

Preliminary communication

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente XXXVIII [☆]

Halbsandwich-Komplexe der Stöchiometrien (COT) Ln(HBpz₃) und (COT) Ln[HB(3,5-Me₂pz)₃]-ideale Systeme für die experimentelle Bestimmung der Kristallfeld-Aufspaltungseffekte des Cyclooctatetraenyl-Liganden

Hanns-Dieter Amberger ^a, Frank T. Edelmann ^b

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Deutschland

^b Chemisches Institut, Otto-von-Guericke Universität, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Deutschland

Received 4 October 1995

Abstract

Because of the nearly negligible crystal field (CF) strength of [HBpz₃]⁻ (pz = pyrazol-1-yl) and [HB(3, 5-Me₂pz)₃]⁻ ligands, respectively, the recently described (COT) Ln(HBpz₃) and (COT) Ln[HB(3, 5-Me₂pz)₃] complexes (COT = η⁸-cyclooctatetraenyl) may be looked upon as simple [Ln(COT)]⁺ moieties from the aspect of CF theory. The CF splitting pattern of [Pr(COT)]⁺ could be derived on the basis of optical spectra and simulated by fitting the free parameters of an empirical Hamiltonian. The Slater and spin orbit coupling parameters are discussed in terms of covalency. The CF parameters obtained were inserted in the energy matrix of the spin-free f¹ case and the calculated orbital energies are compared with the predictions of previous MO calculations for [Ce(COT)₂]⁻, Ce(COT)₂ and U(COT)₂.

Keywords: Praseodymium; Cyclooctatetraenyl; Optical spectra; Ligand field theory; MO calculations

1. Einführung

Die von Fischer aufgrund der Ergebnisse von Molekülorbital(MO)-Rechnungen postulierte Existenz von Bis(η⁸-cyclooctatetraenyl)uran(IV) [“Uranocen”; U(COT)₂] [1] veranlaßte Mitte der sechziger Jahre diverse Arbeitskreise zu Syntheseversuchen von COT-Verbindungen der f-Elemente. In der Tat gelang 1968 die Erstdarstellung von U(COT)₂ [2], 1970 die von K[Ln(COT)₂] (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Tb) [3] und 1976 die von Ce(COT)₂ [4]. Seitdem waren die f-Element-Metallocene Gegenstand zahlreicher physikalisch-chemischer Untersuchungen mit dem Ziel, die Elektro-

nenstrukturen dieser Verbindungsklassen aufzuklären [5–10].

Wegen der Existenz eines Inversionszentrums und des damit verbundenen strengen Laporte-Verbotessowie energetisch niedrig liegender Charge-transfer-Übergänge waren den optischen und magnetooptischen Untersuchungen im Bereich der f-f-Übergänge nur ein sehr begrenzter Erfolg beschieden [5–10]. Die verwertbaren Experimente für die Ableitung der zugrundeliegenden Kristallfeld (KF)-Aufspaltungsmuster erstreckten sich lediglich auf Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität und der isotropen NMR-Verschiebungen ausgewählter Kerne mit geringen Kontaktanteilen sowie auf maximal zwei elektronische Raman-Übergänge bei U(COT)₂ [7,10–12].

Flankierend wurden zahlreiche Modellrechnungen unterschiedlicher Schwierigkeitsgrade durchgeführt [9

[☆] XXXVII. Mitteilung siehe Lit. [23]. Herrn Prof. Dr. R.D. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet.

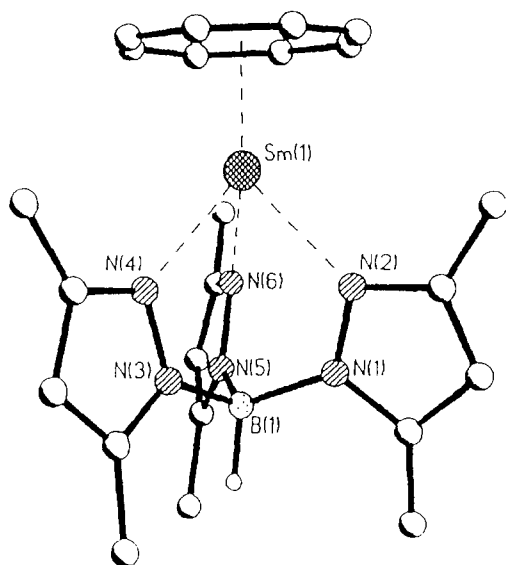


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{COT})\text{Sm}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ [15].

10,13,14], die jedoch zu stark differierenden Ergebnissen führten (vgl. Abb. 1).

Die kürzlich beschriebenen $(\text{COT})\text{Ln} \cdot \text{L}$ -Komplexe ($\text{Ln} = \text{Ce-Sm}$; $\text{L} = \text{Hydrotris(pyrazol-1-yl)borato} [\text{HBpz}_3]^-$, $\text{Hydrotris}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl)borato} [\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3]^-$) weisen kein Inversionszentrum auf [15], weshalb sich ihre KF-Aufspaltungsmuster in den optischen und magneto-optischen Spektren direkt widerspiegeln. Gemäß früheren Untersuchungen besitzt der $[\text{HBpz}_3]^-$ - und damit auch der $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3]^-$ -Ligand eine nahezu vernachlässigbare Ligandenfeldstärke [16]. Vom KF-theoretischen Standpunkt können die oben genannten Komplexe deshalb als weitgehend ungestörte $[\text{Ln}(\text{COT})]^+$ -Einheiten betrachtet werden, so daß nunmehr die einzigartige Chance besteht, die vom COT-Liganden verursachten KF-Effekte experimentell zu erfassen.

In der vorliegenden ersten Untersuchung geben wir dem zitronengelben $4f^2$ -System $(\text{COT})\text{Pr}[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3]$ (1) den Vorzug, da hier die interessierenden f-f-Übergänge nicht durch intensive Charge-transfer-Banden verdeckt werden und diese Verbindung zudem gut fluoresziert, weshalb das zugrundeliegende KF-Aufspaltungsmuster durch Kombination absorptions- und lumineszenzspektroskopischer Befunde weitgehend lückenlos aufgestellt werden kann.

2. Experimentelles

Gepulvertes **1** wurde in Befolgung der in Lit. [15] angegebenen Arbeitsvorschrift hergestellt. Tieftemperatur-Absorptionsmessungen zeigten jedoch, daß **1**—je nach Syntheseversuch—mit ca. 5%–30% THF-Addukt verunreinigt war. Durch extrem langsames Abkühlen einer nahezu gesättigten Lösung des Rohproduktes von

1 in einer Mischung von Methylcyclohexan und Toluol im Verhältnis 2:1 resultierten zitronengelbe Kristalle (mit typischen Volumina von 1–3 mm³) deren Absorptionsspektren die für das THF-Addukt charakteristischen Banden nicht mehr erkennen ließen.

3. Ergebnisse

Über Einzelheiten der optischen, magneto-optischen und magnetochemischen Messungen, deren Auswertung, die Ableitung des entsprechenden KF-Aufspaltungsmusters sowie dessen rechnerische Simulation unter Berücksichtigung der trigonalen Störung wird an anderer Stelle berichtet [17]. Hier soll zunächst die allgemeine Verfahrensweise kurz skizziert, dann die durch Anpassung des experimentell ermittelten KF-Aufspaltungsmusters erhaltenen Parameter hinsichtlich Bindungsfragen näher diskutiert und schließlich die erzielten experimentellen Ergebnisse mit den Voraussagen früherer Modellrechnungen verglichen werden.

Im Rahmen des sogenannten phänomenologischen oder parametrischen Ansatzes werden die offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{KF}}$ dem auf experimenteller Basis abgeleiteten KF-Aufspaltungsmuster der betreffenden Verbindung im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt [18]. Der Hamilton-Operator des freien Ions \hat{H}_0 umfaßt bei Mehrelektronensystemen neben diversen kleineren Wechselwirkungen vor allem die interelekttronische Abstoßung und die Spin-Bahn-Kopplung, die zu den Slater-Parametern F^2 , F^4 und F^6 bzw. zu dem Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ führen [18]. Das bei $[\text{Pr}(\text{COT})]^+$ näherungsweise vorliegende KF der Symmetrie C_{8v} gibt im Hamilton-Operator des KF (\hat{H}_{KF}) lediglich zu den Parametern B_0^2 , B_0^4 und B_0^6 Anlaß [6,9].

Gemäß den experimentellen Befunden spalten bei **1** die (bei Annahme strenger C_{8v} -Symmetrie) zweifach entarteten KF-Zustände unter dem Einfluß des trigonalen Störfeldes des $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3]^-$ -Liganden in zwei Komponenten mit maximalen Energieseparationen von 43 cm⁻¹ auf. Unter Vernachlässigung dieser Aufspaltungen konnte durch Schwerpunktbildung der beobachteten Bandenlagen in den Absorptions- und Lumineszenzspektren das KF-Aufspaltungsmuster des fiktiven Halbsandwich-Komplexes $[\text{Pr}(\text{COT})_2]^+$ aufgestellt werden.

Durch Anpassung der offenen Parameter des oben erwähnten empirischen Hamilton-Operators gelang es, das so erhaltene KF-Aufspaltungsmuster mit einer r.m.s.-Abweichung von 31 cm⁻¹ bei 33 Zuordnungen rechnerisch zu reproduzieren. Die für Bindungsfragen und die Diskussion spektrochemischer Effekte relevanten Parameter F^2 , ζ , B_0^2 , B_0^4 und B_0^6 nahmen dabei die Werte 66238, 748, -21, -3732 und 254 cm⁻¹ an.

Tabelle 1

Vergleich der Ligandenfeldstärken einiger repräsentativer Pr^{III}- bzw. U^{IV}-Verbindungen. (Alle Werte in cm⁻¹)

Verbindung	$N_v/\sqrt{4\pi}$	Literatur
[Pr(COT)] ⁺	1246 ^a	diese Arbeit
[Pr(COT) ₂] ⁻	2492 ^a	diese Arbeit
[Ce(COT) ₂] ⁻	503 ^b	[20]
Ce(COT) ₂	5739 ^b	[21]
U(COT) ₂	3928 ^{b,c}	[10]
U(COT) ₂	9700 ^{b,c}	[13]
U(COT) ₂	9238 ^b	[21]
U(COT) ₂	1711 ^b	[20]
U(COT) ₂	3234 ^b	[6]
Cp ₃ Pr·NCCH ₃	1003 ^a	[22]
Cp ₃ La(NCCH ₃) ₂ :Pr	1086 ^a	[23]
Cp ₃ UCl	2325 ^a	[24]
[Cp ₃ U(NCBH ₃) ₂] ⁻	2834 ^a	[25]
Cs ₂ NaPrCl ₆	865 ^a	[26]
Cs ₂ UCl ₆	2445 ^a	[27]

^a Auf experimenteller Grundlage abgeleitet.

^b Auf der Basis von Modellrechnungen abgeleitet.

^c S. Text.

4. Diskussion

Der Parameter $N_v/\sqrt{4\pi} = \sqrt{[\sum_{k,q} (B_q^k)^2]/(2k+1)}$ wird üblicherweise als ein Maß für die Größe der Ligandenfeldstärke betrachtet [19]. Nach Einsetzung der hier gefundenen Parameter B_0^2 , B_0^4 und B_0^6 in obige Beziehung erhält man $N_v/\sqrt{4\pi} = 1246 \text{ cm}^{-1}$ für den Halbsandwich [Pr(COT)]⁺ und damit in erster Näherung 2492 cm^{-1} für den Vollsandwich [Pr(COT)₂]⁻. In der Tabelle 1 wird dieser auf experimenteller Grundlage erhaltene Wert mit den auf Modellrechnungen basierenden Ergebnissen für [Ce(COT)₂]⁻, Ce(COT)₂³ bzw. U(COT)₂ verglichen (vide infra). Zu Vergleichszwecken sind dort auch die "experimentellen" $N_v/\sqrt{4\pi}$ -Werte einiger repräsentativer Pr^{III}- und U^{IV}-Verbindungen angegeben.

Offenbar ist der auf Experimenten beruhende Wert von [Pr(COT)₂]⁻ nahezu um den Faktor fünf größer als der berechnete von [Ce(COT)₂]⁻ [20] und bewegt sich teilweise im selben Rahmen wie der für U(COT)₂ erwartete und bei anderen U^{IV}-Verbindungen gefundene Betrag.

Um die Ligandenfeldstärke des COT- und des η⁵-Cyclopentadienyl (Cp)-Liganden bei festgehaltenem Zentralion vergleichen zu können, wären die KF-Parameter des monomeren basenfreien Cp₃Pr (Cp' = 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl) [28] erforderlich. Da diese derzeit nicht in ausreichend verlässlicher Form verfügbar sind [29], wird hier auf die gesicherten KF-Parameter der Mono- und Bisacetonitriladdukte des Grundkörpers Cp₃Pr zurückgegriffen [22,23] (vgl.

³ Gemäß neuesten Modellrechnungen soll hier eine f¹-Konfiguration vorliegen [14].

Tabelle 1). Vernachlässigt man den Einfluß der Neutralbasen, dann ist die von den f-Funktionen des Pr-Zentralions "wahrgenommene", Ligandenfeldstärke eines COT-Ringes um den Faktor 3.5 stärker als die eines Cp-Ringes. Auf ein einziges C-Atom bezogen, ist die Ligandenfeldstärke beim COT-Ring immerhin noch mehr als doppelt so groß wie beim Cp-Liganden.

Die naheliegende Annahme, daß die erhöhte Ligandenfeldstärke des COT-Ringes durch einen deutlich größeren Grad an Kovalenz hervorgerufen wird, muß jedoch verworfen werden, da die nephelauxetischen Parameter $\beta = F_{(\text{Komplex})}^2/F_{(\text{freies Ion})}^2$, bzw. die relativistischen nephelauxetischen Parameter $\beta' = \zeta_{(\text{Komplex})}/\zeta_{(\text{freies Ion})}$, die als ein Maß für die Kovalenz einer Verbindung betrachtet werden [30], bei [Pr(COT)]⁺ ($\beta = 0.922$, $\beta' = 0.977$), Cp₃PrNCCH₃ ($\beta = 0.919$, $\beta' = 0.970$) [22] und Cp₃La(NCCH₃)₂:Pr ($\beta = 0.927$, $\beta' = 0.977$) [23] vergleichbar sind. Vielmehr dürfte der bei [Ln(COT)]⁺ deutlich verringerte Ln-C-Abstand (259.5 pm bei (COT)Sm(HBpz₃) [31], 276.3 pm bei triklinem Cp₃Sm·NCCH₃ [32]) und die dabei exponentiell zunehmenden elektrostatischen Kräfte hierfür verantwortlich sein.

Die Einsetzung der mit dem Faktor zwei multiplizierten KF-Parameter von [Pr(COT)]⁺ in die Energiematrix des spinfreien f¹-Problems (das einem KF der Symmetrie D_{8h} ausgesetzt ist) [9] und deren anschließende Diagonalisierung führt zu den Energien der resultierenden f-Orbitale der Symmetrien a_{2u}, e_{1u}, e_{2u} und e_{3u} von [Pr(COT)₂]⁻. In Abb. 2 wird das so erhaltene, für [Pr(COT)₂]⁻ repräsentative Orbitalenergiendiagramm mit ausgewählten berechneten MO-Schemata von [Ce(COT)₂]⁻ [20], Ce(COT)₂ [21] und U(COT)₂ [6,10,20] verglichen.

In all diesen Schemata hat das überwiegend f-Charakter besitzende antibindende Orbital e_{2u} (entsprechend den f-Funktionen f_{xyz} und f_{z(x²-y²)}) die höchste Energie. Somit wird Streitwiesers Vision einer besonders starken Wechselwirkung zwischen den Ringorbitalen der Rasse e_{2u} und dem f_{xyz}- bzw. f_{z(x²-y²)}-Orbital [33] sowohl durch das Experiment als auch durch sämtliche Modellrechnungen bestätigt.}

Es fällt auf, daß lediglich die jüngeren Modellrechnungen von Chang und Pitzer [10] sowie von Boerrigter et al. [13] für U(COT)₂ zu der gleichen energetischen Sequenz der f-Orbitale führen wie das Experiment für [Pr(COT)]⁺ und somit auch für [Pr(COT)₂]⁻. Es war naheliegend, auf der Grundlage der von Chang und Pitzer [10] bzw. Boerrigter et al. [13]⁴ berechneten MO-Schemata von U(COT)₂ die KF-Parameter abzuschätzen und mit denen von [Pr(COT)₂]⁻ zu verglei-

⁴ Das MO-Schema von Lit. [13] wurde in Abb. 2 nicht aufgenommen, da es den Rahmen der Graphik sprengen und somit zu einer unübersichtlichen Darstellung führen würde.

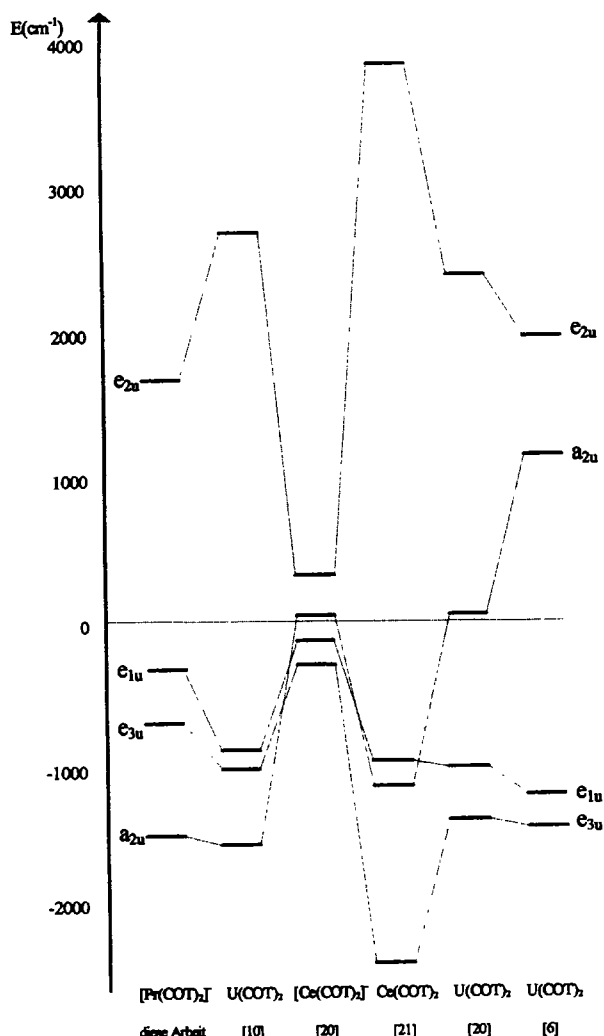


Abb. 2. Vergleich des auf experimenteller Basis abgeleiteten Orbitalenergieschemas des fiktiven Komplexes $[\text{Pr}(\text{COT})_2]^+$ mit den berechneten MO-Schemata von $[\text{Ce}(\text{COT})_2]^+$, $\text{Ce}(\text{COT})_2$ und $\text{U}(\text{COT})_2$ im f-Energiebereich.

chen. Nach Gleichsetzung der berechneten Energien der f-ähnlichen Orbitale (f^{-1} IVO-Rechnung der Tabelle 2, Lit. [10]; bzw. Abb. 2, Lit. [13] entnommen⁵ mit den parameterbehafteten Orbitalenergien eines spinfreien f-Elektrons in einem KF von D_{8h} -Symmetrie [9] erhält man die in Tabelle 2 angegebenen KF-Parameter von $\text{U}(\text{COT})_2$.

Offenbar ist in beiden Fällen—ähnlich wie bei $[\text{Pr}(\text{COT})]^+$ und damit auch bei $[\text{Pr}(\text{COT})_2]^+$ —der mit negativem Vorzeichen versehene Parameter B_0^4 dominant, jedoch ist der Betrag von B_0^4 bei Boerrigter et al. um den Faktor 2.4 größer als bei Chang und Pitzer. Angesichts des Befundes, daß die Ligandenfeldstärke beim Gang von einer Pr^{III} - zu einer vergleichbaren

⁵ Die entsprechenden numerischen Werte sind nach Auskunft der Autoren nicht mehr verfügbar.

Tabelle 2

Vergleich postulierter und angepaßter KF-Parameter. (Alle Werte in cm^{-1})

	B_0^2	B_0^4	B_0^6	$N_v/\sqrt{4\pi}$	
$\text{U}(\text{COT})_2$	-220	-11779	+2905	3928	Chang/Pitzer ^a
$\text{U}(\text{COT})_2$	+223	-28440	+7465	9700	Boerrigter et al.
$[\text{Pr}(\text{COT})_2]^-$	-42	-7464	+508	2492	diese Arbeit

^a S. Text.

U^{IV} -Verbindung häufig um den Faktor drei vergrößerte Werte annimmt (vgl. Tabelle 1) und bei $[\text{Pr}(\text{COT})_2]^-$ ein $N_v/\sqrt{4\pi}$ -Wert von 2492 cm^{-1} gefolgert wurde, dürften realistische $N_v/\sqrt{4\pi}$ -Werte für $\text{U}(\text{COT})_2$ in der Gegend von 7500 cm^{-1} liegen, und sich die zugrundeliegenden KF-Parameter damit in der Mitte der in Tabelle 2 angegebenen Wertepaare bewegen.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG, Ludwigshafen gefördert. Frau Dr. U. Kilimann und Herrn Dipl.-Chem. P. Poremba danken wir für die Synthesen der Proben, Herrn Dipl.-Chem. S. Jank für die Aufnahme der Spektren und Herrn Dr. H. Reddmann für quantenchemische Simulationen.

Literatur

- [1] R.D. Fischer, *Theor. Chim. Acta*, 1 (1963) 418.
- [2] A. Streitwieser, Jr. und U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7364.
- [3] F. Mares, K.O. Hodgson und A. Streitwieser, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) C68.
- [4] A. Greco, S. Cesca und G. Bertolini, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 321.
- [5] D.G. Karraker, J.A. Stone, E.R. Jones, Jr. und N. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4841.
- [6] R.G. Hayes und N. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8688.
- [7] K.O. Hodgson, F. Mares, D.F. Starks und A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8650.
- [8] R.L. Mowery, *Diss. Abstr. Int.*, 37 (1977) 5112B.
- [9] N.M. Edelstein, in T.J. Marks und R.D. Fischer (Hrsg.), *Organometallics of the f-Elements*, Reidel, Dordrecht, 1979.
- [10] A.H. Chang und R.M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2500, und dort angegebene Literaturzitate.
- [11] W.D. Luke und A. Streitwieser, Jr., in N.M. Edelstein (Hrsg.), *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, ACS Symposium Series 131, Washington DC, 1980.
- [12] W. Jahn, K. Yünlü, W. Oroschin, H.-D. Amberger und R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, 95 (1984) 85.
- [13] P.M. Boerrigter, E.J. Baerends und J.B. Snijders, *Chem. Phys.*, 122 (1988) 357.
- [14] M. Dolg, P. Fulde, N. Stoll, H. Preuss, A. Chang und R.M. Pitzer, *Chem. Phys.*, 195 (1995) 71, und dort angegebene Literaturzitate.

- [15] U. Kilimann und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **444** (1993) C15.
- [16] M.V.R. Stainer und J. Takats, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 4050.
- [17] H.-D. Amberger, H. Reddmann, S. Jank und F.T. Edelmann, in Vorbereitung.
- [18] W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak und J.B. Mann, in S.P. Sinha (Hrsg.), *Systematics and Properties of the Lanthanides*, Reidel, Dordrecht, 1982.
- [19] F. Auzel und O.L. Malta, *J. Phys. (Paris)*, **105** (1983) 201.
- [20] K.D. Warren, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 3095.
- [21] N. Rösch und A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 7273.
- [22] C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Klenze, H. Reddmann, H. Schulz und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, **426** (1992) 307.
- [23] H.-D. Amberger, H. Reddmann und S. Jank, zur Veröffentlichung eingereicht bei *Spectrochim. Acta, Teil A*.
- [24] H.-D. Amberger, H. Reddmann und N.M. Edelstein, *Inorg. Chim. Acta*, **141** (1988) 313.
- [25] H.-D. Amberger, H. Reddmann, G. Shalimoff und N.M. Edelstein, *Inorg. Chim. Acta*, **139** (1987) 335.
- [26] F.S. Richardson, M.F. Reid, J.J. Dollara und R.D. Smith, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 3813.
- [27] R.A. Satten, C.L. Schreiber und E.Y. Wong, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 162.
- [28] S.D. Stults, R.A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, **9** (1990) 115.
- [29] M. Sievers, H. Reddmann, H.-D. Amberger und R.D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [30] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984 S. 738.
- [31] U. Kilimann, *Dissertation*, Göttingen, 1994.
- [32] M. Adam, H. Schultze und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **429** (1992) C1.
- [33] A. Streitwieser Jr., U. Müller-Westerhoff, G. Sonnichsen, F. Mares, D.G. Morrell, K.O. Hodgson und C.A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1972) 8644.