

JOM 22929

## Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der *f*-Elemente

### XXXIII \*. Esteraddukte des Grundkörpers Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-lanthan(III)—ideale Wirtsgitter für einkristallographische Untersuchungen von Lanthanoid-Ionen in metallorganischer Umgebung

Hartmut Schulz und Hanns-Dieter Amberger

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 16. April 1992)

#### Abstract

Single crystals of various ester adducts derived from tris ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-lanthanide(III) ( $\text{Cp}_3\text{Ln}$ ; Ln = La, Pr, Sm, Tb, Er, Tm) have been grown and were inspected by a polarizing microscope. As all these crystals exhibit straight extinction, the unit cell is essentially orthorhombic. The crystal and molecular structures of the butylacetate (BA) adduct derived from  $\text{Cp}_3\text{La}$  were determined.  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{BA}$  crystallizes in the molecular space group  $P2_1/n$  with four molecules in the unit cell. The monoclinic angle  $\beta = 91.55^\circ$  is close to the right angle of the rhombic system and the pseudo-threefold axes of the individual molecules make angles of  $|5.4^\circ|$  and  $|174.6^\circ|$ , respectively, with the monoclinic *b* axis. For practical purposes  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{BA}$  may be considered as being orthorhombic with the molecules aligned. Selected regions of the  $\alpha$ -,  $\sigma$ -, and  $\pi$ -absorption spectra of  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{BA} : \text{Pr}$  are presented and interpreted.

#### Zusammenfassung

Einkristalle diverser Esteraddukte des Grundkörpers Tris ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-lanthanoid(III) ( $\text{Cp}_3\text{Ln}$ ; Ln = La, Pr, Sm, Tb, Er, Tm) wurden gezüchtet und im Polarisationsmikroskop begutachtet. Da all diese Kristalle gerade Auslöschung zeigen, dürfte die Elementarzelle im wesentlichen rhombisch sein. Die Kristall- und Molekülstruktur des Essigsäure-*n*-butylester (EBE) -Addukts von  $\text{Cp}_3\text{La}$  wurde gelöst.  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{EBE}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Der monokline Winkel  $\beta$  kommt mit  $91.55^\circ$  dem rechten Winkel des rhombischen Systems sehr nahe, und die pseudo-dreizähligen Achsen der individuellen Moleküle schließen mit der monoklinen *b*-Achse Winkel von  $|5.4^\circ|$  und  $|174.6^\circ|$  ein. In der Praxis kann  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{EBE}$  als rhombisch und die Moleküle als ausgerichtet betrachtet werden. Ausgewählte Bereiche der  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Absorptionsspektren von  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{BA} : \text{Pr}$  werden veranschaulicht und interpretiert.

#### 1. Einführung

Die wichtigsten metallorganischen Komplexe der Lanthanoiden leiten sich vom Cyclopentadienyl- (Cp) [2,3] sowie von Cyclooctatetraenyl- (COT) Liganden ab [3,4]. Während die optischen Spektren der COT-Komplexe der Stöchiometrie  $\text{KLn}(\text{COT})_2$  bevorzugt vibronischen Charakter besitzen [5,6] und damit kaum

interpretierbar sind, weisen die der Cp-Komplexe überwiegend (erzwungenen) elektrischen Dipolcharakter auf [7]. Da die Cp-Komplexe der Lanthanoiden im allgemeinen als mikrokristalline Pulver oder als kaum kristallisierende Öle anfallen, wurden ihre optischen Eigenschaften lediglich in Lösung oder in Form von Preßlingen studiert [8,9]. Da auf diese Weise zwangsläufig die zusätzlichen Informationen von Einkristallmessungen entfallen, konnten die Elektronenstrukturen dieser Komplexe im Verlauf von mehr als drei Jahrzehnten intensiver Forschung nicht

Correspondence to: Dr. H.-D. Amberger.

\* XXXII. Mitteilung siehe Lit. 1.

aufgeklärt werden [7,10]. Erst nach Anwendung der Arbeitstechnik des magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) auf  $\text{Cp}_3\text{PrX}$ -Addukte [11,12] sowie neuerdings der absorptionspektroskopischen Untersuchung größerer orientierter Einkristalle von Essigsäure-n-butylester (EBE)-Addukten des Grundkörpers  $\text{Cp}_3\text{Pr}$  [13,14] gelang die Aufklärung der Elektronenstrukturen dieser Komplexe.

Molekülkomplexe, die für einkristallographische, -magneto-optische oder -magnetochemische Untersuchungen geeignet sind, müssen nicht nur ausgezeichnete Kristallisationseigenschaften besitzen, sie müssen zudem den folgenden Kriterien genügen:

1. Die Hauptdrehachsen der einzelnen Moleküle der Elementarzelle müssen einheitlich parallel oder antiparallel ausgerichtet sein.
2. Die Verbindungen müssen mindestens im rhombischen System kristallisieren (die mikroskopischen Hauptdrehachsen der Moleküle sollten dann längs einer der makroskopischen Kristallachsen gerichtet sein [15]), so daß die Molekülachse leicht parallel bzw. senkrecht zu äußeren Magnetfeldern oder zur Polarisationsrichtung der zu absorbierenden elektromagnetischen Strahlung ausgerichtet werden kann.

Während der letzten Jahre studierten wir die Kristallisations- und kristallographischen Eigenschaften von mehr als 150 Cp-Verbindungen der Lanthanoiden. Es stellte sich dabei heraus, daß den oben genannten Kriterien offenbar nur einige Esteraddukte des Grundkörpers  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  entsprechen [13,14,16].

Bei Einkristallen bestehen häufig feste Relationen von Länge, Breite und Dicke, so daß häufig bei der Aufnahme der  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Absorptionsspektren nadel- oder plättchenförmiger Einkristalle die akzeptierten Extinktionswerte teilweise überschritten werden. Im Falle von Lanthanoid-Verbindungen ist deshalb im allgemeinen eine optische Verdünnung der zu untersuchenden Verbindung durch die optisch leeren Ionen  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  oder  $\text{Lu}^{3+}$  erforderlich [10,17,18].

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit,

1. durch eine Röntgenstrukturanalyse zu zeigen, daß  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{EBE}$  (**1**) im quasi-rhombischen System kristallisiert und somit ein ideales Wirtsgitter für die Dotierung mit  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen darstellt;
2. durch kristallographische Untersuchungen zu beweisen, daß auch weitere Esteraddukte des Grundkörpers  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$ ; Ester = Essigsäure-n-butylester, Essigsäuremethylester (EME), Essigsäureethylester (EEE)) im exakt oder quasi-rhombischen System kristallisieren;
3. anhand ausgewählter Bereiche der  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Absorptionsspektren von  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{EBE}$ : Pr (**2**) die Aussagekraft klassischer Polarisationsmessungen zu demonstrieren.

## 2. Experimentelles

Die hier untersuchten unverdünnten  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{Ester}$ -Einkristalle wurden in Anlehnung an die in Lit. 13 genannte Vorschrift gezüchtet. Bei der Herstellung von **2** wurde anstelle von reinem  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  eine Mischung von  $\text{Cp}_3\text{La}$  und  $\text{Cp}_3\text{Pr}$  im Molverhältnis 4:1 verwendet.

Die Aufnahme der hier veranschaulichten Absorptionsspektren erfolgte mit Hilfe des Gerätes Cary 17 der Firma Varian. Die linear polarisierte Strahlung wurde mit Hilfe von Polarisatorfolien (Modell 27305 der Firma Oriol) erzeugt.

Für die kristallographischen Untersuchungen stand das Polarisationsmikroskop SM Pol der Firma Leitz zur Verfügung.

Die Messung der Beugungsmuster zur Röntgenstrukturanalyse erfolgte bei Raumtemperatur nach der  $\theta/2\theta$ -Scan-Methode mit  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator) auf dem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> der Firma Syntex Analytical Instruments. Mit Hilfe der Pattersonsynthese ließen sich die schwersten Gerüstatome ermitteln (SHELXS-86-Programm [19]). Die restlichen Atome ergaben sich durch Differenzfouriersynthesen und LSQ-Rechnungen (SHELX-76-Programm [20]). Die H-Atome wurden in berechneten Positionen in den Verfeinerungsrechnungen isotrop mitgeführt.

## 3. Ergebnisse

### 3.1. Kristallographische und röntgenographische Befunde

Die Kristalle von **1** sowie von  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{EBE}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$ ),  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{EME}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) und  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{EEE}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) weisen im Polarisationsmikroskop (bei gekreuzten Polarisatoren und orthoskopischer Einstellung) gerade Auslöschung auf. Diese Befunde deuten darauf hin, daß hier im wesentlichen rhombische Elementarzellen vorliegen.

Um diese Mutmaßung zu belegen, haben wir Einkristalle von **1** sowie von  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{EME}$  (**3**) und  $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{EBE}$  röntgenographisch untersucht. Die beobachteten Auslöschungsbedingungen weisen darauf hin, daß bei **3** und  $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{EBE}$  streng rhombische Elementarzellen vorliegen, während bei **1** eine geringfügige Verzerrung in Richtung monokliner Symmetrie postuliert werden muß.

Die kristallographischen Daten von **1** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die Bindungsabstände sowie ausgewählte Bindungswinkel sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Die auf der Grundlage der kristallographischen Befunde postulierte quasi-rhombische Elementarzelle von **1** wurde durch die röntgenographischen Ergebnisse

bestätigt. Streng genommen ist die Elementarzelle zwar monoklin, aber der monokline Winkel  $\beta$  kommt mit  $91.55^\circ$  dem rechten Winkel des rhombischen Systems sehr nahe.

Die Elementarzelle umfaßt vier Moleküle, wobei die pseudo-dreizähligen Achsen von je zwei Molekülen antiparallel ausgerichtet sind. Die pseudo-dreizähligen Achsen dieser Paare schließen mit der  $b$ -Achse jeweils einen Winkel von  $|5.43^\circ|$  ein.

Die streng molekulare pseudo- $C_{3v}$ -Symmetrie bei **1** ist doch etwas gestört. Das äußert sich weniger in unterschiedlichen Abständen La-Ringschwerpunkt (258.9, 259.5, 258.7 pm) oder Bindungswinkeln Ringschwerpunkt-La-Ringschwerpunkt ( $117.2, 118.4, 116.5^\circ$ ) sondern eher in den Winkeln Carbonylsauerstoff-La-Ringschwerpunkt ( $95.9, 98.6, 103.4^\circ$ ). Dies bewirkt, daß die pseudo-dreizählige molekulare Drehachse nicht mehr exakt senkrecht auf der Ebene steht, die durch die drei Ringschwerpunkte definiert ist, sondern eine Abweichung von  $|4.35^\circ|$  vorliegt.

### 3.2. Interpretation der absorptionsspektroskopischen Befunde

#### 3.2.1. Symmetriebetrachtungen

Berücksichtigt man nur die Schwerpunkte der Cp-Ringe und das Zentralion, so liegt gemäß der hier durchgeführten Röntgenstrukturanalyse bei **2** im wesentlichen ein effektives KF der Symmetrie  $C_{3v}$  vor. Unter dieser Voraussetzung zerfallen die Multipletts  $2S+1L_J$  des freien Ions prinzipiell in KF-Folgezustände

TABELLE 1. Kristallographische Daten von **1**

Summenformel	$C_{21}H_{27}O_2La$
Molmasse	450.365 g mol $^{-1}$
Raumgruppe	$P2_1/n$ (No. 4, Int. Tab.)
Formeleinheiten in der Elementarzelle	4
Meßtemperatur	293 K
Zellparameter	
<i>a</i>	862.2(2) pm
<i>b</i>	1795.6(4) pm
<i>c</i>	1334.5(3) pm
$\alpha$	(90.00°)
$\beta$	91.55(2)°
$\gamma$	(90.00°)
Zellvolumen	2065.3(8) $\times 10^6$ pm $^3$
Röntgenographische Dichte	1.36 g cm $^{-3}$
Gemessener $\theta$ -Bereich	4.5° < $2\theta$ < 65°
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6004
Anzahl signifikanter Reflexe	5998 [ $ F_o  > 3\sigma(F_o)$ ]
Anzahl verfeinerter Parameter	218
R-Werte	
<i>R</i>	0.047
<i>R<sub>w</sub></i>	0.033
Gewichtung	$[\sigma^2(F) + 0.0000 F ^2]^{-1}$
Kristallgröße	1.3 $\times$ 0.7 $\times$ 0.5 mm
Linearer Absorptionskoeffizient	20.8 cm $^{-1}$ (Mo K $\alpha$ )

TABELLE 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Thermalparameter von **1**. Standardabweichungen in Klammern

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
La	0.14925(2)	0.16956(1)	0.09502(1)	0.0412(1)
O(1)	0.1770(3)	0.3090(1)	0.0950(1)	0.0700(9)
O(2)	0.2410(4)	0.4259(1)	0.0674(1)	0.090(1)
C(1)	0.4168(6)	0.0778(3)	0.0930(7)	0.120(3)
C(2)	0.4407(7)	0.1216(5)	0.1750(5)	0.128(3)
C(3)	0.4683(5)	0.1922(4)	0.1429(5)	0.105(2)
C(4)	0.4622(5)	0.1939(3)	0.0440(5)	0.097(2)
C(5)	0.4307(5)	0.1235(4)	0.0081(4)	0.104(2)
C(6)	-0.0601(7)	0.1007(3)	-0.0433(3)	0.089(1)
C(7)	0.0720(6)	0.1093(3)	-0.0956(3)	0.089(2)
C(8)	0.0906(6)	0.1851(3)	-0.1152(3)	0.086(2)
C(9)	-0.0293(6)	0.2224(3)	-0.0751(3)	0.084(1)
C(10)	-0.1263(5)	0.1707(3)	-0.0296(3)	0.089(1)
C(11)	-0.013(1)	0.0856(4)	0.2339(4)	0.133(3)
C(12)	-0.1090(6)	0.1414(7)	0.2150(4)	0.151(5)
C(13)	-0.040(1)	0.2040(3)	0.2586(5)	0.122(3)
C(14)	0.0924(7)	0.1812(4)	0.3033(3)	0.095(2)
C(15)	0.1036(8)	0.1084(4)	0.2874(4)	0.109(3)
C(16)	0.2221(8)	0.3884(2)	0.2328(3)	0.131(3)
C(17)	0.2117(5)	0.3702(2)	0.1260(3)	0.067(1)
C(18)	0.2370(7)	0.4137(3)	-0.0409(3)	0.112(2)
C(19)	0.1937(7)	0.4849(3)	-0.0913(3)	0.120(3)
C(20)	0.291(1)	0.5467(3)	-0.0713(4)	0.159(4)
C(21)	0.2569(9)	0.6186(3)	-0.1186(4)	0.168(4)

der Symmetrien  $A_1$ ,  $A_2$  und E [21]. Für die neun denkbaren Übergänge von elektrischem Dipolcharakter gelten dabei die in Tabelle 4 angegebenen Auswahlregeln für  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orientierung der pseudo-dreizähligen Molekülachse und dem elektrischen Feldvektor der zu absorbierenden Strahlung.

Bei  $\alpha$ -Orientierung ist die Fortpflanzungsrichtung der Strahlung längs der Molekülhauptachse und—in im Falle einheitlich ausgerichteter streng axialsymmetrischer Moleküle—unabhängig von der Richtung des elektrischen Feldvektors. Bei Störung der streng axialen Symmetrie können jedoch unterschiedliche  $\alpha$ -Spektren für horizontal ( $\alpha_h$ ) und vertikal polarisierte elektromagnetische Strahlung ( $\alpha_v$ ) erhalten werden.

Bei der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orientierung ist die Fortpflanzungsrichtung der Strahlung senkrecht zur molekularen Hauptdrehachse, und die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldvektors senkrecht ( $\sigma$ ) bzw. parallel ( $\pi$ ) zu dieser Achse.

#### 3.2.2. $\alpha$ -, $\sigma$ - und $\pi$ -Absorptionsspektren ausgewählter Bereiche von **2**

Da die unverdünnten  $Cp_3Pr \cdot EBE$ -Einkristalle (**4**) in Form verzerrt hexagonaler Plättchen kristallisieren [13,14], konnte bislang nur ihr  $\alpha$ -Spektrum (Fortpflanzungsrichtung der Strahlung senkrecht zur quasi-hexagonalen Ebene) aufgenommen werden [13,14]. Für die

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von 1. Standardabweichungen in Klammern

Ring A		Ring B		Ring C	
La-C(1)	283.6(5)	La-C(6)	283.1(5)	La-C(11)	279.4(7)
La-C(2)	283.7(6)	La-C(7)	282.7(4)	La-C(12)	282.3(6)
La-C(3)	283.6(5)	La-C(8)	285.1(4)	La-C(13)	282.9(7)
La-C(4)	283.5(5)	La-C(9)	287.0(5)	La-C(14)	284.3(4)
La-C(5)	284.1(5)	La-C(10)	286.3(4)	La-C(15)	283.0(6)
La-Cent. A	258.9(2)	La-Cent. B	259.5(4)	La-Cent. C	258.7(3)
C(1)-C(2)	136(1)	C(6)-C(7)	136.1(7)	C(11)-C(12)	132(1)
C(2)-C(3)	136(1)	C(7)-C(8)	139.6(8)	C(12)-C(13)	139(1)
C(3)-C(4)	132.0(9)	C(8)-C(9)	135.4(7)	C(13)-C(14)	134(1)
C(4)-C(5)	137.6(9)	C(9)-C(10)	139.9(7)	C(14)-C(15)	133(1)
C(1)-C(5)	141(1)	C(6)-C(10)	139.5(8)	C(11)-C(15)	128(1)
C-C <sub>av.</sub>	136.5(10)	C-C <sub>av.</sub>	138.1(10)	C-C <sub>av.</sub>	133.2(10)
La-O(1)	251.6(2)	C(18)-C(19)	148.7(7)		
O(1)-C(17)	120.8(4)	C(19)-C(20)	141.3(9)		
C(17)-O(2)	129.9(5)	C(20)-C(21)	146.4(8)		
O(2)-C(18)	146.1(5)				
La-O(1)-C(17)		158.0(2)		<i>Ring A</i>	
O(1)-C(17)-O(2)		123.0(4)		C-C-C <sub>av.</sub>	108.0(5)
C(16)-C(17)-O(2)		114.0(3)		<i>Ring B</i>	
C(17)-O(2)-C(18)		118.7(3)		C-C-C <sub>av.</sub>	108.0(5)
O(2)-C(18)-C(19)		108.5(4)		<i>Ring C</i>	
C(18)-C(19)-C(20)		116.7(5)		C-C-C <sub>av.</sub>	108.0(7)
C(19)-C(20)-C(21)		119.9(6)			
O(1)-La-Cent. A		95.9(2)			
O(1)-La-Cent. B		98.6(2)			
O(1)-La-Cent. C		103.4(3)			
Cent. A-La-Cent. B		117.2(2)			
Cent. A-La-Cent. C		118.4(3)			
Cent. B-La-Cent. C		116.5(3)			

Aufnahme der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Spektren (Fortpflanzungsrichtung der Strahlung in der quasi-hexagonalen Ebene) war die Schichtdicke und damit die Extinktion viel zu groß [13,14]. Anhand von 2 gelang auch die

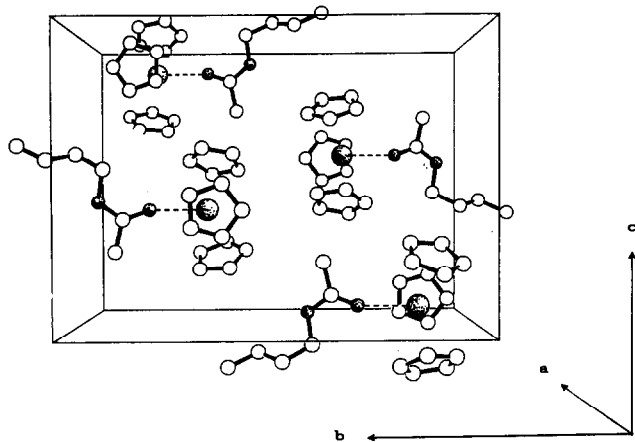


Abb. 1. Perspektivisches Schakal-Bild der Elementarzelle von 1.

Aufnahme der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Absorptionsspektren (vgl. Abb. 3, 4).

Nach kombinierter Auswertung der Absorptions- und MCD-Spektren von gelöstem 4 wird zwar die Natur der intensiven Banden weitgehend verstanden [13], jedoch sind zahlreiche weniger starke Signale und Schultern zu verzeichnen, deren Auftreten bislang nicht erklärt werden konnte. Im folgenden soll durch kombinierte Auswertung der  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Spektren der ausgewählten Absorptionsübergänge  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$  und  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$  von 2 die überlegene Aussagefähigkeit klassischer Polarisationsmessungen an orientierten Einkristallen demonstriert werden.

Für die nachstehende Argumentation ist von Belang, daß die Grundmannigfaltigkeit  $^3\text{H}_4$  von 2/4 in sechs ( $1\text{A}_1, 1\text{E}, 2\text{E}, 1\text{A}_2, 3\text{E}, 2\text{A}_1$ ), und die angeregten Multipletts  $^3\text{P}_0$  bzw.  $^1\text{D}_2$  nicht ( $14\text{A}_1$ ) bzw. in drei ( $22\text{E}, 23\text{E}, 13\text{A}_1$ ) KF-Zustände aufspalten, mit denen (im Falle von 4) die folgenden experimentell bestimmten Energien verbunden sind (in  $\text{cm}^{-1}$ ) [13]:  $1\text{A}_1$  (0),  $1\text{E}$  (113),  $2\text{E}$  (319),  $1\text{A}_2$  (?),  $3\text{E}$  (756),  $2\text{A}_1$  (?),  $22\text{E}$  (16495),  $23\text{E}$  (16608),  $13\text{A}_1$  (16892),  $14\text{A}_1$  (20121).

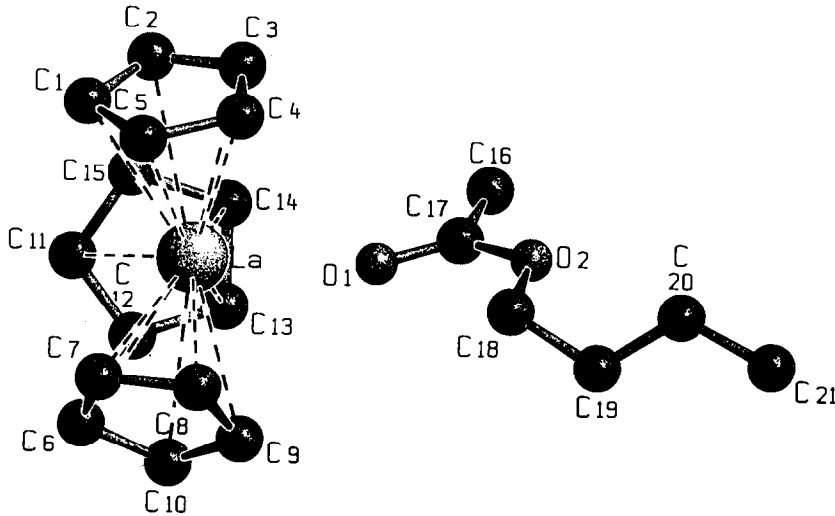


Abb. 2. SCHAKAL-Bild der Molekülstruktur von 1.

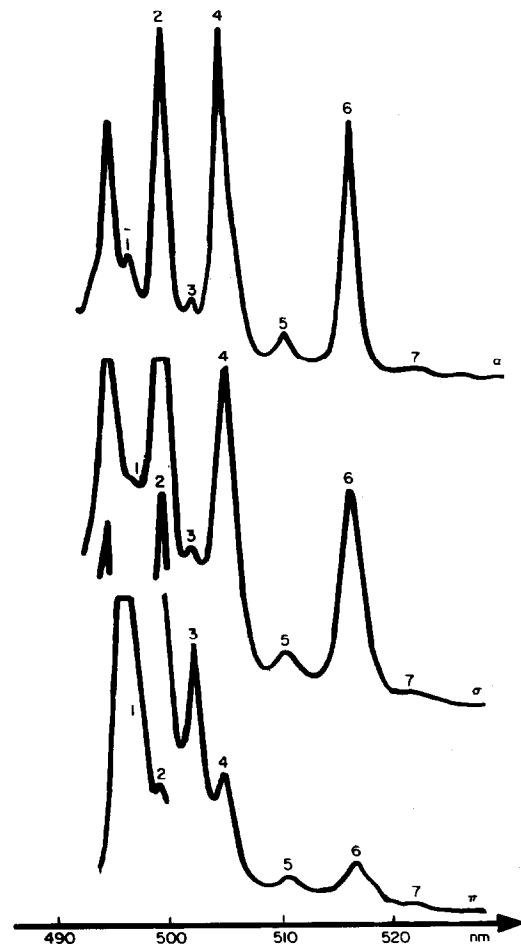
3.2.3.  $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ 

Unter Verwendung der relativ neuartigen Untersuchungsmethode der MCD-Spektroskopie konnten die Signale 1 und 6 von 4 in eindeutiger Weise den Übergängen  $1A_1 \rightarrow 14A_1$  sowie  $3E \rightarrow 14A_1$  zugeordnet werden [13]. Da Bande 1 im  $\pi$ -Spektrum stark, dagegen im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Spektrum kaum zu verzeichnen ist, muß diese Bande gemäß Tabelle 4 tatsächlich einem Übergang des Typs  $A_1 \rightarrow A_1$  entsprechen. Die frühere Zuordnung der heißen Bande 6 wird durch die Einkristalluntersuchung ebenfalls bestätigt: Da dieses Signal im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Spektrum stark, im  $\pi$ -Spektrum jedoch schwach auftritt, muß es mit einem Übergang vom Typ  $E \rightarrow A_1$  korreliert werden. Die Signale 2 und 4 konnten auf alleiniger experimenteller Basis nicht ganz so eindeutig zugeordnet werden [13]. Durch flankierende KF-Rechnungen wurde jedoch plausibel gemacht, daß beide Signale den Übergängen  $1E \rightarrow 14A_1$  bzw.  $2E \rightarrow 14A_1$  entsprechen sollten [13]. Die damaligen Mutmaßungen werden durch die hier

TABELLE 4. Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolstrahlung geradzähliger  $f^n$ -Systeme, die Kristallfeldern der Symmetrie  $C_{3v}$  ausgesetzt sind

	$A_1$	$A_2$	E
$A_1$	$\pi^a$	-	$\alpha, \sigma$
$A_2$	-	$\pi$	$\alpha, \sigma$
E	$\alpha, \sigma$	$\alpha, \sigma$	$\alpha, \sigma, \pi$

<sup>a</sup>  $\alpha, \sigma$  und  $\pi$  bedeuten, daß der betreffende Übergang im  $\alpha$ -,  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Spektrum erlaubt ist.

Abb. 3. Das  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Absorptionsspektrum von 2 im Bereich 495–525 nm.

durchgeführten Polarisationsmessungen vollauf bestätigt: Die Banden 2 und 6 treten im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Spektrum stark und im  $\pi$ -Spektrum schwach auf, müssen also gemäß den Eintragungen der Tabelle 4 dem Übergangstyp  $E \rightarrow A_2$  entsprechen. Durch die röntgenographisch festgestellte geringfügige Abweichung von der idealen  $C_{3v}$ -Symmetrie wird das Signal 6 im  $\pi$ -Spektrum in zwei Komponenten mit einem Maximum bei  $19350$  und einer Schulter bei  $19309 \text{ cm}^{-1}$  aufgespalten. Im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Spektrum ist die Bande 6 symmetrisch und das Maximum ist bei  $19350 \text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen.

Die schwächeren Signale 3, 5 und 7 konnten früher noch nicht zugeordnet werden. Prinzipiell könnte ihr Auftreten auf vibronische Kopplungen, auf heiße Übergänge  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ , auf den an sich verbotenen Übergang  $1A_2 \rightarrow 14A_1$  (Signale 3 und 5) oder auf den erlaubten Übergang  $2A_1 \rightarrow 14A_1$  (Signal 7) zurückzuführen sein, der wegen der geringfügigen thermischen Population des Ausgangszustandes nur schwach zu verzeichnen ist.

Die jetzt vorliegenden Polarisationsmessungen zeigen, daß das Signal 3 mit einem Maximum bei  $19904 \text{ cm}^{-1}$  im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Spektrum schwach, im  $\pi$ -Spektrum dagegen intensiv auftritt. Gemäß den Eintragungen in Tabelle 4 sollte es einem  $A_1 \rightarrow A_1$ - oder  $A_2 \rightarrow A_2$ -Übergang entsprechen. Der KF-Zustand  $15A_1$  wurde bereits früher bei  $20725 \text{ cm}^{-1}$  experimentell lokalisiert [12] und der Zustand  $2A_1$  bei  $831 \text{ cm}^{-1}$  rechnerisch vorhergesagt. Unter Verwendung dieser Werte wird der Übergang  $2A_1 \rightarrow 15A_1$  bei  $19894 \text{ cm}^{-1}$  erwartet. Der gefundene Wert von  $19904 \text{ cm}^{-1}$  gestattet den Schluß, daß das experimentell noch nicht erfaßte Niveau  $2A_1$  bei  $821 \text{ cm}^{-1}$  zu lokalisieren ist.

Die Kenntnis der KF-Energie von  $2A_1$  schließt die zuvor angedeutete Möglichkeit aus, daß Signal 7 ( $987 \text{ cm}^{-1}$  Energieseparation von Bande 1) mit dem Übergang  $2A_1 \rightarrow 14A_1$  korreliert werden könnte.

Die Ergebnisse der Einkristallmessungen zeigen, daß die Banden 5 und 7 sowohl im  $\alpha$ - und  $\sigma$ - als auch im  $\pi$ -Spektrum symmetrisch zum Signal 6 auftreten. Außerdem wird die Boltzmann-Statistik der thermischen Populierung beachtet. Diese Befunde sind nur mit dem Vorliegen vibronischer Übergänge vereinbar. Die beobachtete Energieseparation von  $224 \text{ cm}^{-1}$  vom Signal rein elektronischer Natur ist gut mit dem Ergebnis Raman-spektroskopischer Untersuchungen an  $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{NCCl}_3$  vereinbar, die für die  $\text{Cp}_3\text{Tb}$ -Einheit intensive Banden bei  $210$  und  $229 \text{ cm}^{-1}$  zeigen [22].

### 3.2.4. ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$

Auf der Grundlage von Tieftemperatur-MCD-Messungen konnten das schärfere Signal A sowie zwei breite Banden C und D im Raumtemperatur-Ab-

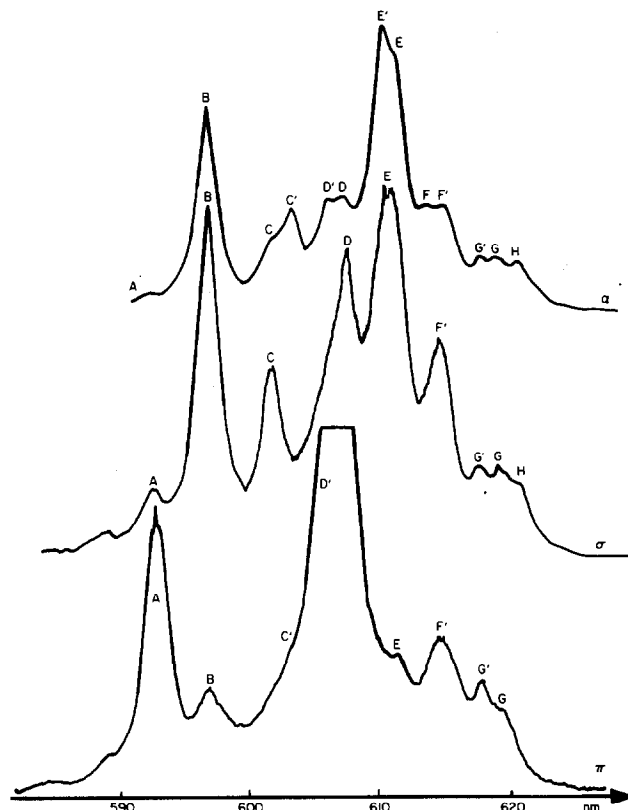


Abb. 4. Das  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Absorptionsspektrum von 2 im Bereich  $590$ – $620 \text{ nm}$ .

sorptionsspektrum von 4 den drei erwarteten KF-Übergängen  $1A_1 \rightarrow 13A_1$ ,  $1A_1 \rightarrow 22E$  und  $1A_1 \rightarrow 23E$  zugeordnet werden [13]. Diese Interpretation wird durch die Befunde der hier aufgeführten Polarisationsmessungen vollauf bestätigt: Das Signal A tritt im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Spektrum nur schwach und im  $\pi$ -Spektrum intensiv auf; es muß also gemäß Tabelle 4 von der Natur  $A_1 \rightarrow A_1$  sein. Die in Lösung breiten Banden C und D spalten im  $\alpha$ -Spektrum deutlich in zwei Signale C ( $16620 \text{ cm}^{-1}$ ) und C' ( $16581 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. D ( $16461 \text{ cm}^{-1}$ ) und D' ( $16502 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Interessanterweise sind im  $\sigma$ -Spektrum nur die Signale C und D und im  $\pi$ -Spektrum die Banden C' und D' stark bemerkbar (siehe Abb. 4). Offenbar werden die beiden angeregten E-Zustände durch eine geringfügige Symmetrierniedrigung in zwei Komponenten mit Energieseparationen von  $39$  bzw.  $41 \text{ cm}^{-1}$  aufgespalten.

Die Abweichung von der streng axialen Symmetrie sollte sich auch in unterschiedlichen  $\alpha_v$ - und  $\alpha_h$ -Spektralen bemerkbar machen. In der Tat sind im  $\alpha_v$ -Spektrum nur die Signale C und D und im  $\alpha_h$ -Spektrum die Banden C' und D' zu beobachten (Siehe Abb. 5).

Die heiße Bande B ist im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Spektrum stark und im  $\pi$ -Spektrum nur schwach zu verzeichnen; sie entspricht einem Übergang der Natur  $E \rightarrow A_1$ .

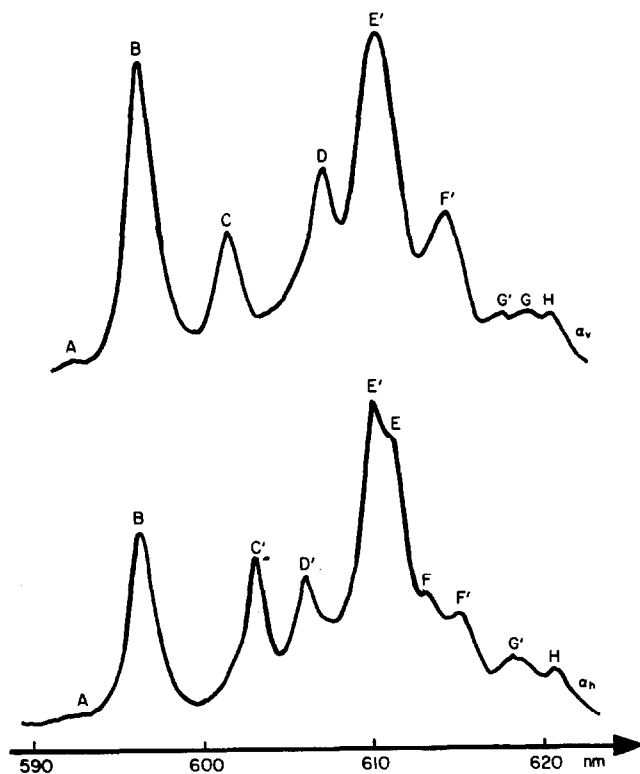


Abb. 5. Das  $\alpha_v$ - und  $\alpha_h$ -Absorptionsspektrum von **2** im Bereich 590–620 nm.

Berücksichtigt man zusätzlich energetische Aspekte so muß die Bande B mit dem heißen Übergang  $1E \rightarrow 13A_1$  korreliert werden.

Vom energetischen Standpunkt betrachtet, kann das Signalpaar E/E' nur mit dem heißen Übergang  $1E \rightarrow 22E$  identifiziert werden. Es sollte damit sowohl im  $\alpha$ - und  $\sigma$ - als auch im  $\pi$ -Spektrum stark beobachtbar sein. In der Tat ist dieser Übergang stark im  $\alpha$ - und  $\sigma$ -, verwunderlicherweise jedoch nur schwach im  $\pi$ -Spektrum zu verzeichnen.

Die Signale F und F' sind im  $\alpha$ -Spektrum ca.  $315 \text{ cm}^{-1}$  von den Signalen C bzw. C' separiert. Sie entsprechen mithin dem Übergang  $2E \rightarrow 23E$ . Im  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $\alpha_v$ -Spektrum ist interessanterweise nur das Signal F' und im  $\alpha_h$ -Spektrum sind beide Banden zu verzeichnen.

Im Lösungsspektrum tritt zwischen 617 und 622 nm nur eine breite Bande auf, die im Kristallspektrum in maximal drei Signale G', G und H aufgelöst wird. Die heißen Banden G und G' haben eine Energieseparation von ca.  $315 \text{ cm}^{-1}$  von D bzw. D' und müssen somit mit dem Übergang  $2E \rightarrow 22E$  korreliert werden. Gemäß Tabelle 4 sollte ein Übergang dieses Typs im  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Spektrum auftreten. In der Tat sind die

Signale G und G' in allen genannten Spektren zu verzeichnen.

Das heiße Signal H tritt im  $\alpha$ - und  $\sigma$ - aber nicht im  $\pi$ -Spektrum auf. Folglich kann es nur Übergängen der Natur  $E \rightarrow A_1$  oder  $A_2 \rightarrow E$  entsprechen. Aus energetischen Gründen kann jedoch die letztere Möglichkeit ausgeschlossen werden. Die beobachtete Energieseparation von  $765 \text{ cm}^{-1}$  von Bande A gestattet den Schluß, daß das Signal H mit dem Übergang  $3E \rightarrow 13A_1$  zu korrelieren ist.

#### 4. Diskussion

Durch die hier gefundene nahezu rhombische Elementarzelle von **1** bzw. die exakt rhombische Elementarzelle von **3** wird die Ausrichtung der pseudo-dreizähligen Hauptachsen der individuellen Moleküle hinsichtlich äußerer statischer Felder oder Vektorfelder sehr erleichtert. Zwar wurde bereits von Spirlet *et al.* eine rhombische Elementarzelle für  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCD}_3$  gefunden [23], zahlreiche Versuche unsererseits führten jedoch nur zu  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCCH}_3$ -Einkristallen (von teilweise mehr als  $100 \text{ mm}^2$  freiem Querschnitt), die jeweils schiefe Auslöschung im Polarisationsmikroskop zeigten und damit nicht rhombisch kristallisieren. Einer dieser Kristalle wurde von Adam *et al.* zu einer Röntgenstrukturanalyse herangezogen, die als Ergebnis hatte, daß  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCCH}_3$  eine trikline Elementarzelle besitzt [24]. Die Widersprüche dieser beiden Analysen ließen sich nach der polarisationsmikroskopischen Begutachtung der Spirlet *et al.* zur Verfügung stehenden Charge der Einkristalle erklären: ca. 30% der Kristalle zeigten gerade (rhombische Kristallstruktur), der Rest schiefe Auslöschung (trikline Elementarzelle). Die Kristall- und Molekülstrukturen von **1** und **4** [14] sind nahezu gleich. Es wird deshalb auf die in Lit. 14 ausführlich diskutierten strukturellen Befunde von **4** verwiesen.

Die bei Vorliegen von strenger  $C_{3v}$ -Symmetrie und einheitlich ausgerichteten Molekülen verbotenen Übergänge in den  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Spektren von **2** sind zwar in der Intensität sehr stark abgeschwächt, dennoch im allgemeinen noch deutlich zu erkennen. Prinzipiell können die folgenden Mechanismen für das Auftreten der verbotenen Übergänge verantwortlich gemacht werden:

1. Der Kristall ist in seiner Gesamtheit geringfügig fehljustiert.
2. Auch bei exakter Justierung bilden die pseudo dreizähligen Achsen der individuellen Moleküle Winkel von  $|\pm 5.43^\circ|$  mit der Fortpflanzungsrichtung der zu absorbierenden Strahlung.
3. Die röntgenographisch gefundene geringfügige Abweichung von der idealen molekularen  $C_{3v}$ -Symmetrie

bewirkt nicht nur eine Aufspaltung der zweifach entarteten E-Zustände, sondern läßt auch die (bei strenger  $C_{3v}$ -Symmetrie) verbotenen Übergänge schwach auftreten.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer (erhältlich von Autoren), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### 5. Schlußfolgerungen und Ausblick

Mit Ausnahme des Überganges  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  haben die  $\alpha_v$ - und  $\alpha_h$ -Spektren von 2 und 4 nahezu gleiches Aussehen. Dies bedeutet, daß bei den restlichen Mannigfaltigkeiten die Symmetrierniedrigungseffekte erheblich geringer ausgeprägt sind, und damit  $C_{3v}$ -Symmetrie des effektiven KF angenommen werden darf.

Mit den exzellent kristallisierenden Esteraddukten des Grundkörpers  $Cp_3La$  stehen uns Wirtsgitter zur Verfügung, die in nahezu idealer Weise das Studium der KF-Aufspaltungseffekte von  $Ln^{3+}$ -Ionen in metallorganischer Umgebung gestatten. Durch unterschiedlich starke Dotierung mit  $Ln^{3+}$ -Ionen können die  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Spektren aufgenommen, und so erheblich detailliertere Einblicke in die KF-Aufspaltungsmuster erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte Bereiche des Absorptionsspektrums von optisch verdünntem  $Cp_3Pr \cdot EBE$  studiert, dessen KF-Aufspaltungsmuster bereits zuvor in groben Zügen verstanden wurde [13]. Es ist das Ziel zukünftiger Arbeiten,  $Cp_3La \cdot Ester$ -Wirtsgitter mit  $Ln^{3+}$ -Ionen der zweiten Halbserie zu dotieren, über deren Elektronenstrukturen noch keinerlei Vorstellungen bestehen.

### Dank

H.-D.A. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sachmitteln.

### Literatur

- 1 H. Schulz, H. Reddmann und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 G. Wilkinson und J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 6210.
- 3 H. Schumann und W. Genthe, in K. A. Gschneidner Jr. und L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, 1984, S. 445.
- 4 F. Mares, K. O. Hodgson und A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) C68.
- 5 K. O. Hodgson, A. Streitwieser und N. M. Edelstein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 N. M. Edelstein, *Privatmitteilung*, 1991.
- 7 W. T. Carnall, in T. J. Marks und R. D. Fischer (Hrsg.), *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel, Dordrecht, 1979, S. 281.
- 8 R. Pappalardo, *Helv. Phys. Acta*, 38 (1965) 179.
- 9 H. Schmieder, E. Dornberger und B. Kanellakopulos, *Appl. Spectrosc.*, 24 (1970) 499.
- 10 N. M. Edelstein, in T. J. Marks und I. L. Fragalà (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht, 1985, S. 229.
- 11 H.-D. Amberger und W. Jahn, *Spectrochim. Acta, Part A*, 40 (1984) 1025.
- 12 H.-D. Amberger, W. Jahn und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A*, 41 (1985) 465.
- 13 H.-D. Amberger und H. Schulz, *Spectrochim. Acta, Part A*, 47 (1991) 233.
- 14 H. Schulz, H. Schultze, H. Reddmann, M. Link und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 139.
- 15 W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, VEB-Verlag Technik, Berlin, 1963.
- 16 H. Schultze, K. Yünlü, H. Schulz, C. Hagen und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 J. Michl und E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH Publishers, Inc., New York, 1986, S. 129.
- 18 M. A. Hitchman, *Transition Met. Chem.*, 9 (1985) 1.
- 19 G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- 20 G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Structure Determination*, Cambridge, 1975.
- 21 J. L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, NBS Monograph 19.
- 22 H.-D. Amberger und H. Schultze, *Spectrochim. Acta, Part A*, 43 (1987) 1301.
- 23 J. Rebizant, M. R. Spirlet, C. Apostolidis und B. Kanellakopulos, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46 (1990) 2076.
- 24 M. Adam, H. Schultze und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 429 (1992) C1.