

Preliminary Communication

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente
XLIII
Züchtung größerer Tris(bis(trimethylsilyl)methyl)lanthanid-Einkristalle
für optische und magnetochemische Untersuchungen

Clemens Guttenberger, Hanns-Dieter Amberger *

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

Eingegangen 10 März 1997

Abstract

By lowering the temperature of nearly saturated solutions of tris(bis(trimethylsilyl)methyl)lanthanide(III) ($\text{Ln}(\text{btmsm})_3$; $\text{Ln} = \text{Pr}$ (**1a**), Nd (**1b**), Sm (**1c**)) in *n*-pentane, isopentane or methylcyclohexane from -5 to -40°C within three days big transparent single crystals were grown. The σ and π absorption spectra of oriented single crystals were recorded at approximately 150 K and those of coarse-crystalline material at 5 K. A comparison of selected transitions in the absorption and MCD spectra of $\text{Ln}(\text{btmsm})_3$ with those of tris(bis(trimethylsilyl)amido)lanthanide(III), tris((tri-*t*-butyl)methanolato)lanthanide(III) and tris(2,6-di-*t*-butylphenolato)lanthanide(III) shows that the truncated crystal field splitting patterns of all these compounds are similar. As compared with the above-mentioned ligands, the btmsm group produces the weakest spectrochemical but very strong nephelauxetic effects. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Lanthanides; Bis(trimethylsilyl)methyl ligand; Linear dichroism spectra; Magnetic circular dichroism spectra

1. Einführung

Während die optischen Spektren diverser metallorganischer π -Komplexe der Lanthaniden mit η^5 -Cyclopentadienyl(Cp)- [1–3] und neuerdings auch mit η^8 -Cyclooctatetraenyl(COT)-Liganden kristallfeld (KF)-theoretisch analysiert worden sind [4–6], ist bislang noch nicht über Ergebnisse entsprechender Aktivitäten im Falle von Lanthanidorganyleen mit σ -gebundenen Liganden berichtet worden.

Der wohl bekannteste Vertreter für homoleptische Neutralkomplexe vom σ -Typ ist Tris(bis(trimethylsilyl)methyl)lanthanid(III) ($\text{Ln}(\text{btmsm})_3$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ [7,8]) [9]. Betrachtet man nur die unmittelbar koordinierenden C-Atome der btmsm-Liganden, dann liegt hier ein effektives KF der Symmetrie C_{3v} vor [7].

Falls eine KF-theoretisch zu analysierende axialsymmetrische Verbindungsklasse nur als lösliches polykristallines Material vorliegt, sind bekanntlich nur die magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) Spektren

gelöster geradzahligter f^n -Systeme für Interpretationszwecke geeignet [10]. Im Falle ungeradzahligere Systeme sind die MCD-Spektren von Lösungen wenig aufschlußreich, so daß hier auf die linearen Dichroismus (LD)- oder MCD-Spektren orientierter Einkristalle zurückgegriffen werden muß [10]. Da der Zirkulardichroismus der $\text{Ln}(\text{btmsm})_3$ -Einkristalle erheblich größer als der MCD ist (bei der uns maximal zur Verfügung stehenden Magnetfeldstärke von 1.35 T), verbleibt nur die erstere Methode.

Die $\text{Ln}(\text{btmsm})_3$ -Komplexe kristallisieren in der Raumgruppe $P31c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, deren dreizählige molekulare Hauptdrehachsen einheitlich ausgerichtet sind [7], so daß die beobachtbaren makroskopischen Kristalleigenschaften die molekularen mikroskopischen Eigenschaften widerspiegeln. Da die C_3 -Achsen zudem parallel zur kristallographischen *c*-Achse der nadelförmigen Kristalle angeordnet sind [7], lassen sie sich unschwer zu äußeren homogenen Feldern oder Vektorfeldern orientieren.

Vergleichbare Molekülstrukturen wie die hier interessierenden Ln-Methanide haben die Tris(bis(trimethylsilyl)amido)lanthanid(III)- ($\text{Ln}(\text{btmsa})_3$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$,

* Corresponding author.

Dy, Er [11]), Tris((2,6-di-*t*-butyl)phenolato)lanthanid-(III) – (Ln(Odbp)₃; Ln = Pr, Sm, Y [12–14]), sowie mutmaßlich auch die Tris((tri-*t*-butyl)methanolato)lanthanid-(III) (Ln(tritox)₃)-Komplexe [15,16], deren Elektronenstrukturen teilweise bereits aufgeklärt werden konnten [17–20].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll durch Vergleich der MCD-Spektren ausgewählter Übergänge der gelösten 4f²-Systeme Pr(btmsm)₃ (**1a**), Pr(btmsa)₃ (**2a**), Pr(Odbp)₃ (**3a**), Pr(tritox)₃ (**4a**) und der LD-Spektren von Nd(btmsm)₃-(**1b**), Nd(btmsa)₃-Einkristallen (**2b**), bzw. der Absorptionsspektren von grobkristallinem Nd(Odbp)₃ (**3b**) und Nd(tritox)₃ (**4b**) sowie der LD-Spektren von Sm(btmsm)₃-(**1c**) und Sm(btmsa)₃-Einkristallen (**2c**), bzw. der Absorptionsspektren von Sm(Odbp)₃- (**3c**) und Sm(tritox)₃-Pillen (**4c**) geklärt werden, ob neben den geometrischen auch die Elektronenstrukturen von **1a–4a**, **1b–4b** und **1c–4c** eine größere Ähnlichkeit aufweisen.

Sollte dies der Fall sein, dann besteht neben der klassischen (in der Praxis jedoch nur äußerst schwierig durchzuführenden) Methode des Tieftemperatur-LD (vide infra) zusätzlich die Möglichkeit, die KF-Aufspaltungsmuster der Ln-Methanide auf der Grundlage unschwer aufzunehmender Tieftemperatur-Absorptionsspektren grobkristalliner Materials sowie der Annahme analoger (teilweise bekannter [17–20]) Sequenzen der KF-Zustände wie bei den Ln(btmsa)₃-, Ln(Odbp)₃- und Ln(tritox)₃-Komplexen abzuleiten.

2. Experimentelles

1a, **1b** und **1c** wurden in Anlehnung an die in Lit. [7,8] geschilderte Methode durch Umsetzung von (gemäß Lit. [21] hergestelltem) Li(btmsm) mit **3a**, **3b** bzw. **3c** synthetisiert. Als Lösungsmittel wurde teilweise anstelle von *n*-Pentan das glasartig erstarrende Isopentan oder Methylcyclohexan verwendet. Um für optische Polarisationsmessungen ausreichend große Einkristalle (erforderlich sind freie Mindestquerschnitte von ca. 3 mm²) zu züchten, wurden in Schlenkrohren bei –5°C nahezu gesättigte Lösungen von **1a–1c** in *n*-Pentan, Isopentan oder Methylcyclohexan hergestellt, die Schlenkrohre in einen programmierbaren Kryostat (vom Typ Huber HS 41) gehängt, dessen Temperatur innerhalb von drei Tagen linear von –5 auf –40°C geregelt wurde. Nach drei Tagen waren transparente Einkristalle der typischen Größe 8 × 2 × 2 mm ausgefallen.

Die Ausgangsverbindungen **3a–3c** für die Darstellung von **1a–1c** wurden gemäß Lit. [22–24], und die zu Vergleichszwecken herangezogenen Ln(btmsa)₃-Einkristalle **2a–2c** bzw. grobkristallines **4a–4c** in Anlehnung an Lit. [25] bzw. [15,26] synthetisiert.

Anfängliche Versuche, in einem Handschuhkasten (O₂-Konzentration < 1.5 ppm) die am Boden eines

Schlenkrohres abgesetzten Einkristalle von **1a–1c** dem Schlenkrohr zu entnehmen und in einer Glasampulle zu versiegeln, führten jeweils zu einer Trübung der zuvor klaren Kristalloberflächen, so daß die Aufnahme der LD-Spektren sehr erschwert wurde. Dagegen bereitete die Präparation der Einkristalle von **2a–2c** sowie von grobkristallinem **3a–3c** bzw. **4a–4c** keinerlei Schwierigkeiten. Erst bei der Anzeige einer O₂-Konzentration < 0.1 ppm konnte die Trübung der Kristalloberfläche von **1a–1c** vermieden werden.

Die hier diskutierten Tieftemperatur-Absorptionsspektren wurden anhand grobkristalliner (mit den glasartig erstarrenden Lösungsmitteln Isopentan oder Methylcyclohexan benetzter) Kristallbreie zwischen Quarzplatten sowie anhand von Einkristallen in verklebten Glasampullen (N₂-Atmosphäre) aufgenommen. Als Kühlmittel der benutzten Bad- bzw. Transferkryostate (Helitran LT-3-110 von Air Products) wurden sowohl fl. N₂ als auch fl. He verwendet. Während bei der Kombination Kristallbrei/Badkryostat nach einer Wartezeit von 15 min annähernd die Siedetemperatur des jeweils verwendeten Kühlmittels erreicht wurde, erzielten wir bei der Kombination Ampulle/Transferkryostat weniger befriedigende Ergebnisse: Bei Gebrauch von fl. He bzw. fl. N₂ wurden lediglich Minimaltemperaturen von ca. 60 bzw. ca. 110 K erreicht.

Über zusätzliche Einzelheiten der physikalischen Messungen wurde bereits anderweitig berichtet [18].

3. Ergebnisse

Die Abschätzung der von einem Liganden L einer homoleptischen LnL_x-Verbindung bewirkten spektrochemischen und nephelauxetischen Effekte wird am einfachsten anhand der jeweiligen Eu^{III}-Verbindung vorgenommen [10]. Wegen der mutmaßlichen starken Färbung von Eu(btmsm)₃ (Eu(tritox)₃ ist noch gelb gefärbt und größere Eu(btmsa)₃-Einkristalle haben bereits eine dunkelbraunrote Farbe [17]) erwarten wir jedoch keinerlei Signale von f-f-Natur in den Absorptions-, Lumineszenz- und MCD-Spektren dieses Komplexes, so daß wir auf die entsprechenden Pr^{III}-, Nd^{III}- sowie Sm^{III}-Verbindungen ausweichen.

Der bei quasi trigonal-ebenen Komplexen dominante quadratische KF-Parameter B_0^2 [10,17–20] ist bei den ungeradzahligem fⁿ-Systemen Nd³⁺ und Sm³⁺ (im Rahmen eines Störansatzes 1. Ordnung) den KF-Aufspaltungen der Multipletts mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl $J = 3/2$ proportional (⁴F_{3/2}, ⁴S_{3/2}, ²D(1)_{3/2}, ²P_{3/2}, ⁴D_{3/2}, bei Nd^{III}-, ⁶F_{3/2}, ⁴F_{3/2} bei Sm^{III}-Verbindungen). Gleiches gilt prinzipiell für das Multiplett ³P₁ des 4f²-Systems Pr³⁺. Allerdings liegt gemäß Suszeptibilitätsmessungen bei **2a** [27] und **4a** [17] und damit mutmaßlich auch bei **1a** und **3a** (vide infra) jeweils ein KF-Grundzustand der Symmetrie A₁ vor, so daß der Übergang vom KF-Grundzustand zu der

Komponente A_2 (3P_1) verboten ist [28], und folglich die KF-Aufspaltung von 3P_1 experimentell nicht erfaßt werden kann.

Nephelauxetische Effekte von Ln-Verbindungen, die noch nicht KF-theoretisch analysiert worden und deren Parameter des zugehörigen gasförmigen Ln^{3+} -Ions nicht bekannt sind, werden üblicherweise anhand sog. empirischer nephelauxetischer Reihen für die individuellen Ln-Ionen diskutiert [29]. Diese Reihen werden üblicherweise dadurch gebildet, daß —bei festgelegtem Ln-Zentralion— für eine größere Anzahl unterschiedlicher Verbindungen der energetische Schwerpunkt der Ausgangsmannigfaltigkeit von der experimentell festgestellten Energie eines nach Möglichkeit (durch KF-Aufspaltungseffekte) unaufgespaltenen Endmultipletts abgezogen wird, und die erhaltenen Werte nach ihrer Größe geordnet werden. Bei den hier interessierenden Pr^{3+} , Nd^{3+} - und Sm^{3+} - Ionen haben sich für derartige Reihen insbesondere die Endmultipletts 3P_0 , $^2P_{1/2}$ und $^4F_{3/2}$ als vorteilhaft erwiesen.

3.1. $Pr(btmsm)_3$

Die Absorptionsspektren von gelöstem oder grobkristallinem **1a–4a** sind sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen einander ähnlich. Dies ist zwar ein erster Hinweis, jedoch noch kein schlüssiger Beweis für das Vorliegen vergleichbarer Elektronenstrukturen. Dagegen können die beobachteten Vorzeichen der Faraday A-Terme im MCD-Spektrum des 'heißen' Überganges $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ von gelösten Pr^{III} -Verbindungen unmittelbar mit den Wellenfunktionen der Ausgangszustände korreliert und so deren energetische Sequenz bestimmt werden [27].

Bei Vorliegen von C_{3v} -Symmetrie des effektiven KF zerfällt die Grundmannigfaltigkeit 3H_4 in drei singuläre KF-Zustände (zwei von A_1 - und einer von A_2 -Symmetrie) sowie drei doppelt entartete E-Zustände [28], deren Wellenfunktion im Rahmen eines KF-Ansatzes 1. Ordnung durch die Linearkombinationen $\alpha|\pm 4\rangle \pm \beta|\pm 1\rangle + |\gamma \mp 2\rangle$ beschrieben werden, wobei jeweils α , β oder γ dominant sind [27,30]. Für den heißen Übergang $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ werden bei dominantem γ ein negativer und bei dominantem α oder β jeweils positive Faraday A-Terme erwartet [27,30].

Die sigmoide Kurve V von **1a–4a** entspricht in eindeutiger Weise einem positiven Faraday A-Term (vgl. Abb. 1 und 2), der gemäß den obigen Ausführungen entweder auf einen Ausgangszustand $|\pm 4\rangle$ oder $|\pm 1\rangle$ schließen läßt. Aufgrund weiterer experimenteller Befunde, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sowie den Ergebnissen von KF-Rechnungen [20,27] kann die letztere Alternative verworfen werden. Die Kurve III hat die Form eines negativen Faraday A-Terms und ist deshalb mit dem Ausgangszustand $|\pm 2\rangle$ zu korrelieren. Die Kurvenzüge I und II haben bei **1a–4a**

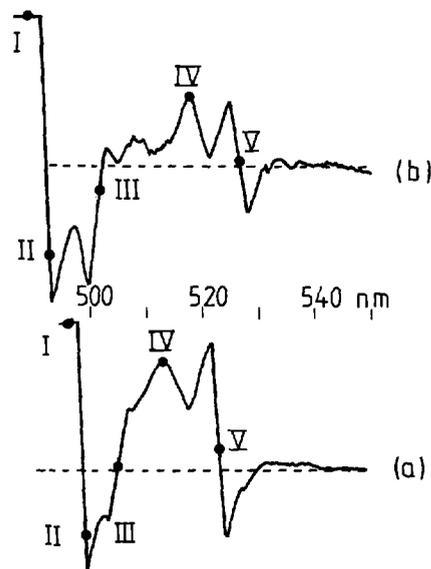


Fig. 1. Raumtemperatur-MCD-Spektrum von: (a) **1a**; (b) **3a**. Die Punkte entsprechen Maxima im Absorptionsspektrum.

das Aussehen eines positiven bzw. negativen Faraday B-Terms. Bei **2a** und **4a** wurde im Tieftemperaturbereich jeweils temperaturunabhängiger Paramagnetismus gefunden und im Sinne starker Zeeman-Wechselwirkungen zweiter Ordnung zwischen dem KF-Grundzustand $|0\rangle$ und dem energetisch niedrig gelegenen ersten angeregten Zustand $|\pm 1\rangle$ interpretiert [17,27]. Da die Kurvenzüge von I (positiver Faraday B-Term) und II (Superposition eines starken negativen Faraday B- und eines schwachen positiven Faraday A-Terms) in den MCD-Spektren von **1a–4a** vergleichbar sind, dürften auch bei **1a** KF-Grundzustand und erster angeregter Zustand durch $|0\rangle$ und $|\pm 1\rangle$ beschrieben werden. Die Glockenkurve IV, die in den MCD-Spektren von **1a–4a** auftritt, kann auf alleiniger MCD-spektroskopischer Basis nicht näher interpretiert werden. Aufgrund des Be-

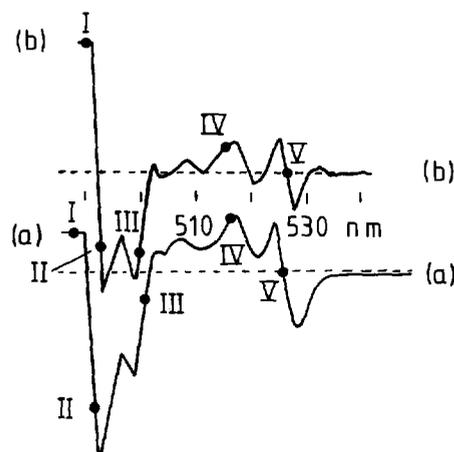


Fig. 2. Raumtemperatur-MCD-Spektrum von: (a) **4a**; (b) **2a**. Die Punkte entsprechen Maxima im Absorptionsspektrum.

fundes, daß die Ausgangszustände der Banden I, II, III und V von **1a-4a** jeweils die gleichen Wellenfunktionen besitzen, kann man davon ausgehen, daß dies auch für das Signal IV gilt. Die beobachteten Polarisationsseigenschaften des Absorptionsüberganges IV eines Einkristalls von **2a** (vgl. Abb. 1) sind nur mit einem Ausgangszustand von A_1 -Symmetrie vereinbar (der durch die Wellenfunktionen $1/\sqrt{2}|+3\rangle + 1/\sqrt{2}|-3\rangle$ beschrieben wird [27]). Wegen der offenbar vergleichbaren Elektronenstrukturen von **1a** und **2a** dürfte auch bei **1a** der Ausgangszustand des Übergangs IV von A_1 -Symmetrie sein. Die bei **1a-4a** beobachteten Bandenlagen der erlaubten 'heißen' Übergänge ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ geben zu den in Tabelle 1 angegebenen KF-Aufspaltungsmustern der Grundmannigfaltigkeit 3H_4 Anlaß. Offenbar sind die vom btmsm-Liganden bewirkten spektrochemischen Effekte geringer als die der btmsa-, Odbp- oder tritox-Liganden.

Der Übergang vom KF-Zustand $A_2({}^3H_4)$ zu $A_1({}^3P_0)$ ist sowohl absorptions- als auch MCD-spektroskopisch verboten [28,30]. Die Ergebnisse von KF-Rechnungen plazieren diesen KF-Zustand im Falle von **2a** und **4a** zwischen die KF-Zustände 2E und $2A_1$ [17,20,27]. Geht man davon aus, daß dies auch für **1a** gilt, dann kann man für die beiden denkbaren Grenzsituationen (A_2 fällt entweder mit 2E oder mit $2A_1$ zusammen) die energetischen Schwerpunkte von 3H_4 zu 380 bzw. 415 cm^{-1} berechnen. Zieht man diese Werte von der beobachteten KF-Energie von 3P_0 (20101 cm^{-1}) ab, dann erhält man für die beiden oben angenommenen Grenzsituationen Energieseparationen von 19721 bzw. 19686 cm^{-1} . Unseres Wissens sind das die niedrigsten Werte, und damit die höchsten Kovalenzgrade der f-Funktionen, die jemals bei einer Pr^{III} -Verbindung gefunden wurden.

3.2. $\text{Nd}(\text{btmsm})_3$

Prinzipiell sind bei Nd^{III} -Verbindungen die Multipletts ${}^4F_{3/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^2D(1)_{3/2}$, ${}^2P_{3/2}$ und ${}^4D_{3/2}$ für die Abschätzung des bei **2b** [18] und deshalb mutmaßlich auch bei **1b**, **3b** und **4b** dominanten quadratischen

Tabelle 2

Vergleich der KF-Aufspaltungen von ${}^4F_{3/2}$ ($\Delta^4F_{3/2}$) sowie der Energiedifferenz von ${}^2P_{1/2}$ und dem energetischen Schwerpunkt der Grundmannigfaltigkeit ${}^4I_{9/2}$ (Δ nephel.) diverser Nd^{III} -Verbindungen. (Alle Werte in cm^{-1})

Verbindung	$\Delta^4F_{3/2}$	Δ nephel.	Lit.
$\text{Nd}(\text{btmsm})_3$	467	22620	Diese Arbeit
$\text{Nd}(\text{btmsa})_3$	592	22555	[18]
$\text{Nd}(\text{Odbp})_3$	502	22680	[20]
$\text{Nd}(\text{COT})[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$	60	22649	[6]
$\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	378	22715	[31]
$\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2\cdot\text{Nd}^{3+}$	212	22822	[32]
$(\text{BA})_3\text{Nd}^{\text{a}}$	267	22910	[33]
$\text{LaCl}_3\cdot\text{Nd}^{3+}$	30	23068	[34]
$\text{LaF}_3\cdot\text{Nd}^{3+}$	42	23282	[35]
$\text{Nd}(\text{EtSO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	19	23181	[34]
$\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nd}^{3+}$	196	22634	[36]

^a BA = *N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato.

KF-Parameters geeignet. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit (z.B. energetische Überlappung von ${}^4S_{3/2}$ mit ${}^4F_{7/2}$, oder wegen der extrem schwachen Übergänge zu ${}^4D_{3/2}$) wird der Betrag von B_0^2 üblicherweise anhand der beobachteten KF-Aufspaltung der Mannigfaltigkeit ${}^4F_{3/2}$ bestimmt [10]. Die beiden Signale des 'kalten' Überganges ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ von **1b** treten im 5 K-Absorptionsspektrum bei 10922 bzw. 11389 cm^{-1} auf und sind somit 467 cm^{-1} separiert. Zu Vergleichszwecken sind in Tabelle 2, Spalte 2 die beobachteten KF-Aufspaltungen einiger weiterer Nd-Molekülkomplexe von aktuellem Interesse sowie einiger typischer Nd-Salze sowie -Festkörper angegeben.

Offenbar ist bei **1b** die KF-Aufspaltung von ${}^4F_{3/2}$ und damit auch der mutmaßlich dominante KF-Parameter B_0^2 ca. 5-20% kleiner als bei **2b**, **3b** oder **4b**. Demnach sollte durchaus die Möglichkeit bestehen, daß die 5 K-Absorptionsspektren grobkristalliner Ln-Methanide anhand des bereits bestimmten Tieftemperatur-LD der entsprechenden $\text{Ln}(\text{btmsa})_3$ -Einkristalle bzw. auf der Basis der bereits interpretierten optischen Spektren gelöster oder grobkristalliner $\text{Ln}(\text{Odbp})_3$ - bzw. $\text{Ln}(\text{tritox})_3$ -Komplexe gedeutet werden können.

Tabelle 1

Die auf experimenteller Basis abgeleiteten KF-Aufspaltungsmuster des Grundmultipletts 3H_4 von **1a-4a**, sowie die jeweils beobachtete KF-Energie von 3P_0 (Alle Werte in cm^{-1})

KF-Zustand	Dominantes M_J in der Wellenfunktion	$\text{Pr}(\text{btmsm})_3$	$\text{Pr}(\text{btmsa})_3$	$\text{Pr}(\text{Odbp})_3$	$\text{Pr}(\text{tritox})_3$
$1A_1({}^3H_4)$	$ 0\rangle$	0	0	0	0
$1E({}^3H_4)$	$ \pm 1\rangle$	≈ 77	≈ 50	≈ 67	≈ 80
$2E({}^3H_4)$	$ \pm 2\rangle$	268	390	467	521
$1A_2({}^3H_4)$	$ -3\rangle^{\text{a}}$				
$2A_1({}^3H_4)$	$ +3\rangle^{\text{b}}$	585	1010	1159	1172
$3E({}^3H_4)$	$ \pm 4\rangle$	966	1410	1457	1433
$14A_1({}^3P_0)$	$ 0\rangle$	20101	20408	20483	20481

^a Abkürzung für $1/\sqrt{2}|+3\rangle - 1/\sqrt{2}|-3\rangle$.

^b Abkürzung für $1/\sqrt{2}|+3\rangle + 1/\sqrt{2}|-3\rangle$.

Um dies zu belegen, ist in den Abb. 3a-b der bei 150 K aufgenommene LD von **1b** im Bereich der Übergänge $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$ veranschaulicht. Gemäß den Auswahlregeln treten bei einem KF-Grundzustand von Γ_4 -Symmetrie Übergänge zu Γ_4 -Endzuständen sowohl im π - als auch im σ -, und Übergänge zu angeregten $\Gamma_{5/6}$ -Zuständen nur im σ -Spektrum auf [28]. Nach Anwendung dieses Separationsmechanismus konnten die beobachteten Banden im 5 K-Absorptionsspektrum von grobkristallinem **1b** identifiziert werden (vgl. Abb. 2c). Ein Vergleich mit dem entsprechenden Absorptionsspektrum von **2b** läßt eine 1:1-Korrelation erkennen. Insbesondere wird auch hier deutlich, daß die KF-Aufspaltungen von $^4S_{3/2}$ (und damit der KF-Parameter B_0^2) und $^4F_{7/2}$ bei **2b** größer sind als bei **1b**.

Durch Vergleich der bei ca. 150 bzw. 5 K aufgenommenen Absorptionsspektren von grobkristallinem **1b** können die angeregten KF-Folgezustände des Grundmultipletts $^4I_{9/2}$ bei durchschnittlich 75, 120, 400 und 435 cm^{-1} lokalisiert werden, so daß der energetische Schwerpunkt von $^4I_{9/2}$ bei 206 cm^{-1} liegt. Zieht man diesen Wert von der beobachteten

KF-Energie von $^2P_{1/2}$ (22 815 cm^{-1}) ab, dann beträgt die Energieseparation von $^2P_{1/2}$ und $^4I_{9/2}$ 22 609 cm^{-1} . In Tabelle 2 wird dieser Wert mit den entsprechenden von **2b** und **3b** sowie anderer Nd-Molekülkomplexe und -Festkörper verglichen. Offenbar bewirkt hier der btmsm- nach dem btmsa-Liganden die größten nephelauxetischen Effekte.

3.3. Sm (btmsm)₃

Der für die Abschätzung spektrochemischer und nephelauxetischer Effekte von Sm^{III}-Verbindungen relevante, jedoch üblicherweise sehr intensitätsschwache Übergang $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, war bei den bislang untersuchten Proben von **1c** nicht zu entdecken. Folglich können vorerst keine verbindlichen quantitativen Aussagen über die spektrochemischen und nephelauxetischen Effekte dieser Komplexe getroffen werden. Allerdings erstrecken sich auch bei **1c** die einzelnen Gruppen von Übergängen über einen engeren Energiebereich als bei **2c-4c**, und die energetischen Schwerpunkte dieser Gruppen sind zudem zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Diese Befunde bestätigen die bei **1a** und **2a** gemachten Erfahrungen.

4. Schlußfolgerungen und Ausblick

Ergebnisse von Modellrechnungen über die Elektronenstrukturen metallorganischer σ -Komplexe der Lanthaniden sind unseres Wissens bislang noch nicht mitgeteilt worden. Dagegen wurde über Resultate wenig adäquater [18,37] INDO-Rechnungen an Ln(btmsa)₃, (Ln = Nd, Eu, Yb) [38], über ab initio-Rechnungen an U(CH₃)₃ [39] sowie über Extended Hückel-Rechnungen an Cp₃UCH₃ und Cp₃UC(CH₃)₃ berichtet [40]. Gemäß den letzteren Untersuchungen sind die U-Cp π -Bindungen sehr schwach, die U-C σ -Bindung jedoch stark [40].

Im Falle von Lanthanid-Komplexen deuten unsere vorläufigen spektroskopischen Befunde darauf hin, daß die von der btmsm-Gruppe bewirkten nephelauxetischen Effekte vergleichsweise groß, und die spektrochemischen Effekte durchaus vergleichbar mit denjenigen des Cp- [31,32], jedoch etwas geringer als die der btmsa-, Odbp- oder tritox-Liganden sind.

Aufgrund der geringeren KF-Aufspaltungseffekte der btmsm-Gruppe sind bei den Ln(btmsm)₃-Komplexen KF-Grundzustand und erster angeregter Zustand mitunter energetisch nur geringfügig separiert, so daß bei den von uns erreichbaren Minimaltemperaturen von ca. 50K auch der erste angeregte Zustand nennenswert thermisch populiert ist. Die für die Ableitung der zugrundeliegenden KF-Aufspaltungsmuster relevanten Polarisations-eigenschaften der 'kalten' Übergänge werden

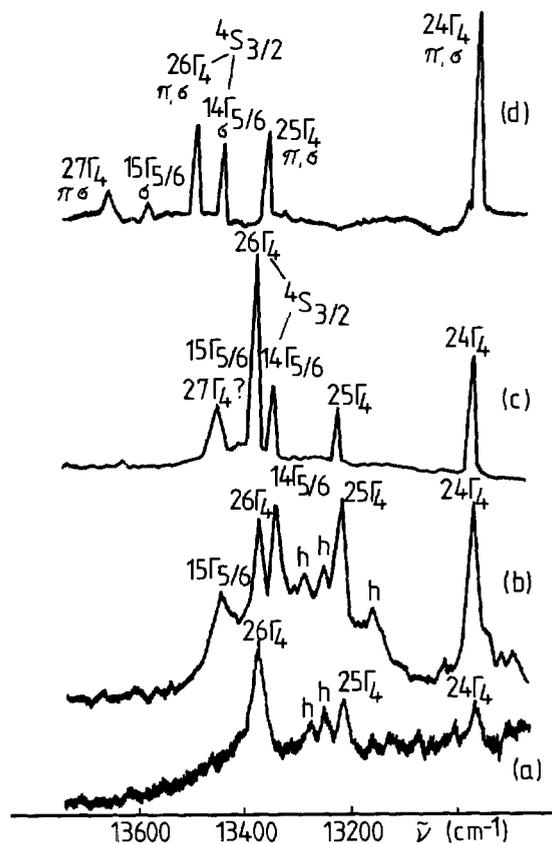


Fig. 3. Vergleich der Absorptionsspektren von **1b** und **2b** im Bereich der Übergänge $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$: (a) π -Spektrum von **1b** (ca. 150 K); (b) σ -Spektrum von **1b** (ca. 150 K); (c) grobkristallines **1b** (ca. 5 K); (d) grobkristallines **2b** (ca. 5 K). Mit h werden 'heiße' Banden bezeichnet, π und σ stehen für π - bzw. σ -Polarisationen der Übergänge bei orientierten Einkristallen.

deshalb teilweise durch den LD 'heißer' Übergänge verfälscht. Mit der Kenntnis der Polarisations-eigenschaften einer enger begrenzten Anzahl 'kalter' Übergänge, und der hier experimentell belegten Annahme vergleichbarer Elektronenstrukturen der $\text{Ln}(\text{btmsa})_3$ - und der $\text{Ln}(\text{btmsm})_3$ -Komplexe sollten deren KF-Aufspaltungsmuster bei zusätzlicher Verfügbarkeit der 5 K-Absorptionsspektren gelösten oder grobkristallinen Materials ableitbar sein. Durch Simulation dieser Aufspaltungsmuster hoffen wir zu empirischen Parameter zu gelangen, deren Interpretation quantitative Aussagen über den Kovalenzgrad der 4f-Funktionen sowie die Stärke des Ligandenfeldes gestatten.

Dank

H.-D.A. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Alloys Comp.*, im Druck, und dort angegebene Literaturzitate.
- [2] H.-D. Amberger, H. Schulz, H. Reddmann, S. Jank, N. Edelstein, C. Quian, B. Wang, *Spectrochim. Acta* 52A (1996) 429, und dort angegebene Literaturzitate.
- [3] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* 461 (1993) 69, und dort angegebene Literaturzitate.
- [4] H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 508 (1996) 275.
- [5] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, F.T. Edelmann, *Molec. Phys.* 88 (1996) 1439.
- [6] B. Unrecht, S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, *J. Alloys Comp.* im Druck.
- [7] B. Hitchcock, F.M. Lappert, R.G. Smith, R.A. Bartlett, P.P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 1007.
- [8] H. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1996, Bd. 6, S. 75.
- [9] F.T. Edelmann, *Angew. Chem.* 107 (1995) 2647.
- [10] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, 1996, Band 23, S. 121, und dort angegebene Literaturzitate.
- [11] R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* 179 (1996) 33, und dort angegebene Literaturzitate.
- [12] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, *Inorg. Chim. Acta* 139 (1987) 183.
- [13] H.A. Stecher, A. Sen, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1130.
- [14] C. Guttenberger, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [15] H.A. Stecher, A. Sen, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3280.
- [16] W.A. Herrmann, R. Anwander, M. Denk, *Chem. Ber.* 125 (1992) 1971.
- [17] C. Hagen, Dissertation, Hamburg, 1995.
- [18] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, N.M. Edelstein, *Molec. Phys.*, im Druck.
- [19] H. Reddmann, S. Jank, H.-D. Amberger, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- [20] C. Guttenberger, S. Jank, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [21] H. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996, Bd. 2, S. 10.
- [22] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1499.
- [23] F.M. Lappert, A. Singh, R.G. Smith, H.A. Stecher, A. Sen, *Inorg. Synth.* 27 (1993) 164.
- [24] H. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996, Bd. 6, S. 40.
- [25] C. Hagen, H.-D. Amberger, *Z. Naturforsch.* 48b (1993) 1365.
- [26] W.A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.* 125 (1992) 1971.
- [27] H.-D. Amberger, C. Hagen, G. Shalimoff, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta* 48A (1992) 1107.
- [28] J.L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, National Bureau of Standards Monograph 19, Washington, 1961.
- [29] R. Reisfeld, C.K. Jørgensen, in: K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam, 1987, Band 9, S. 1.
- [30] H.-D. Amberger, W. Jahn, *Spectrochim. Acta* 40A (1984) 1025.
- [31] H.-D. Amberger, H. Schultze, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta* 42A (1986) 657.
- [32] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, G. Shalimoff, N.M. Edelstein, *Rare Earths '92*, Kyoto, Japan, 1–5 Juni 1992, Poster PIK-14.
- [33] H.-D. Amberger, C. Guttenberger, F.T. Edelmann, in Vorbereitung.
- [34] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Intersciences, New York, 1968.
- [35] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* , ANL- Report, unveröffentlicht.
- [36] N. Chang, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 4044.
- [37] S. Jank, H.-D. Amberger, *Acta Phys. Polon.* 90 (1996) 21.
- [38] J. Ren, G. Xu, *Scientia Sinica (Series B)* 30 (1987) 337.
- [39] J.V. Ortiz, P.J. Hay, R.L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2736.
- [40] K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 141.