besonders in ihren NMR- und Elektronenspektren zum Ausdruck kommen, in den letzteren doch beachtliche g -Faktor-Anisotropien vorliegen. Die entgegengesetzten Vorzeichen der zwei Δ_{F} -Werte können somit daher rühren, daß der Hyperfeinkopplungsparameter A , der Informationen zum Mechanismus des Spin-Transfers enthält, auch einen merklich anisotropen Charakter aufweist. Aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Ring-C-Atome und des Alkoxy-O-Atoms ist keineswegs ein gleichartiger Spin-Transfer-Mechanismus auf diese zwei Ligandenarten zu erwarten.

Eine naheliegende, wenngleich noch keineswegs gesicherte Annahme ist, daß $\langle S \rangle_{\text{AV}}$ für das f^2 -System U^{IV} durchweg negativ ist¹⁴⁾ und der Spin-Transfer zu den Ringprotonen überwiegend „direkt“, d. h. ohne Spin-Umkehr, abläuft. Für den Spin-Transfer zum α -Alkoxy-Proton erschiene dann ein überwiegender Spin-Polarisations-Mechanismus mit einmaliger Spin-Inversion am wahrscheinlichsten. In Übereinstimmung mit dieser Annahme hat sich kürzlich auch aus ^{17}O -NMR-Messungen an kristallinen Urandioxid-Proben ergeben, daß hier der effektive Spin-Transfer vom Zentralion zu den O^{2-} -Liganden mit einer Vorzeichenumkehr verbunden ist²²⁾. Angesichts der Tatsache, daß das O-Atom in **1**, **2** und **3** näherungsweise jeweils eine Tetraederecke im Koordinationspolyeder besetzt, besteht auch geometrisch gesehen eine gewisse Verwandtschaft mit den Positionen der O^{2-} -Liganden in $\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_2$.

5.3 Deutung des C_6H_{11} -Spektrums von **2** und die konformative Beweglichkeit des Sechsrings

Trotz der oberflächlichen Ähnlichkeit des C_6H_{11} -Spektrums mit dem des substituierten Cholesterin-Sechsrings **A** bei Raumtemperatur liegen im Fall **2** völlig andere Verhältnisse vor. Abgesehen von der höheren Symmetrie des monosubstituierten Cyclohexans gegenüber der des Ringes **A** in **3**, die eine Verringerung der Linienzahl zur Folge hat, ist der C_6H_{11} -Ring nicht als starr anzusehen, solange der recht voluminöse Substituent $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UO}$ – die Ringinversion nicht vollständig behindert. Da Modellbetrachtungen keine wesentliche räumliche Behinderung der Ringinversion vermuten lassen, ist zunächst davon auszugehen, daß es sich bei dem Raumtemperatur-

²²⁾ M. P. Eastman, H. G. Hecht und W. B. Lewis, J. chem. Physics **54**, 4141 (1971).

Spektrum um ein zwischen E- und A-Form gemitteltes Spektrum handelt. Die Zunahme der Halbwertsbreite dreier Linien beim Abkühlen deutet tatsächlich auf einen Austauschprozeß hin, bei dem der Frequenzabstand der betreffenden Protonen in der E- und der A-Form im fraglichen Temperaturbereich in die Größenordnung der Ringinversionsfrequenz kommt. Diese Annahme wird noch dadurch bestärkt, daß diese drei Linien denjenigen entsprechen, die auch im Spektrum des $(C_5H_5)_3PrCNC_6H_{11}^{4)}$ -Komplexes beim Abkühlen als erste eine Verbreiterung zeigen. Das Ausbleiben einer Verbreiterung bei den anderen Linien könnte daher rühren, daß die Geometriefaktoren der betreffenden Protonen in den zwei Konformeren einander sehr ähnlich sind. Im Falle besonders eng zusammenliegender G_1 -Werte sollte die auch hier erwartete Austauschverbreiterung erst bei tieferen Temperaturen erfolgen. Modellbetrachtungen ergeben allerdings, daß die Annahme jeweils *identischer* Geometriefaktoren nicht gerechtfertigt ist. Es bleibt daher nur die zusätzliche Annahme einer so hohen freien Konformationsenthalpie (ΔG°) übrig, daß die Gleichgewichtskonzentration der im allgemeinen energiereicheren axialen Form unterhalb von -40° bereits die Grenze der meßtechnischen Erfäßbarkeit unterschreitet.

Bei -50° betrug das Signal/Rausch-Verhältnis, das hier zugleich einem Grenzwert für die Gleichgewichtskonstante entspricht, im Fall einer ca. 0.04 *m* Probenlösung (20 mg/ml) nach 100 Spektrensummierungen ca. 200. Als untere Grenze für den ΔG° -Wert des Substituenten $(C_5H_5)_3UO-$ am Cyclohexan-Gerüst ergeben sich somit etwa 2.3 kcal/Mol. Dieser Grenzwert ist vergleichbar mit den ΔG_X° -Werten²³⁾ der Substituenten $X = C_6H_{11}$ (2.2) und $X = i-C_3H_7$ (2.1); er liegt aber noch unter dem Wert für $X = t-C_4H_9$ (> 5). Der Versuch einer genauen Linienzuordnung durch Vergleich mit den an einem Dreiding-Modell der starren E-Form bestimmten Geometriefaktoren versagt in diesem Komplex sowohl bei Annahme einer linearen wie auch einer gewinkelten U—O—C-Anordnung. Im nicht-linearen Fall wurden die Geometriefaktoren für die *syn*- und *anti*-äquatoriale Form ermittelt. Weder für diese Grenzformen noch für einfache arithmetische Mittelwerte ihrer Geometriefaktoren konnte eine befriedigende Korrelation erzielt werden. Daraus ist zu schließen, daß die paramagnetischen Verschiebungen offensichtlich das Ergebnis noch komplizierterer Mittelungen der Geometriefaktoren darstellen. Dieser Fall ist dann gegeben, wenn 1) die Drehbarkeit um die O—C-Achse ungehindert und 2) die U—O—C-Anordnung gewinkelt ist. Ein zusätzliches Argument für eine starke Abwinkelung der U—O—C-Anordnung ist auch der relativ große Abstand der beiden β -Linien (2.3 ppm bei -60° , Abbild. 2d). Wie wir früher ausgeführt haben⁴⁾, ist der Abstand dieser Signale ein empfindliches Maß für die Art der Anordnung der Atome, die den C_6H_{11} -Ring mit dem Zentral-Ion verbinden. Bei völlig linearer Anordnung in der E-Form sollten diese Linien auch bei ungehinderter Drehbarkeit zusammenfallen.

Trotz der Unmöglichkeit einer exakten Linienzuordnung liefert das NMR-Spektrum von $(C_5H_5)_3UOC_6H_{11}$ (2) dennoch folgende Informationen:

- ΔG° ist ≥ 2.3 kcal/Mol, wobei die äquatorial substituierte Form bevorzugt ist;
- Die U—O—C-Anordnung ist wie in 3 gewinkelt;
- die Rotation um die O—C-Achse ist zwischen -100 und $+100^\circ$ nicht eingefroren.

²³⁾ E. L. Eliel, *Angew. Chem.* 77, 784 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 761 (1965).

5.4 Vergleich der $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramme der drei Komplexe

Ein Vergleich der Krümmungen in den $1/\Delta$ -gegen- T -Kurven der Alkoxy-Protonen zeigt deutliche Abstufungen sowohl für räumlich verschieden angeordnete Protonen innerhalb eines jeden Komplexes als auch für einander entsprechende Protonen der drei Komplexe 1–3. Eine nähere Betrachtung der Abbildungen 1, 4 und 6 erlaubt die folgenden Feststellungen:

a) Die Abweichung von der $1/\Delta$ -gegen- T -Linearität nimmt für entsprechend angeordnete Protonen von 1 nach 3 hin ab;

b) In Komplex 1 verstärkt sich die Kurvenkrümmung mit wachsendem Abstand des jeweiligen Protons vom Uran-Ion.

Angesichts des Curie-Verhaltens der C_5H_5 -Ringprotonen scheiden alle Eigenschaften, die den Komplex als Ganzes betreffen, als Ursache für die Krümmung aus. Dazu gehören etwa Dissoziationen oder Assoziationen der Komplexe oder eine allmähliche thermische Populierung tiefergelegener Elektronenanregungsniveaus. Es ist vielmehr zu vermuten, daß die Krümmungen im $1/\Delta$ -gegen- T -Diagramm von der unterschiedlichen, temperaturabhängigen konformativen Beweglichkeit der verschiedenen Protonen bzw. einzelner Molekülteile herrühren. Eine offenkettige Alkylgruppe verfügt über noch wesentlich mehr interne Rotationsfreiheitsgrade als eine cyclische, wobei die Vielfalt der möglichen räumlichen Positionen für ein Alkylproton mit dessen Entfernung vom Substituenten rasch zunimmt.

Herrn Prof. Dr. F. Baumgärtner danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit; einer von uns (R. D. F.) schuldet der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie Dank für Sachmittel; folgende Mitarbeiter und Kollegen sind an den experimentellen Arbeiten beteiligt: E. Dornberger (Darstellung der Komplexe), Fräulein Th. Reiter (Dipolmomentmessungen), Dr. L. Stieglitz und W. Roth (Massenspektren).

Beschreibung der Versuche

6.1 Darstellung der Tris(cyclopentadienyl)-alkoxy-uran(IV)-Komplexe $(C_5H_5)_3UOR$ mit $R = n$ -Hexyl, Cyclohexyl und Cholesteryl: Die Darstellung der drei neuen Verbindungen 1–3 erfolgte analog dem in l. c.⁷⁾ beschriebenen Verfahren durch Reaktion von $(C_5H_5)_3UCl$ oder $(C_5H_5)_3UBr$ mit dem entsprechenden $K(Na)$ -Alkoholat in Tetrahydrofuran und nachfolgende Extraktion des Reaktionsgemisches mit n -Pentan. Die Alkoholate wurden durch Umsetzung des Alkohols mit Kalium bzw. Natrium in Tetrahydrofuran-Lösung gewonnen. Das Cholesterin (krist. puriss., Fa. Roth) wurde vor der Reaktion zum Kalium-cholesterinat in ätherischer Lösung mehrmals mit $NaOH$ -Lösung gewaschen. Die beiden anderen Alkohole wurden ohne besondere Reinigung verwendet. Die Ausbeuten waren durchweg $\geq 80\%$. Die Elementar-Analyse der Verbindung 3 wurde vom Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn, ausgeführt. Im Massenspektrum (Varian MAT CH-5, 70 eV) ergab sich für die drei Verbindungen der Molekülpeak bei folgenden m/e -Verhältnissen, wobei I_{rel} auf die intensivste Linie ($I_{rel} = 100\%$) bei $m/e = 368$ ($U(C_5H_5)_2^{29}$) bezogen ist.

1 534, $I_{rel} = 29.8\%$

2 532, $I_{rel} = 51.2\%$

3 818, $I_{rel} = 8.9\%$

1: Schmp. 76° . $UC_{21}H_{28}O$ (534.5) Ber. — C 47.18 H 5.28
Gef. — C 47.40 H 5.20

2: Schmp. 247–248°. UC ₂₁ H ₂₆ O (532.5)	Ber. U 44.71 C 47.37 H 4.92
	Gef. U 45.10 C 47.20 H 4.90
3: Ab 245° Zersetzung. UC ₄₂ H ₆₀ O (818.9)	Ber. U 29.06 C 61.60 H 7.38
	Gef. U 28.04 C 60.13 H 7.46

6.2 ¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Messungen wurden in der schon früher beschriebenen Weise bei 90 MHz (Bruker-Spektroskop HF_X-90/60) durchgeführt. Die Aufnahme, Summierung und Auswertung der Spektren erfolgte über einen direkten Computer-Anschluß (AEG-Telefunken TR-86A)²⁴. Für die Spektrenaufnahme standen 2048 Kanäle zur Verfügung. Lösungsmittel waren jeweils über Kalium unter Schutzgasatmosphäre (Argon) getrocknetes und destilliertes Benzol-d₆, Toluol-d₈, Tetrahydrofuran-d₈ und in einigen Fällen für die Messungen bei Temperaturen über 100° Decalin-d₁₈ (alle Lösungsmittel 99% D, Merck). Die Konzentration der Komplexe im Lösungsmittel betrug ca. 20 mg/ccm (ca. 0.03–0.04 mMol/ccm). Als interner Standard diente ein Lösungsmittel-Signal. Bei der Angabe paramagnetischer Verschiebungen gilt die Übereinkunft, Verschiebungen nach höheren Feldern als positiv zu bezeichnen. Als diamagnetische Bezugswerte δ_{dia} zur Errechnung der paramagnetischen Verschiebungen dienten für die α -, β -, γ - und δ -ständigen Protonen die entsprechenden Resonanzen der Verbindung (C₅H₅)₃ThO-n-C₄H₉⁹⁾, für die restlichen Protonen des Cholesterin-Komplexes die Resonanzen des freien Cholesterins, gemessen jeweils im gleichen Lösungsmittel. In Tab. 3 sind diese Werte für Benzol zusammengestellt. Beim Komplex 1 verzichteten wir für die Protonen jenseits der δ -Stellung auf die Angabe einer paramagnetischen Verschiebung, weil hier eine verlässliche diamagnetische Bezugssubstanz fehlt²⁵.

Tab. 3. ¹H-NMR-Verschiebungen von diamagnetischen Vergleichssubstanzen (δ_{dia}), die zur Errechnung der paramagnetischen Verschiebungen benutzt wurden. Die Verschiebungen sind in ppm angegeben, bezogen auf TMS als inneren Standard; Lösungsmittel Benzol-d₆

Verbindung	Protonenart	δ_{dia} (ppm)
(C ₅ H ₅) ₃ ThO-n-C ₄ H ₉	α	3.75 Triplett
	β, γ	1.48 Multiplett
	δ	1.06 Triplett
Cholesterin	3-H (α)	3.40
	6-H	5.25
	10-CH ₃	0.99

²⁴ G. Gagel, H. Herbstreith und K. Rietzschel, Direct Information Strahlenschutz **1969**, (3), 1/69. Publ. in Atompraxis **1969**, 15 (5).

²⁵ Zwar bieten sich als Ersatz die Verschiebungen entsprechender Protonen in ähnlichen Alkylverbindungen an, z. B. die nach Extrapolationsmethoden²⁶ erhaltenen, doch ergibt sich damit eine Ungenauigkeit, die in der Größenordnung der paramagnetischen Verschiebung selbst liegt. Dazu kommt noch, daß eine Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der diamagnetischen Verschiebungen einen merklichen Fehler verursachen kann. Diese Schwankung beträgt im fraglichen Temperaturbereich etwa 0.2–0.3 ppm.

²⁶ K. Fricke und H. Suhr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **72**, 434 (1968).