

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente LIX. Spektrochemische und nephelauxetische Effekte sowie experimentorientierte MO-Schemata (im f-Bereich) pseudo-trigonal-planarer (substituierter) Tris(η^5 -cyclopentadienyl)neodym(III)-Komplexe und eines THF-Monoaddukts [☆]

Stefan Jank ^a, Hauke Reddmann ^a, Hanns-Dieter Amberger ^{a,*}, Christos Apostolidis ^b

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

^b Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Gemeinsame Forschungsstelle, Institut für Transurane, Postfach 2340, 76125 Karlsruhe, Deutschland

Eingegangen am 19 Februar 2004; Akzeptiert am 11 Juni 2004

Available online 17 August 2004

Abstract

The absorption spectra of pseudo (ψ) trigonal planar Nd(η^5 -C₅H₄^tBu)₃ (**1**) and Nd(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₃ (**2**) as well as ψ trigonal pyramidal [Nd(η^5 -C₅H₄^tBu)₃(THF)] (**3**) have been measured at room and low temperatures. From the spectra obtained, truncated crystal field (CF) splitting patterns of these compounds could be derived, and simulated by fitting the parameters of a phenomenological Hamiltonian. For 60, 57 and 74 assignments, reduced r.m.s. deviations of 24.7, 23.1 and 29.0 cm⁻¹ were achieved for complexes **1–3**, respectively. On the basis of the CF parameters used, the global CF strengths experienced by the Nd³⁺ central ions of complexes **1–3**, as well as the individual CF strengths associated with one [C₅H₄^tBu]⁻ or [C₅H₄SiMe₃]⁻ ligand, respectively, of homoleptic compounds **1** and **2** are estimated. The obtained Slater parameters F² and the spin-orbit coupling parameters ζ_{4f} allow the insertion of compounds **1–3** into truncated nephelauxetic and relativistic nephelauxetic series. Whereas adduct **3** exhibits a pronouncedly lower global ligand field strength as well as increased F² and ζ_{4f} values, the compounds **1** and **2** show (within experimental error) nearly identical values. Besides, the experimentally-based non-relativistic and relativistic molecular orbital schemes (in the f range) of complexes **1** and **3** are set up and compared with the as yet available results of quantum chemical model calculations.
© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die Absorptionsspektren von pseudo(ψ)-trigonal-planar koordiniertem Nd(η^5 -C₅H₄^tBu)₃ (**1**) und Nd(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₃ (**2**) sowie von ψ -trigonal-pyramidalem [Nd(η^5 -C₅H₄^tBu)₃(THF)] (**3**) wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen gemessen. Den erhaltenen Spektren wurden die zugrundeliegenden partiellen Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster entnommen und diese durch Anpassung der Parameter eines phänomenologischen Hamilton-Operators simuliert. Bei 60, 57 bzw. 74 Zuordnungen wurden für die Komplexe **1**, **2** und **3** reduzierte r.m.s.-Abweichungen von 24.7, 23.1 bzw. 29.0 cm⁻¹ erzielt. Die verwendeten Parameter gestatten die Bestimmung der jeweils von den Nd³⁺-Ionen wahrgenommenen globalen Ligandenfeldstärken der Verbindungen **1–3** bzw. der individuellen Ligandenfeldstärken des [C₅H₄^tBu]⁻- bzw. [C₅H₄SiMe₃]⁻-Liganden bei den homoleptischen

[☆] LVIII. Mitteilung siehe [1].

* Corresponding author. Tel.: +49 40 4123 3524; fax: +49 40 4123 2893.

E-mail address: fc3a501@uni-hamburg.de (H.-D. Amberger).

Verbindungen **1** und **2**. Die erhaltenen Slater-Parameter F^2 und Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ_{4f} ermöglichen die Einfügung der Verbindungen **1–3** in verkürzte nephelauxetische und relativistische nephelauxetische Reihen. Während das Addukt **3** eine deutlich erniedrigte globale Ligandenfeldstärke sowie erhöhte F^2 - und ζ_{4f} -Werte aufweist, ergeben sich für die Verbindungen **1** und **2** (im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen) nahezu identische Werte. Außerdem werden die experimentorientierten nichtrelativistischen und relativistischen Molekülorbitalschemata (im f-Bereich) der Komplexe **1** und **3** aufgestellt und mit den gegenwärtig verfügbaren Ergebnissen quantenchemischer Modellrechnungen verglichen.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Neodymium; Cyclopentadienyl ligand; Physical properties; Crystal field analysis; Molecular orbital schemes

1. Einführung

Während die unsubstituierten Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid(III)-Verbindungen ($\text{Ln}(\text{Cp})_3$) der Anfangsglieder der Ln-Serie polymer sind [2], und somit ihre optischen Spektren schwerlich kristallfeldtheoretisch analysiert werden können, haben die entsprechenden höher alkylierten oder silylierten Derivate monomere Strukturen [2–7]. Die Ln^{3+} -Zentralionen dieser Verbindungen sind pseudo(ψ)-trigonal-planar koordiniert [2–7], so daß jeweils ein effektives Kristallfeld (KF) der Symmetrie D_{3h} vorliegt.

Unter der Annahme eines KF der Symmetrie D_{3h} , das nur zu vier KF-Parametern Anlaß gibt [8], Anhang 3, S. 242, sollten parametrische Analysen der experimentell erfaßten KF-Aufspaltungsmuster dieser Komplexe prinzipiell möglich sein. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß diese Verbindungen aufgrund der positiven induktiven Effekte der Alkyl- oder Trimethylsilyl-Substituenten häufig tiefliegende Charge-transfer-Banden aufweisen [9], welche eine weitgehende experimentelle Erfassung der zugrundeliegenden KF-Aufspaltungsmuster im f-Bereich verhindern.

Werden anstelle mehrerer Substituenten nur eine der sterisch anspruchsvolleren $t\text{Bu}$ -, SiMe_3 - oder SiEt_3 -Gruppen in die Cp-Ringe eingeführt, verschiebt sich das Maximum der Charge-transfer-Bande zwar merklich zu höheren Wellenzahlen, dennoch konnten bei den bislang mitgeteilten KF-Analysen von $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$ [10] und $\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3$ [11] lediglich die Energien von 24 bzw. 25 KF-Zuständen verlässlich erfaßt werden, wodurch die bei der Simulation der experimentellen KF-Aufspaltungsmuster verwendeten Parameter naturgemäß mit größeren Unsicherheiten behaftet sind.

Erfahrungsgemäß setzt bei metallorganischen Nd^{III} -Verbindungen die Charge-transfer-Bande bei höherer Energie ein als bei den entsprechenden Pr^{III} - oder Sm^{III} -Verbindungen, so daß eine größere Anzahl von KF-Zuständen experimentell erfaßt und angepaßt werden kann, und damit verlässlichere Parameter resultieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen zunächst die experimentell ermittelten KF-Aufspaltungsmuster von mutmaßlich ψ -trigonal-planarem $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3$

(**1**) und $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$ (**2**) sowie von ψ -trigonal-pyramidalem $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3(\text{THF})]$ (**3**) parametrisiert werden. Auf der Grundlage der erhaltenen Parameter sollen die von den Nd^{3+} -Zentralionen der Verbindungen **1–3** jeweils wahrgenommenen globalen Ligandenfeldstärken [12] sowie die individuellen Ligandenfeldstärken [11] der $[\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}]^-$ - und $[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]^-$ -Liganden der homoleptischen Komplexe **1** und **2** bestimmt werden. Die Werte der verwendeten Slater-Parameter F^2 und Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ_{4f} gestatten die Einreihung der Verbindungen **1–3** in verkürzte nephelauxetische [13] bzw. relativistische nephelauxetische [14] Reihen. Auf der Grundlage der verwendeten Parameter sollen außerdem die experimentorientierten nichtrelativistischen [15] und relativistischen [16] Molekülorbital(MO)-Schemata dieser Verbindungen (im f-Bereich) abgeleitet und mit den Ergebnissen früherer quantenchemischer Berechnungen [17] verglichen werden.

2. Experimentelles

Die Verbindung **1** wurde gemäß der Vorschrift von Herrmann et al. [18], und Komplex **2** in Anlehnung an Lit. [19] synthetisiert. Das Addukt **3** wurde dadurch quantitativ erhalten, daß **1** in einer Mischung von THF und 2-MeTHF im Verhältnis 1:3 gelöst und auf 77 K bzw. ca. 5–15 K abgekühlt wurde (s. unten). Bei Raumtemperatur lag dagegen ein chemisches Gleichgewicht zwischen basenfreier Verbindung **1** und Addukt **3** vor.

Unter Verwendung eines Photospektrometers vom Typ Cary 5E (Varian) wurden die Verbindungen **1** und **2** sowohl als KBr-Pillen als auch in Form von glasartig erstarrten Methylcyclohexan-Lösungen absorptionspektroskopisch untersucht, wobei die Bandenlagen innerhalb experimenteller Fehlergrenzen gleich waren.

Für die Kühlung der Proben stand ein mit fl. N_2 bzw. fl. He zu betreibender Badkryostat zur Verfügung. Bei den Tieftemperaturmessungen unter Verwendung von fl. N_2 waren die als KBr-Pillen oder die in Küvetten befindlichen Proben während der gesamten Messung in fl. N_2 eingetaucht. Wir nehmen an, daß die Meßtemperatur bei Aufnahme der Absorptionsspektren ca. 77 K betragen hat. Bei Verwendung von fl. He wurden die

Proben zunächst ca. 30 min vorgekühlt, gewartet, bis das Niveau des fl. He unter die Probe abgefallen war, und dann innerhalb von ca. 5 min eine eng begrenzte Gruppe von Signalen aufgenommen. Dieser Zyklus wurde für jede Gruppe von Banden wiederholt. Die Meßtemperatur dürfte am Anfang der jeweiligen Messung ca. 5 K und am Ende ca. 15 K betragen haben.

3. Symmetriebetrachtungen, Auswahlregeln und phänomenologischer Hamilton-Operator

Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **1–3** sind bislang noch nicht mitgeteilt worden. Jedoch weist die große Ähnlichkeit der Absorptions- und magnetischen Zirkulardichroismus(MCD)-Spektren von **1** und **2** mit denen von $\text{Nd}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_3$ und $\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ [20] (bei denen jeweils eine ψ -trigonal-planare Struktur gefunden wurde [4,6]) darauf hin, daß auch bei den Verbindungen **1** und **2** ein effektives KF der Symmetrie D_{3h} vorliegt. Analog gleichen die Absorptions- und MCD-Spektren des Adduktes **3** denen des ψ -trigonal-pyramidalen $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{THF})]$ [21], so daß bei **3** ein effektives KF der Symmetrie C_{3v} vorliegen dürfte.

Unter dem Einfluß der interelektronischen Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung zerfällt die f^3 -Konfiguration von Nd^{III} -Verbindungen in zahlreiche $2S+1L_J$ -Multipletts mit $1/2 \leq J \leq 17/2$. Bei Berücksichtigung der Störung eines effektiven KF von D_{3h} -Symmetrie resultieren KF-Zustände, die sich wie die irreduziblen Darstellungen Γ_7 , Γ_8 und Γ_9 der Doppelgruppe D_{3h} transformieren [8], Anhang 6, S. 262. Unter Annahme des bei Nd^{III} -Verbindungen üblichen Mechanismus der induzierten elektrischen Dipolstrahlung [22] gelten für die Übergänge zwischen diesen Zuständen (in Lösung oder als KBr-Preßling) die in Tabelle 1 angeführten Auswahlregeln [8], Anhang 5, S. 255. Ähnlich wie bei $\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3$ [11] dürfte dieses Verbot auch bei den Verbindungen **1** und **2** teilweise durchbrochen werden (vide infra).

Bei Vorliegen von C_{3v} -Symmetrie des effektiven KF resultieren KF-Zustände, die sich wie die irreduziblen Darstellungen Γ_4 und $\Gamma_{5/6}$ der Doppelgruppe C_{3v} transformieren [8], Anhang 6, S. 264. Im Falle gelösten oder gepulverten Materials sind sämtliche Übergänge zwischen diesen Zuständen symmetrieeerlaubt [8], Anhang 5.3, S. 256.

Tabelle 1

Auswahlregeln für Übergänge mit erzwungenem elektrischen Dipolcharakter gelöster oder gepulverter ungeradzahligter f^n -Systeme, die Kristallfeldern der Symmetrie D_{3h} ausgesetzt sind

D_{3h}	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_7	– ^a	+	+
Γ_8	+	–	+
Γ_9	+	+	+

^a + erlaubt, – verboten.

Wie nachstehend beschrieben, können die Matrixelemente innerhalb einer f^3 -Konfiguration als Summe eines Hamilton-Operators des freien Ions (H_{FI}) und des KF (H_{KF}) ausgedrückt werden:

$$H = H_{\text{FI}} + H_{\text{KF}}, \text{ mit}$$

$$H_{\text{FI}} = \sum_{k=0,2,4,6} f_k F^k(nf, nf) + a_{\text{SB}} \zeta_{4f} + \alpha L(L+1) \\ + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} t_i T^i \\ + \sum_{k=0,2,4} m_k M^k + \sum_{k=2,4,6} p_k P^k [23],$$

$$H_{\text{KF}}(D_{3h}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} \\ + B_6^6 (C_{-6}^{(6)} + C_6^{(6)}) [24],$$

$$H_{\text{KF}}(C_{3v}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_3^4 (C_{-3}^{(4)} - C_3^{(4)}) + B_0^6 C_0^{(6)} \\ + B_3^6 (C_{-3}^{(6)} - C_3^{(6)}) + B_6^6 (C_{-6}^{(6)} + C_6^{(6)}) [24].$$

Die $F^k(nf, nf)$ und ζ_{4f} stellen dabei die Radialanteile der Coulomb-Abstoßung und der Spin-Bahn-Kopplung der f -Elektronen dar, während f_k und a_{SB} für die winkelabhängigen Teile dieser Wechselwirkungen stehen. Mit α , β und γ werden die Parameter der Zweiteilchen-Wechselwirkungen bezeichnet. $G(G_2)$ und $G(R_7)$ sind die Casimir-Operatoren der Gruppen G_2 und R_7 , und L der Gesamtbahndrehimpuls. Die Produkte $t_i T^i$ beschreiben den Einfluß von Dreielektronenwechselwirkungen, wobei T^i die Parameter und t_i die Operatoren darstellen. Die Parameter M^k berücksichtigen die Spin-Spin- und Spin-andere Bahn-Wechselwirkungen, und die Parameter P^k tragen elektrostatischen Spin-Bahn-Wechselwirkungen mit höheren Konfigurationen Rechnung, wobei m_k und p_k die entsprechenden Operatoren sind [23]. Die Wechselwirkung des KF für D_{3h} -Symmetrie wird durch Produkte der anzupassenden KF-Parameter B_q^k und der Tensoroperatoren $C_q^{(k)}$ beschrieben [24].

4. Ergebnisse

4.1. Erfassung, Ableitung und Simulation der KF-Aufspaltungsmuster

Aufgrund der beobachteten großen KF-Aufspaltungen bei $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$ [10] und $\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3$ [11] dürften sich die eine erlaubte „kalte“ sowie die drei „heißen“ erlaubten Banden des Überganges $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ der Verbindungen **1** und **2** (s. Tabellen 1 and 2) innerhalb des Bereiches 23000–21900 cm^{-1} bewegen. Bei Raumtemperatur werden in diesem Bereich anstelle der vier erwarteten bei beiden Verbindungen jeweils sechs Banden gefunden (s. Abb. 1), die im Falle von **1**

Tabelle 2

Vergleich der berechneten und der experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmuster von Nd(C₅H₄^tBu)₃ und Nd(C₅H₄SiMe₃)₃

Multiplett	KF-Zustand		Ber. Energie ^a	Exp. Energie ^a	Ber. Energie ^b	Exp. Energie ^b
⁴ I _{9/2} ^c	1Γ ₇ ^d	±5/2 ^c	0	0	0	0
⁴ I _{9/2}	1Γ ₉	±3/2	77	74 ^g	79	74 ^g
⁴ I _{9/2}	1Γ ₈	±1/2	261	256 ^g	263	251 ^g
⁴ I _{9/2}	2Γ ₉	±9/2	788		805	
⁴ I _{9/2}	2Γ ₇	±7/2	1029		1031	
⁴ I _{11/2}	2Γ ₈	±1/2	2061		2057	
⁴ I _{11/2}	3Γ ₉	±3/2	2110		2104	
⁴ I _{11/2}	3Γ ₇	±5/2	2181		2173	
⁴ I _{11/2}	4Γ ₇	±7/2	2620		2615	
⁴ I _{11/2}	3Γ ₈	±11/2	2642		2657	
⁴ I _{11/2}	4Γ ₉	±9/2	2720		2718	
⁴ I _{13/2}	5Γ ₉	±3/2	4034		4023	
⁴ I _{13/2}	4Γ ₈	±1/2	4035		4026	
⁴ I _{13/2}	5Γ ₇	±5/2	4063		4050	
⁴ I _{13/2}	6Γ ₇	±7/2	4530		4517	
⁴ I _{13/2}	5Γ ₈	±13/2	4592	4599	4604	
⁴ I _{13/2}	6Γ ₉	±9/2	4666		4657	
⁴ I _{13/2}	6Γ ₈	±11/2	4756	4729	4753	
⁴ I _{15/2}	7Γ ₇	±5/2	5814		5797	
⁴ I _{15/2}	7Γ ₉	±3/2	5906		5893	
⁴ I _{15/2}	7Γ ₈	±1/2	6032		6022	
⁴ I _{15/2}	8Γ ₉	±15/2	6582	6562	6590	6575
⁴ I _{15/2}	8Γ ₇	±7/2	6861		6837	
⁴ I _{15/2}	9Γ ₉	±9/2	6910 ⁱ		6890	
⁴ I _{15/2}	8Γ ₈	±11/2	6908 ⁱ		6900	
⁴ I _{15/2}	9Γ ₈	±13/2	7047		7039	
⁴ F _{3/2}	10Γ ₉	±3/2	11077	11042	11073	11045
⁴ F _{3/2}	10Γ ₈	±1/2	11686	11726	11700	11741
⁴ F _{5/2}	9Γ ₇	±5/2	12086	12055	12079	12082
⁴ F _{5/2}	10Γ ₇	±7/2	12374		12373	
² H _{29/2}	11Γ ₉	±9/2	12392	12393	12383	12371
⁴ F _{5/2}	12Γ ₉	±3/2	12573	12592	12582	12527
² H _{29/2}	11Γ ₈	±1/2	12652	12669	12663	12677
² H _{29/2}	12Γ ₈	±1/2	12857	12842	12864	12854
² H _{29/2}	13Γ ₉	±3/2	12937	12918	12943	12965
² H _{29/2}	11Γ ₇	±5/2	12955		12955	
⁴ F _{7/2}	12Γ ₇	±7/2	13057	13029	13045	13043
⁴ F _{7/2}	13Γ ₇	±5/2	13467	13475	13463	13483
⁴ F _{7/2}	14Γ ₉	±3/2	13570	13574	13578	13584
⁴ S _{3/2}	15Γ ₉	±3/2	13606	13605	13612	13617
⁴ S _{3/2}	13Γ ₈	±1/2	13635	13631	13642	13639
⁴ F _{7/2}	14Γ ₈	±1/2	13808	13831	13822	13840
⁴ F _{9/2}	16Γ ₉	±9/2	14397	14401	14385	14414
⁴ F _{9/2}	14Γ ₇	±7/2	14662	14672	14651	14659
⁴ F _{9/2}	15Γ ₇	±5/2	14865	14881	14866	14880
⁴ F _{9/2}	17Γ ₉	±3/2	14951	14966	14961	14946
⁴ F _{9/2}	15Γ ₈	±1/2	14991	15008	15005	15021
² H _{211/2}	16Γ ₈	±11/2	15884	15933	15878	15888
² H _{211/2}	18Γ ₉	±9/2	15953	15952	15952	15957
² H _{211/2}	16Γ ₇	±7/2	15970		15969	
² H _{211/2}	17Γ ₈	±1/2	16062	16080	16060	16060
² H _{211/2}	19Γ ₉	±3/2	16118	16111	16116	16080
² H _{211/2}	17Γ ₇	±5/2	16141	16126	16137	16115
⁴ G _{5/2}	18Γ ₇	±5/2	16748	16759	16768	(16731) ^f
⁴ G _{5/2}	20Γ ₉	±3/2	16945	(16787)	16978	(16812)
⁴ G _{5/2}	18 ₈	±1/2	17133	(16918)	17151	(16931)
² G _{17/2} ^h	19Γ ₇	±5/2	17292	(17221)	17289	(17167)
² G _{17/2} ^h	19Γ ₈	±1/2	17360	(17298)	17363	(17328)
² G _{17/2} ^h	21Γ ₉	±3/2	17412	(17352)	17419	(17363)
² G _{17/2} ^h	20Γ ₇	±7/2	17432	(17382)	17432	(17391)
⁴ G _{7/2}	21Γ ₇	±7/2	18605	18608	18607	18631
² K _{13/2}	20Γ ₈	±1/2	18771	18784	18763	18744
² K _{13/2}	22Γ ₉	±3/2	18851	18822	18851	18827

Fortsetzung von Tabelle 2

Multipllett	KF-Zustand		Ber. Energie ^a	Exp. Energie ^a	Ber. Energie ^b	Exp. Energie ^b
⁴ G _{7/2}	22Γ ₇	±5/2	18886		18897	18888
⁴ G _{7/2}	23Γ ₉	±3/2	19124	19064	19127	19071
⁴ G _{7/2}	21Γ ₈	±1/2	19179	19201	19184	19183
² K _{13/2}	23Γ ₇	±5/2	19197	19242	19192	19247
⁴ G _{9/2}	24Γ ₉	±3/2	19318		19323	
⁴ G _{9/2}	24Γ ₇	±5/2	19349		19358	
⁴ G _{9/2}	22Γ ₈	±1/2	19393		19396	
⁴ G _{9/2}	25Γ ₉	±9/2	19541	19566	19541	19543
⁴ G _{9/2}	25Γ ₇	±7/2	19579		19583	19579
² K _{13/2}	26Γ ₇	±7/2	19659	19608	19657	19619
² K _{13/2}	26Γ ₉	±9/2	19948	19940	19954	19952
² K _{13/2}	23Γ ₈	±11/2	20143	20165	20168	20180
² K _{13/2}	24Γ ₈	±13/2	20369	20346	20423	20430
² G _{19/2}	27Γ ₉	±9/2	20598	20585	20594	20595
² G _{19/2}	28Γ ₇	±7/2	20687		20685	20700
² K _{15/2}	25Γ ₈	±1/2	20766	20760	20757	20762
² K _{15/2}	28Γ ₉	±3/2	20784	20807	20775	20788
² K _{15/2}	29Γ ₇	±5/2	20885		20881	20886
² D _{13/2}	29Γ ₉	±3/2	20895	20951	20909	20949
² G _{19/2}	30Γ ₉	±3/2	21115	21106	21121	21117
² D _{13/2}	26Γ ₈	±1/2	21116	21106	21135	
⁴ G _{11/2}	30Γ ₇	±5/2	21185	21169	21189	
² K _{15/2}	31Γ ₇	±7/2	21198	21169	21197	21180
² G _{19/2}	27Γ ₈	±1/2	21234	21236	21248	21245
⁴ G _{11/2}	31Γ ₉	±3/2	21338	21313	21333	21308
⁴ G _{11/2}	28Γ ₈	±1/2	21436		21431	
² G _{19/2}	32Γ ₇	±5/2	21468		21449	
⁴ G _{11/2}	29Γ ₈	±11/2	21627	21628	21625	21643
² K _{15/2}	32Γ ₉	±9/2	21711	21744	21709	21725
⁴ G _{11/2}	33Γ ₉	±9/2	21800		21805	
⁴ G _{11/2}	33Γ ₇	±7/2	21948	21954	21955	21951
² K _{15/2}	30Γ ₈	±11/2	21998	22012	22007	22017
² K _{15/2}	31Γ ₈	±13/2	22268	22282	22290	22300
² K _{15/2}	34Γ ₉	±15/2	22442	22427	22485	
² P _{1/2}	32Γ ₈	±1/2	23017	22994	23044	23002
² D _{15/2}	33Γ ₇	±5/2	23213		23199	
² D _{15/2}	35Γ ₉	±3/2	23978	23952	23999	
² D _{15/2}	33Γ ₈	±1/2	24242		24269	

Alle Werte in cm⁻¹.

^a Nd(C₅H₄^tBu)₃. Die experimentellen Energien wurden dem 5–15 K-Absorptionsspektrum entnommen.

^b Nd(C₅H₄SiMe₃)₃. Die experimentellen Energien wurden dem 77 K-Absorptionsspektrum entnommen.

^c Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.

^d Hier wird die Bethesche Γ-Symbolik für die Doppelgruppe D_{3h}' verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ_i sind (bei festgehaltenem i) nach steigender Energie geordnet.

^e Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen ± M_J grob charakterisiert.

^f Eingeklammerte Werte wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt.

^g Dem „heißen“ Übergang ⁴I_{9/2} → ²P_{1/2} entnommen.

^h Siehe Text.

ⁱ Wegen der hier unterschiedlichen berechneten Energiesequenzen bei Nd(C₅H₄^tBu)₃ und Nd(C₅H₄SiMe₃)₃ wurde von der ansteigenden Reihenfolge abgewichen.

bei ca. 22994, 22920, 22738, 22282, 22022 und 21950 (breit) cm⁻¹ liegen. Ein Vergleich der Raum- und Tieftemperaturspektren in diesem Intervall zeigt, daß die Signale bei 22994, 22282 und 22022 cm⁻¹ (teilweise etwas frequenzverschoben) auch im 5–15 K-Spektrum auftreten und damit die beiden letzteren Banden „kalten“ Übergängen zu energetisch niedrigeren Multiplletts entsprechen (s. Tabelle 2). Ein zusätzliches, extrem schwaches Signal tritt im Tieftemperaturspektrum bei

22427 cm⁻¹ auf. Das oben erwähnte breite Signal im Raumtemperaturspektrum spaltet bei ca. 77 K andeutungsweise in zwei Komponenten bei ca. 21960 und 21940 cm⁻¹ auf, wobei nur die erstere Komponente im 5–15 K-Spektrum bei ca. 21954 cm⁻¹ schwach zu sehen ist. Wir vermuten daher eine Überlagerung von einer „heißen“ Bande (die Begleiter des „kalten“ Übergangs bei 22012 cm⁻¹ ist, s. Tabelle 2) mit einer verbotenen „kalten“ Bande.

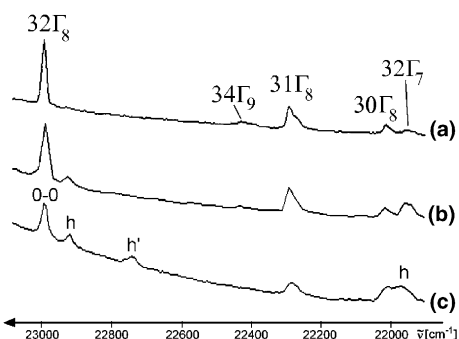


Abb. 1. Absorptionsspektren von $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3$ im Bereich 21900–23100 cm^{-1} : (a) ca. 5–15 K; (b) ca. 77 K; (c) bei Raumtemperatur. Die Γ_i bezeichnen hier und in den folgenden zwei Abbildungen die Endzustände der „kalten“ Übergänge. Mit 0-0, h und h' werden Übergänge bezeichnet, die von den Zuständen $1\Gamma_7$, $1\Gamma_9$ und $1\Gamma_8$ des Multipletts ${}^4I_{9/2}$ ausgehen und auf dem Zustand $32\Gamma_8({}^2P_{1/2})$ enden.

Aufgrund ihres Temperaturverhaltens sind die Übergänge bei 22920 und 22738 cm^{-1} eindeutig mit „heißen“ Übergängen zum Multiplett ${}^2P_{1/2}$ zu korrelieren. Die beobachteten Energieseparationen von 74 bzw. 256 cm^{-1} vom zugehörigen „kalten“ Übergang bei 22994 cm^{-1} weisen somit auf angeregte KF-Zustände ca. 74 bzw. 256 cm^{-1} über dem KF-Grundzustand hin. Analog wurden bei Verbindung **2** angeregte KF-Zustände des Grundmultipletts ${}^4I_{9/2}$ bei vergleichbaren Energien (74 bzw. 251 cm^{-1}) und bei Addukt **3** im 77 K-Spektrum (bei Raumtemperatur spaltet sich THF partiell ab) lediglich einer bei 65 cm^{-1} gefolgt. Diese Befunde werden bei den Verbindungen **1–3** auch durch den Übergang ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ bestätigt.

Nähere Analysen der Raum- und Tieftemperatur-Absorptionsspektren der Übergänge ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ und ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{17/2}$ von **1** und **2** ergaben, daß weitere angeregte KF-Zustände bei ca. 775–825 cm^{-1} und 1000–1050 cm^{-1} vorliegen könnten. Eine exaktere Bestimmung dieser KF-Energien ist nicht möglich, da die betreffenden „heißen“ Banden mit „kalten“ und „heißen“ Signalen des Überganges ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{21/2}$ überlappen.

Die bei Nd^{III} -Salzen oder -Festkörpern extrem schwachen Absorptionsübergänge zum Multiplett ${}^4I_{11/2}$ sind bei metallorganischen Nd^{III} -Verbindungen üblicherweise nicht beobachtbar, und die schwächeren zu den Multipletts ${}^4I_{13/2}$ und ${}^4I_{15/2}$ werden häufig durch intensivere binäre und ternäre C–H-Kombinationsschwingungen und Obertöne [25] verdeckt [26]. Durch Vergleich der Absorptionsspektren von **1** und **2** mit denen der entsprechenden La-Verbindungen konnten im Falle einer KBr-Pille von **1** drei KF-Zustände bei 4599, 4729 und 6562 cm^{-1} (s. Abb. 2), und im Falle von gelöstem **2** einer bei 6575 cm^{-1} zweifelsfrei erfaßt werden. Bei Addukt **3** liegen möglicherweise KF-Zustände bei 6149 cm^{-1} und 6361 cm^{-1} vor.

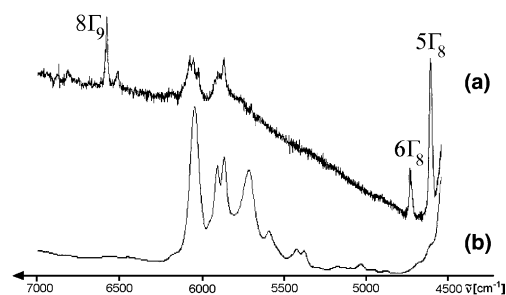


Abb. 2. Absorptionsspektren im Bereich 4500–7000 cm^{-1} : (a) $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3$, Pille, ca. 77 K; (b) $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$, Öl, Raumtemperatur.

Die beiden „kalten“ Übergänge zum Multiplett ${}^4F_{3/2}$ sind bei den hier untersuchten Komplexen jeweils deutlich zu erkennen. Die beobachteten KF-Aufspaltungen dieses Multipletts betragen bei den Verbindungen **1**, **2** und **3** jeweils 684, 696 und 397 cm^{-1} . Da die KF-Aufspaltung dieses Multipletts zumindest im Rahmen eines KF-Ansatzes erster Ordnung lediglich durch den KF-Parameter B_0^2 hervorgerufen wird, dürfte dieser Parameter bei den basenfreien Komplexen **1** und **2** um den Faktor ca. 1.7 größer sein als beim Addukt **3** (im Falle von **1** sollte dieser Faktor geringfügig kleiner sein als bei **2**).

Die im restlichen NIR- sowie im Vis-Bereich bei ca. 5–15 K beobachteten KF-Energien der Verbindung **1** (s. Abb. 3) sind in Tabelle 2 angegeben. Schwierigkeiten ergeben sich allerdings bei der Ableitung des KF-Aufspaltungsmusters des Multipletts ${}^2G_{17/2}$, da hier die rein elektronischen Signale des Überganges ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{17/2}$ vergleichbare Bandenlagen haben wie die vibronischen des Überganges ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$. Im Gegensatz zum restlichen Spektralbereich unterscheiden sich hier die Erscheinungsbilder der bei ca. 77 K und ca. 5–15 K aufgenommenen Absorptionsspektren gravierend, was darauf hindeuten könnte, daß bei tiefen Temperaturen vibronische Banden auf Kosten von rein elektronischen an Intensität gewinnen und damit ein inkorrektes KF-Aufspaltungsmuster des Multipletts ${}^2G_{17/2}$ abgeleitet werden kann.

Mit Kenntnis des KF-Aufspaltungsmusters von **1** sowie aufgrund der großen Ähnlichkeit der 77 K-Absorp-

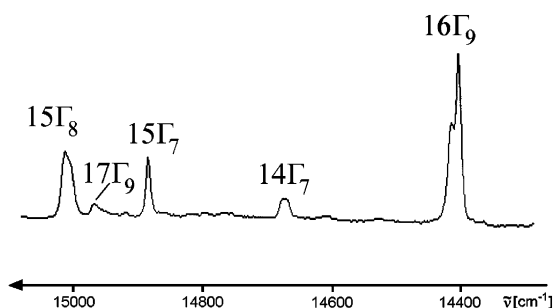


Abb. 3. Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3$ (glasartig erstarrte Methylcyclohexan-Lösung, 5–15 K) im Bereich des Überganges ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$.

tionsspektren der Komplexe **1** und **2** gelang in letzterem Fall die Separation von „kalten“ und „heißen“ Übergängen bereits im 77 K-Spektrum, so daß sich die in Tabelle 2 angegebenen KF-Energien von Verbindung **2** auf diese Temperatur beziehen. (Die oben erwähnten Schwierigkeiten im Falle des Multipletts ${}^2G_{7/2}$ gelten auch hier.) Die in Tabelle 3 angeführten Bandenlagen von Addukt **3** wurden dem bei ca. 5–15 K vermessenen Absorptionsspektrum entnommen.

Im Gegensatz zu den bislang optisch untersuchten Mono- und Bisaddukten des unsubstituierten Grundkörpers NdCp_3 wurden die bei den Verbindungen **1** und **2** im UV-Bereich erwarteten intensiveren Übergänge zu den Multipletts ${}^2D_{15/2}$, ${}^2P_{3/2}$, ${}^4D_{5/2}$, ${}^4D_{3/2}$ und ${}^4D_{1/2}$ durch einen Charge-transfer-Übergang weitgehend überdeckt (lediglich ein Signal bei 23952 cm^{-1} ist bei **1** beobachtbar), bei Addukt **3** sind sie jedoch teilweise experimentell erfassbar (vide infra).

Da die Kristall- und Molekülstrukturen und damit die Lagen der pseudo-dreizähligen Hauptachsen zueinander und zu markanten Flächen oder Kanten der Einkristalle von **1** nicht bekannt sind und **2** als Öl anfällt, kann vorerst nicht auf optische Polarisationsmessungen zur Identifikation der beobachteten Banden zurückgegriffen werden [27,28]. Gleichfalls liefern MCD-Messungen gelöster ungeradzähliger f^n -Systeme prinzipiell nicht ausreichend viele Informationen, um bei bekanntem Ausgangszustand auch den Endzustand eines Überganges eindeutig zu identifizieren [29]. Aus diesem Grunde wird hier zweckmäßiglicherweise von der sogenannten „rechnerischen Identifizierung“ [1,11] Gebrauch gemacht. Diese Methode beruht auf dem Befund, daß die KF-Parameter einer betrachteten Verbindungsklasse innerhalb einer Ln-Halbserie nicht gravierend variieren [8], Tabelle 8, S. 175, so daß bei Kenntnis der KF-Parameter benachbarter Elemente die des untersuchten Elementes grob abgeschätzt werden können [1,11]. Außerdem geht diese Methode davon aus, daß die Parameter des freien Ions der betrachteten Ln-Verbindung von einer chemisch eng verwandten Verbindungsklasse übernommen werden können [1,11]. Die so abgeschätzten Parameter werden in die Energiematrix des betreffenden f^n -Systems (bezüglich des oben angegebenen phänomenologischen Hamilton-Operators) eingesetzt. Falls die Diagonalisierung dieser Matrix zu Eigenwerten führt, die vergleichbar mit den beobachteten Lagen der „kalten“ Absorptionsübergänge sind, können diese entsprechend den Ergebnissen der Rechnung zugeordnet werden.

Realistisch erscheinende Schätzwerte für die Parameter des freien Ions sowie des KF zur rechnerischen Identifizierung der „kalten“ Absorptionssignale der Verbindungen **1** und **2** wurden folgendermaßen erhalten: Um der mutmaßlichen größeren Kovalenz dieser Komplexe (im Vergleich zu $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$) Rechnung zu tragen, wurden F^2 von $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$ [26] um ca. 1% und ζ_{4f} um ca. 0.5% reduziert, während

die restlichen Parameter des freien Ions nicht verändert wurden. Im Falle der verwendeten KF-Parameter wurde das arithmetische Mittel der Parameterwerte von $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$ [10] und $\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3$ [11] gebildet. Für Verbindung **3** dienten die Parameter von $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$ [26] als Startparameter.

Die Diagonalisierung der Energiematrix des f^3 -Systems, in die die oben definierten Parametersätze der Verbindungen **1–3** eingesetzt worden waren, führte jeweils zu Eigenwerten, die mit den beobachteten Lagen der „kalten“ Übergänge vergleichbar sind. Im Sinne der Methode der „rechnerischen Identifizierung“ wurden die Endzustände dieser Übergänge mit den entsprechenden berechneten Zuständen korreliert (wegen mehrfacher Verletzung der Auswahlregeln wurden auch einige der „kalten“ symmetrieverbotenen $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ -Übergänge zugeordnet), und in einem weiteren Schritt die offenen Parameter des phänomenologischen Hamilton-Operators den Energien der so zugeordneten KF-Zustände der Komplexe **1–3** angepaßt. Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden dabei α sowie β von $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$ [26] übernommen und γ , T^i , M^k , und P^k auf die entsprechenden Werte von $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ [30] festgelegt; die restlichen Parameter wurden variiert. Bei 60, 57 und 74 Zuordnungen wurden für die Komplexe **1–3** reduzierte r.m.s.-Abweichungen [8], S. 182, von 24.7, 23.1 und 29.0 cm^{-1} erzielt (s. Tabellen 2–4).

4.2. Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2

Unter Verwendung der berechneten Wellenfunktionen und Eigenwerte des Komplexes **1** wurde dessen Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 auf der Grundlage der van-Vleck-Beziehung [31] berechnet. Um etwaige Kovalenzeffekte zu berücksichtigen, wurde dabei der geläufige Magnetfeld-Operator $L+2S$ durch $kL+2S$ ersetzt (k steht für den Orbitalreduktionsfaktor [32], der bei Ln^{III} -Verbindungen Werte zwischen 0.975 und 1.0 annimmt). Unter Verwendung von $k = 0.98$ und den oben genannten Randbedingungen wurde innerhalb des gesamten Meßbereiches gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erzielt (s. Abb. 4).

4.3. Aufstellung der experimentorientierten MO-Schemata (im f -Bereich)

Die Einsetzung der KF-Parameter von **1** und **3** in die Energiematrix des spinfreien, und die Einsetzung der KF- und Spin-Bahn-Kopplungsparameter von **1** bzw. **3** in die Energiematrix des spinbehalteten f^1 -Systems führt – nach deren Diagonalisierung – zu den in den Abb. 5 und 6 veranschaulichten experimentorientierten nichtrelativistischen [15] bzw. relativistischen [16] MO-Schemata (im f -Bereich). Zu Vergleichszwecken werden dort auch diejenigen von $[\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Cp})_3(\text{NCCH}_3)_2]$ [33] angegeben.

Tabelle 3
Vergleich des berechneten und des experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3(\text{THF})]$

Multiplett	KF-Zustand		Ber. Energie	Exp. Energie ^a
$^4\text{I}_{9/2}^b$	$1\Gamma_4^c$	$\pm 5/2^d$	0	0
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	95	65 ^e
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_4$	$\pm 1/2$	384	
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	560	
$^4\text{I}_{9/2}$	$3\Gamma_4$	$\pm 7/2$	819	
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_4$	$\pm 1/2$	2067	
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	2136	
$^4\text{I}_{11/2}$	$5\Gamma_4$	$\pm 5/2$	2204	
$^4\text{I}_{11/2}$	$6\Gamma_4$	$\pm 11/2$	2392	
$^4\text{I}_{11/2}$	$7\Gamma_4$	$\pm 7/2$	2469	
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	2534	
$^4\text{I}_{13/2}$	$8\Gamma_4$	$\pm 1/2$	4037	
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	4078	
$^4\text{I}_{13/2}$	$9\Gamma_4$	$\pm 1/2$	4156	
$^4\text{I}_{13/2}$	$10\Gamma_4$	$\pm 13/2$	4344	
$^4\text{I}_{13/2}$	$11\Gamma_4$	$\pm 7/2$	4432	
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	4511	
$^4\text{I}_{13/2}$	$12\Gamma_4$	$\pm 11/2$	4568	
$^4\text{I}_{15/2}$	$13\Gamma_4$	$\pm 5/2$	5862	
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_{5/6}$	$\pm 1/2$	5980	
$^4\text{I}_{15/2}$	$14\Gamma_4$	$\pm 7/2$	6197	6194
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_{5/6}$	$\pm 15/2$	6378	6361
$^4\text{I}_{15/2}$	$15\Gamma_4$	$\pm 7/2$	6626	
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	6718	
$^4\text{I}_{15/2}$	$16\Gamma_4$	$\pm 11/2$	6727	
$^4\text{I}_{15/2}$	$17\Gamma_4$	$\pm 13/2$	6814	
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	11274	11261
$^4\text{F}_{3/2}$	$18\Gamma_4$	$\pm 1/2$	11581	11628
$^4\text{F}_{5/2}$	$19\Gamma_4$	$\pm 5/2$	12308	12273
$^4\text{F}_{5/2}$	$20\Gamma_4$	$\pm 7/2$	12458	12492
$^2\text{H}_{29/2}$	$11\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	12459	12492
$^4\text{F}_{5/2}$	$12\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	12535	12519
$^4\text{F}_{5/2}$	$21\Gamma_4$	$\pm 5/2$	12584	12618
$^2\text{H}_{29/2}$	$22\Gamma_4$	$\pm 1/2$	12719	12744
$^2\text{H}_{29/2}$	$13\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	12844	12855
$^2\text{H}_{29/2}$	$23\Gamma_4$	$\pm 5/2$	12894	12905
$^4\text{F}_{7/2}$	$24\Gamma_4$	$\pm 7/2$	13241	13210
$^4\text{F}_{7/2}$	$25\Gamma_4$	$\pm 5/2$	13497	13493
$^4\text{F}_{7/2}$	$14\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	13511	13526
$^4\text{S}_{3/2}$	$15\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	13584	13592
$^4\text{S}_{3/2}$	$26\Gamma_4$	$\pm 1/2$	13602	13613
$^4\text{F}_{7/2}$	$27\Gamma_4$	$\pm 1/2$	13697	13695
$^4\text{F}_{9/2}$	$16\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	14557	14550
$^4\text{F}_{9/2}$	$28\Gamma_4$	$\pm 7/2$	14760	14736
$^4\text{F}_{9/2}$	$29\Gamma_4$	$\pm 5/2$	14850	14830
$^4\text{F}_{9/2}$	$17\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	14862	14861
$^4\text{F}_{9/2}$	$30\Gamma_4$	$\pm 1/2$	14876	14881
$^2\text{H}_{11/2}$	$31\Gamma_4$	$\pm 11/2$	15930	15941
$^2\text{H}_{11/2}$	$18\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	15982	15957
$^2\text{H}_{11/2}$	$32\Gamma_4$	$\pm 7/2$	15992	15957
$^2\text{H}_{11/2}$	$33\Gamma_4$	$\pm 1/2$	16038	16033
$^2\text{H}_{11/2}$	$19\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	16069	16069
$^2\text{H}_{11/2}$	$34\Gamma_4$	$\pm 5/2$	16087	16090
$^4\text{G}_{5/2}$	$35\Gamma_4$	$\pm 5/2$	16842	16830
$^4\text{G}_{5/2}$	$20\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	16892	16930
$^4\text{G}_{5/2}$	$36\Gamma_4$	$\pm 1/2$	17071	17020
$^4\text{G}_{7/2}$	$37\Gamma_4$	$\pm 5/2$	17201	17190
$^4\text{G}_{7/2}$	$21\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	17307	17265
$^4\text{G}_{17/2}$	$38\Gamma_4$	$\pm 7/2$	17331	17367
$^4\text{G}_{7/2}$	$39\Gamma_4$	$\pm 1/2$	17410	17409
$^4\text{G}_{7/2}$	$40\Gamma_4$	$\pm 5/2$	18700	18730
$^4\text{G}_{7/2}$	$41\Gamma_4$	$\pm 7/2$	18852	18829
$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	18909	18882

Fortsetzung von Tabelle 3

Multipllett	KF-Zustand		Ber. Energie	Exp. Energie ^a
² K _{13/2}	42Γ ₄	±1/2	19007	18997
⁴ G _{7/2}	43Γ ₄	±1/2	19108	19077
² K _{13/2}	23Γ _{5/6}	±3/2	19217	19227
⁴ G _{9/2}	44Γ ₄	±5/2	19300	19279
⁴ G _{9/2}	45Γ ₄	±7/2	19362	19305
⁴ G _{9/2}	24Γ _{5/6}	±3/2	19373	19361
⁴ G _{9/2}	46Γ ₄	±1/2	19448	19501
⁴ G _{9/2}	25Γ _{5/6}	±9/2	19523	19520
² K _{13/2}	47Γ ₄	±5/2	19569	19547
² K _{13/2}	48Γ ₄	±7/2	19667	19631
² K _{13/2}	26Γ _{5/6}	±9/2	19826	19810
² K _{13/2}	49Γ ₄	±11/2	19914	19908
² K _{13/2}	50Γ ₄	±13/2	19972	19968
² G _{19/2}	27Γ _{5/6}	±9/2	20761	20717
⁴ G _{11/2}	51Γ ₄	±7/2	20764	20738
² K _{15/2}	52Γ ₄	±1/2	20881	20912
² K _{15/2}	28Γ _{5/6}	±3/2	20940	20942
² D _{13/2}	29Γ _{5/6}	±3/2	20988	21000
² K _{15/2}	53Γ ₄	±1/2	21027	21084
⁴ G _{11/2}	54Γ ₄	±5/2	21108	21105
⁴ G _{11/2}	55Γ ₄	±5/2	21162	21128
⁴ G _{11/2}	30Γ _{5/6}	±9/2	21163	21204
² K _{15/2}	56Γ ₄	±1/2	21233	21290
² K _{15/2}	57Γ ₄	±5/2	21297	21322
⁴ G _{11/2}	31Γ _{5/6}	±3/2	21414	21468
² K _{15/2}	58Γ ₄	±7/2	21515	21540
⁴ G _{11/2}	59Γ ₄	±1/2	21542	21570
⁴ G _{11/2}	32Γ _{5/6}	±3/2	21603	21626
⁴ G _{11/2}	60Γ ₄	±11/2	21641	21659
² K _{15/2}	61Γ ₄	±7/2	21746	21697
² K _{15/2}	33Γ _{5/6}	±9/2	21753	
² K _{15/2}	62Γ ₄	±11/2	21850	21839
² K _{15/2}	63Γ ₄	±13/2	21995	22002
² K _{15/2}	34Γ _{5/6}	±15/2	22054	22056
² P _{1/2}	64Γ ₄	±1/2	23079	23068
² D _{15/2}	65Γ ₄	±5/2	23455	
² D _{15/2}	35Γ _{5/6}	±3/2	23817	
² D _{15/2}	66Γ ₄	±1/2	24014	
² P _{3/2}	36Γ _{5/6}	±3/2	25920	
² P _{3/2}	67Γ ₄	±1/2	26129	
⁴ D _{5/2}	68Γ ₄	±1/2	27303	(27070)
⁴ D _{3/2}	37Γ _{5/6}	±3/2	27452	(27175)
⁴ D _{3/2}	69Γ ₄	±1/2	27616	(27315)

Alle Werte in cm⁻¹.^a Dem Absorptionsspektrum der THF/MeTHF-Lösung bei ca. 5–15 K entnommen.^b Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.^c Hier wird die Bethesche Γ-Symbolik für die Doppelgruppe C_{3v}' verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ_i sind (bei festgehaltenem i) nach steigender Energie geordnet.^d Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen ± M_J grob charakterisiert.^e Dem Absorptionsspektrum bei 77 K entnommen.^f Einklammerte Werte wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt.

5. Diskussion

Die in Tabelle 4 angegebenen Parametersätze beschreiben die KF-Aufspaltungsmuster der Komplexe 1–3 mit der üblichen Güte von Nd^{III}-Verbindungen mit größeren KF-Aufspaltungseffekten. Ähnlich wie bei diversen anderen Molekülkomplexen des Nd^{III} (s. Tabelle 5, Literaturangaben) werden insbesondere bei den Verbindungen 1 und 2 die KF-Energien des

stark mischenden Multipletts ⁴G_{5/2} (hypersensitiver Bereich) nur mangelhaft reproduziert (s. Tabelle 2). Sollten sämtliche der in Tabelle 2 angegebenen (dem 5–15 K-Absorptionsspektren von 1 entnommenen) KF-Folgeenergien des Multipletts ²G_{17/2} rein elektronischer und nicht teilweise vibronischer Natur sein, dann wären die vier Energiedifferenzen zwischen den jeweiligen berechneten und experimentellen KF-Energien mit 71, 62, 60 und 50 cm⁻¹ einigermaßen konstant, so daß die auf

Tabelle 4

Die für die Verbindungen $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3$, $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$ und $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3(\text{THF})]$ repräsentativen Parametersätze

Parameter	$\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3$	$\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$	$[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3(\text{THF})]$
F^2	69254	69478	69942
F^4	51662	51496	51577
F^6	34800	35003	35056
ζ_{4f}	879	877	885
α	[21.35] ^a	[21.35]	[21.35]
β	[−680.22]	[−680.22]	[−680.22]
γ	[1586]	[1586]	[1586]
T^2	[377]	[377]	[377]
T^3	[40]	[40]	[40]
T^4	[63]	[63]	[63]
T^6	[−292]	[−292]	[−292]
T^7	[358]	[358]	[358]
T^8	[354]	[354]	[354]
M^0	[1.97]	[1.97]	[1.97]
M^2	[1.1]	[1.1]	[1.1]
M^4	[0.75]	[0.75]	[0.75]
P^2	[255]	[255]	[255]
P^4	[191]	[191]	[191]
P^6	[127]	[127]	[127]
B_0^2	−2733	−2831	−1559
B_0^4	1256	1172	1536
B_0^6	911	929	789
B_3^4	—	—	−602
B_3^6	—	—	805
B_6^6	−2521	−2504	−1578
$N_v/\sqrt{4\pi}$	1646	1669	1166
sigma	24.7 (60) ^b	23.1(57)	29 (74)

Alle Werte in cm^{-1} .^a Eingezeichnete Werte wurden während der Anpassungsprozeduren auf den Werten von $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$ [26] bzw. $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ [30] konstant gehalten.^b Anzahl der angepaßten KF-Energien in runden Klammern.

den Schwerpunkt des Multipletts bezogene KF-Aufspaltung gut wiedergegeben würde (s. Tabelle 2).

Oberhalb von 23000 cm^{-1} wurde bei Verbindung **2** kein einziges Signal von f-f-Charakter, bei **1** ein einziges

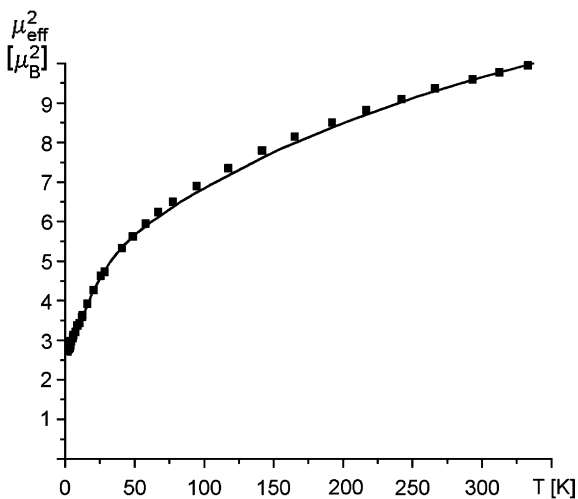


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 von $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3$: ■■■■ experimentelle Werte; — berechnet für $k = 0.98$.

(23952 cm^{-1}) und bei **3** drei breitere Signale (bei ca. 27070 , 27175 , 27315 cm^{-1}) gefunden. Die KF-Energie von 23952 cm^{-1} des Komplexes **1** ließ sich in befriedigender Weise rechnerisch reproduzieren (s. Tabelle 2), während die drei oben erwähnten KF-Energien des Addukts **3** offenbar keine rechnerischen Gegenstücke haben. Ähnliche Erfahrungen machten wir bereits früher bei $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$ (hier liegen diese Banden bei vergleichbaren 27119 , 27229 und 27390 cm^{-1} [26]), und kürzlich bei ψ -trigonal-bipyramidalen Chelatkomplexen der Stöchiometrien $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ und $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ [34] sowie bei $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{EME})]$ -Einkristallen [1] (EME = Essigsäuremethylester).

Diese Befunde können folgendermaßen erklärt werden: Falls f- und Charge-transfer-Zustände vergleichbare Energien haben, mischen f- und Ligandenfunktionen stärker, so daß die Parameter der interelektronischen Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung der energetisch höher gelegenen Multipletts merklich reduziert werden. Im Rahmen von KF-Rechnungen werden jedoch konstante F^2 -, F^4 -, F^6 - und ζ_{4f} -Parameter für die gesamte f^n -Konfiguration angenommen [23], so daß sich zu hohe berechnete

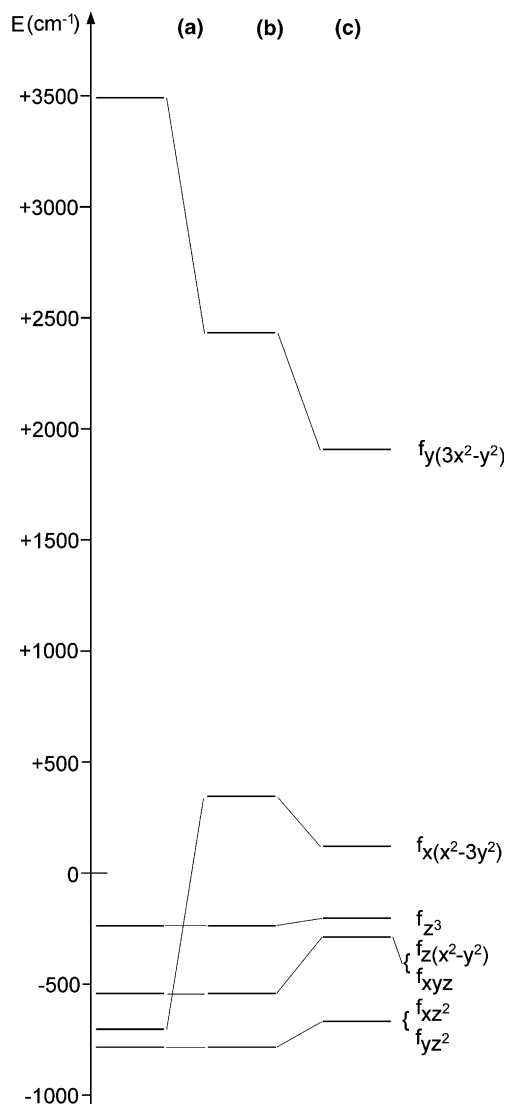


Abb. 5. Experimentorientierte und berechnete nichtrelativistische MO-Schemata: (a) ψ -trigonal-planarer Modellkomplex $\text{Nd}(\eta^3\text{-Cp})_3$ (ber., Lit. [17] entnommen); (b) wie (a), jedoch B_0^0 auf die Hälfte reduziert; (c) $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3$ (exp.).

Schwerpunktenergien der energetisch höheren Multipl-
etts ergeben.

Mangels verlässlicher F^2 - und ζ_{4f} -Werte des gasförmigen freien Nd^{3+} -Ions können keine quantitativen Werte für die nephelauxetischen Parameter β ($\beta = F^2(\text{Komplex})/F^2(\text{freies Ion})$ [13]) bzw. die relativistischen nephelauxetischen Parameter β' ($\beta' = \zeta_{4f}(\text{Komplex})/\zeta_{4f}(\text{freies Ion})$ [14]) der Komplexe 1–3 angegeben werden. Die Insertion der Verbindungen 1–3 in empirische nephelauxetische und relativistische nephelauxetische Reihen von Molekülkomplexen des Nd^{III} kann jedoch Tabelle 5 entnommen werden. Offenbar entsprechen die Slater-Parameter F^2 der Komplexe 1 und 2 den niedrigsten bislang gefundenen Werten bei Nd^{III} -Verbindungen (s. Tabelle 5), und der von Addukt 3 ist merklich niedriger als die sämtlicher bisher KF-theo-

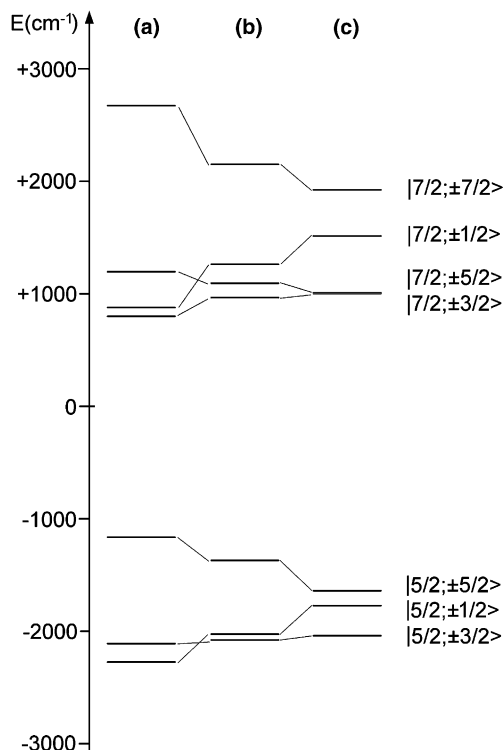


Abb. 6. Experimentorientierte relativistische MO-Schemata: (a) $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3$ (exp.); (b) $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3(\text{THF})]$ (exp.); (c) $[\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}(\text{Cp})_3(\text{NCCH}_3)_2]$ (exp., Lit. [33] entnommen).

retisch analysierter Monoaddukte des unsubstituierten Grundkörpers NdCp_3 . Demnach bewirkt der $[\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu}]^-$ - bzw. $[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]^-$ -Ligand im Vergleich zum unsubstituierten Cp-Liganden eine merklich gesteigerte Kovalenz.

Die in Tabelle 5 angegebene verkürzte nephelauxetische Reihe molekularer Nd^{III} -Verbindungen sowie von $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ stimmt nicht – ähnlich wie bei Sm^{III} -Verbindungen [11] – mit der entsprechenden relativistischen nephelauxetischen Reihe überein.

Der Parameter $N_v/\sqrt{4\pi} = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{(B_q^k)^2}{2k+1}}$ wird als ein relatives Maß β für die vom Zentralion wahrgenommene globale Ligandenfeldstärke betrachtet [12]. Mit den KF-Parametern von 1–3 ergeben sich $N_v/\sqrt{4\pi}$ -Werte von 1646, 1669 und 1166 cm^{-1} . Die beiden ersten Werte entsprechen den größten jemals bei Nd^{III} -Verbindungen gefundenen globalen Ligandenfeldstärken. Die individuelle, z. B. auf einen $[\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu}]^-$ -Liganden bezogene Ligandenfeldstärke beträgt somit ca. 550 cm^{-1} , und die auf ein C-Atom bezogene ca. 110 cm^{-1} (die entsprechenden Werte beim $[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]^-$ -Liganden sind nur geringfügig größer).

Mangels Verfügbarkeit der Strukturdaten von 1 und 2 kann vorläufig nicht entschieden werden, ob die geringfügig größere Ligandenfeldstärke des $[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]^-$ -Liganden strukturelle Gründe hat oder auf den größeren positiven induktiven Effekt des SiMe_3 -im Vergleich zum tBu -Substituenten zurückzuführen ist.

Tabelle 5

KF-Parameter, globale Ligandenfeldstärken, F^2 - und ζ_{4f} -Werte ausgewählter molekularer Nd^{III} -Verbindungen sowie von $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ (geordnet nach ansteigendem F^2)

Verbindung	B_0^2	B_0^4	B_0^6	B_3^4	B_3^6	B_6^6	$N/\sqrt{4\pi}$	F^2	ζ_{4f}	Lit.
$\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3$	-2733	1256	911	-	-	-2521	1646	69254	878.5	d.A.
$\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$	-2831	1172	927	-	-	-2504	1669	69478	876.5	d.A.
$\text{Nd}(\text{Cp}^{\text{P}})_3^{\text{a}}$	-791	1564	1667	-	-	-1686	1024	69641	877	[34]
$\text{Nd}(\text{Btmsm})_3^{\text{b}}$	-1974	856	-146	-1042	-463	745	1105	69794	895	[35]
$\text{Nd}(\text{OAr}')_3^{\text{c,d}}$	-2495	814	-858	-	-	1264	1273	69917	890	[36]
$[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3(\text{THF})]$	-1559	1536	789	-602	805	-1578	1166	69942	885	d.A.
$\text{Nd}(\text{Btmsa})_3^{\text{d,e}}$	-2912	920	-516	-	-	331	1352	69980	882	[37]
$\text{Nd}(\text{OAr}')_3^{\text{f}}$	-2460	772	-840	-387	-695	1176	1285	69982	889	[36]
$[\text{Nd}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]_3^{\text{g}}$	213	-3757	675	-	-	-	1270	70016	858	[38]
$[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$	-1789	1554	-63	325	1111	-1341	1183	70037	883	[26]
$\text{Nd}(\text{Btmsa})_3^{\text{e,f}}$	-2852	855	-376	-357	382	276	1342	70056	883	[39]
$\text{Nd}(\text{Cp}^{\text{O}})_3^{\text{h}}$	-796	1840	971	-	-	-2285	1174	70164	877.5	[34]
$[\text{Nd}(\text{Btmsa})_3(\text{CNCy})_2]^{\text{i}}$	-1712	1969	125	-	-	390	1021	70219	874	[40]
$[\text{Nd}(\text{Btmsa})_3(\text{THF})]$	-2199	806	-286	-1253	181	23	1183	70274	882	[16]
$[\text{La}(\text{Cp})_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$	-594	1868	1528	-	-	-2032	1128	70294	875	[33]
$[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{NCCH}_3)]$	-1582	910	733	579	878	-1970	1193	70501	874.5	[33]
$[\text{Nd}(\text{allyl})_3(\text{Dioxan})_{2/2}]$	-1445	-771	1591	-2061	705	104	1304	70514	879	[41]
$[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{CNCy})]^{\text{h}}$	-1831	1551	-72	628	1246	-1381	1188	70826	872	[42]
$\text{Nd}(\text{BA})_3^{\text{j}}$	-1329	-656	1071	-	-	533	719	71581	876	[43]
$\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$	163	-336	-713	-	-	462	326	71866	880	[30]

Alle Werte in cm^{-1} .

^a $\text{Cp}^{\text{P}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$.

^b Btmsm = Bis(trimethylsilyl)methyl.

^c OAr' = 2,6-Di(t-butyl)phenolato.

^d Unter Annahme von D_{3h} -Symmetrie angepaßt.

^e Btmsa = Bis(trimethylsilyl)amido.

^f Unter Annahme von C_{3v} -Symmetrie angepaßt.

^g $\text{Tp}^{\text{Me}_2} = \text{Hydrotris}(3,5\text{-Me}_2\text{-pyrazolyl})\text{borato}$.

^h $\text{Cp}^{\text{O}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$.

ⁱ Cy = C_6H_{11} .

^j BA = N,N'-Bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato.

Bei $[\text{Ln}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) wurden globale Ligandenfeldstärken in der Gegend von 1250 cm^{-1} gefunden [38,44] und bei PrTp_3 eine individuelle des Tp-Liganden von ca. 190 cm^{-1} [45]. Vernachlässigt man versuchsweise den Beitrag des Tp^{Me_2} -Liganden zur globalen Ligandenfeldstärke, dann wären mit dem $[\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8]^{2-}$ -Liganden bei $[\text{Ln}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ eine individuelle Ligandenfeldstärke von ca. 1250 cm^{-1} und mit einem C-Atom eine von ca. 156 cm^{-1} verbunden.

Im Falle von $\text{Nd}(\text{Btmsm})_3$ haben wir kürzlich eine individuelle Ligandenfeldstärke von 368 cm^{-1} für den Btmsm-Liganden gefunden [35]. Offenbar ist die auf ein C-Atom bezogene Ligandenfeldstärke bei den oben besprochenen π -Komplexen erheblich niedriger als bei der überwiegend σ -gebundenen Verbindung $\text{Nd}(\text{Btmsm})_3$. Diese Befunde sollen nachstehend versuchsweise durch die jeweiligen Ln-C-Abstände erklärt werden: Die Nd-C-Abstände von **1**, $[\text{Nd}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ und $\text{Nd}(\text{Btmsm})_3$ sind derzeit noch nicht bekannt, jedoch die von trigonal-planarem $\text{Sm}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (2.76 \AA) [3] als Modellkomplex für **1**, sowie die von $[\text{Sm}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ (2.622 \AA) [46] und $\text{Sm}(\text{Btmsm})_3$ (2.33 \AA) [47].

Bei salzartigen Verbindungen wie $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$ und $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{2+}$ nehmen die KF-Effekte mit ungefähr der

sechsten Potenz des Abstandes vom Zentralion ab [48]. Akzeptiert man diesen Wert auch für $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3$, $[\text{Ln}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ und $\text{Ln}(\text{Btmsm})_3$, dann müßte das Produkt aus der Ligandenfeldstärke pro C-Atom und der sechsten Potenz des Ln-C-Abstandes für diese Verbindungen konstant sein. Verwendet man die hier gefolgerte Ligandenfeldstärke pro C-Atom von Verbindung **1**, $[\text{Nd}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ und $\text{Nd}(\text{Btmsm})_3$ und ersatzweise die oben angegebenen Sm-C-Abstände von $\text{Sm}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $[\text{Sm}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ und $\text{Sm}(\text{Btmsm})_3$, dann ergeben sich annähernd konstante Werte (in den verwendeten Einheiten) von ca. 134000, 135000 und 137000, so daß sich in der Tat die Abstufung der Ligandenfeldstärke pro C-Atom durch die unterschiedlichen Ln-C-Abstände erklären läßt.

Die Ligandenfeldstärke des Adduktes **3** ist zwar mit 1166 cm^{-1} deutlich niedrigerer als die der basenfreien Verbindungen **1** (1646 cm^{-1}) und **2** (1669 cm^{-1}), sie bewegt sich jedoch im typischen Rahmen von Monoaddukten des Grundkörpers NdCp_3 (s. Tabelle 5). Vernachlässigt man versuchsweise die Verzerrung der $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4'\text{Bu})_3$ -Einheit beim Übergang von der trigonal-planaren zur trigonal-pyramidalen Struktur, dann sollten durch Einführung eines zusätzlichen axialen Liganden die Parameter B_0^2 und B_0^4 jeweils positiver

werden [15]. Gemäß den Anpassungsrechnungen fällt dieser Effekt beim (negativen) B_0^2 deutlich stärker aus als beim (positiven) B_0^4 , so daß sich beim Monoaddukt **3** erheblich niedrigere Ligandenfeldstärken ergeben als bei den basenfreien Verbindungen **1** und **2**.

In Abb. 5 wird das experimentorientierte nichtrelativistische MO-Schema (im f-Bereich) von Verbindung **1** mit dem berechneten (SW- $X\alpha$ -Näherung) des trigonalplanaren Modellkomplexes $\text{Nd}(\eta^5\text{-Cp})_3$ [17] verglichen. Offenbar ist die berechnete energetische Aufspaltung der f-Orbitale erheblich größer als die aus Experimenten gefolgerte, außerdem liegen auf den ersten Blick gravierend unterschiedlich erscheinende Sequenzen der f-Orbitale vor.

Die Anpassung der freien Parameter des phänomenologischen Hamilton-Operators für das spinfreie f^1 -System an die berechneten Orbitalenergien des Modellkomplexes $\text{Nd}(\eta^5\text{-Cp})_3$ führt zu $B_0^2 = -3428 \text{ cm}^{-1}$, $B_0^4 = 2904 \text{ cm}^{-1}$, $B_0^6 = 1065 \text{ cm}^{-1}$, $B_6^6 = -5919 \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man diese Werte mit denen von Verbindung **1** (Tabelle 4), dann wird offenkundig, daß vor allem der KF-Parameter B_6^6 (der die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen $f_{x(x^2-3y^2)}$ und $f_{y(3x^2-y^2)}$ beschreibt) durch die Modellrechnung stark überbewertet wird. Falls der berechnete Parameter B_6^6 versuchsweise auf die Hälfte reduziert wird (und die restlichen KF-Parameter beibehalten werden), erhält man befriedigende Übereinstimmung zwischen dem berechneten MO-Schema von $\text{Nd}(\text{Cp})_3$ und dem experimentorientierten von Verbindung **1** (s. Abb. 5).

Eine INDO/1-Rechnung ergab für den ψ -trigonalplanaren Modellkomplex $\text{Pr}(\eta^5\text{-Cp})_3$ [49] die gleiche Sequenz der f-Orbitale, wie wir bei $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$ gefunden haben [15], allerdings war die berechnete Totalaufspaltung von 1545 cm^{-1} [49] merklich kleiner als die experimentorientierten von $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$ (2189 cm^{-1} [15]) oder Verbindung **1** (2576 cm^{-1}) bzw. $\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})_3$ (2565 cm^{-1} [11]).

Als Meßplatte für eventuelle spätere relativistische Modellrechnungen der Elektronenstrukturen von Verbindung **1** und Addukt **3** werden in Abb. 6 die experimentorientierten relativistischen MO-Diagramme dieser Verbindungen im f-Bereich angegeben. Zu Vergleichszwecken ist dort auch diejenige von $[\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Cp})_3(\text{NCCH}_3)_2]$ angeführt.

Ergebnisse aufwendigerer Modellrechnungen an Monobasenaddukten des Grundkörpers NdCp_3 wurden unseres Wissens bislang noch nicht mitgeteilt, allerdings waren $[\text{Pr}(\text{Cp})_3(\text{THF})]$ und $[\text{Pr}(\text{Cp})_3(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]$ Gegenstand von INDO/1-Rechnungen [49]. Diese führten zu gleichen Sequenzen der f-Orbitale, wie wir sowohl früher für diese Verbindungen [50] als auch für $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$ und $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]$ [50] und hier für Addukt **3** auf experimentorientierter Basis gefunden haben. Die berechneten Totalaufspaltungen der f-Orbitale sind bei $[\text{Pr}(\text{Cp})_3(\text{THF})]$ und bei $[\text{Pr}(\text{Cp})_3(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]$ mit 997 bzw. 742 cm^{-1} [49] jedoch erheblich kleiner als

die experimentorientierten von $[\text{Pr}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$ (1722 cm^{-1}), $[\text{Pr}(\text{Cp})_3(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]$ (1978 cm^{-1}) [11,50], $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{MeTHF})]$ (1820 cm^{-1}) [50] und $[\text{Nd}(\text{Cp})_3(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]$ (1915 cm^{-1}) [50] oder die von Addukt **3** (1667 cm^{-1}).

Einfache Modellrechnungen im Rahmen der Näherungen des elektrostatischen Punktladungsansatzes [8], S. 189, des simple overlap- [51] und des angular overlap-Modells [52–54] sagen voraus, daß jeder zusätzlich eingeführte axiale Ligand das axiale f_{z^3} -Orbital ($l_z = 0$) zunehmend energetisch destabilisiert [15]. Diese Voraussage wurde bereits früher durch das Verbindungstriplet $\text{Nd}(\text{Btmsa})_3/[\text{Nd}(\text{Btmsa})_3(\text{THF})]/[\text{Nd}(\text{Btmsa})_3(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2]$ [40], und hier durch die Verbindungen **1**, **3** und $[\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Cp})_3(\text{NCCH}_3)_2]$ vollauf bestätigt (s. Abb. 7).

Das Kramers-Paar mit der Wellenfunktion $|5/2; \pm 1/2\rangle$ läßt sich in der $|l_z; s_z\rangle$ -Quantisierung als $\pm\sqrt{4/7}|\pm 1; \mp 1/2\rangle \mp \sqrt{3/7}|0; \pm 1/2\rangle$ und das mit der Wellenfunktion $|7/2; \pm 1/2\rangle$ als $\sqrt{3/7}|1; \mp 1/2\rangle + \sqrt{4/7}|0; \mp 1/2\rangle$ formulieren [55]. Demnach sollten im relativistischen MO-Diagramm die Wellenfunktionen $|5/2; \pm 1/2\rangle$ und $|7/2; \pm 1/2\rangle$ beim Gang von der basenfreien Verbindung **1** über das Monoaddukt **3** zum Bisaddukt $[\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Cp})_3(\text{NCCH}_3)_2]$ sukzessive energetisch destabilisiert werden. Auch diese Forderung wird durch Abb. 6 belegt.

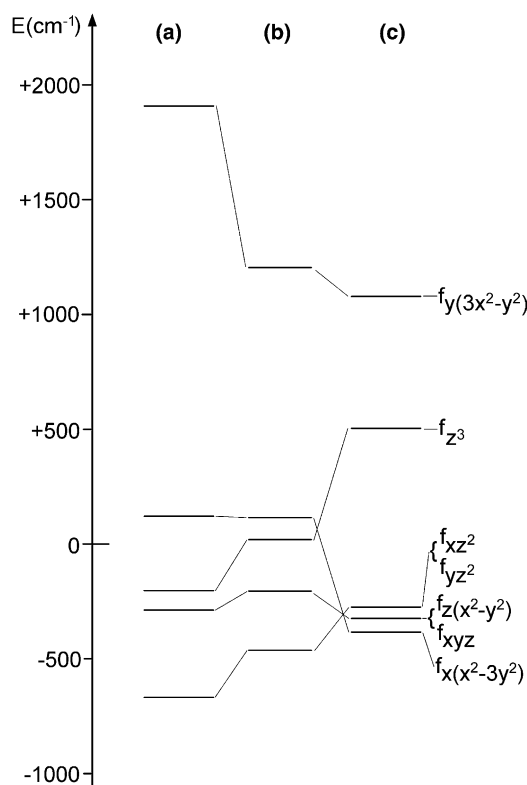


Abb. 7. Experimentorientierte nichtrelativistische MO-Schemata: (a) $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})_3$ (exp.); (b) $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})_3(\text{THF})]$ (exp.); (c) $[\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Cp})_3(\text{NCCH}_3)_2]$ (exp., Lit. [33] entnommen).

6. Schlussfolgerungen

Selbst aufwendigere Modellrechnungen scheinen derzeit die Elektronenstrukturen von metallorganischen Verbindungen der Seltenen Erden noch nicht ausreichend präzise zu beschreiben, um die Ergebnisse dieser Rechnungen zu Interpretation der optischen Spektren dieser Komplexe heranziehen zu können. Um bei bekanntem Ausgangszustand die Endzustände von Übergängen in den optischen Spektren verlässlich interpretieren zu können, ist es deshalb vorerst weiterhin erforderlich, schwierig durchzuführende optische Polarisationsmessungen an größeren orientierten Einkristallen vorzunehmen. Im Falle geradzahligere f^n -Systeme mit energetisch isolierten totalsymmetrischen KF-Grundzuständen reichen häufig bereits MCD-spektroskopische Untersuchungen von Lösungen (bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen) aus. Sollten jedoch die KF-Parameter benachbarter Ln-Systeme bereits bekannt und die Parameter des freien Ions einer chemisch eng verwandten Ln-Verbindung verfügbar sein, dann kann als Notbehelf auch die „rechnerische Identifizierung“ zur Zuordnung von Ausgangs- und Endzuständen der beobachteten Übergänge herangezogen werden.

Anerkennung

Herrn B. Powietzka (ITC-CPV) sei für die Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität von Komplex **1** gedankt. H.-D. A. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1166) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literatur

- [1] H. Schulz, C. Hagen, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 268.
- [2] H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* 95 (1995) 865 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [3] W.J. Evans, R. Keyer, J.W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* 394 (1990) 87.
- [4] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F.E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 341.
- [5] W.J. Evans, K.J. Forrestal, J.T. Leman, J.W. Ziller, *Organometallics* 15 (1996) 527.
- [6] W.J. Evans, C.A. Seibel, J.W. Ziller, *J. Amer. Chem. Soc.* 120 (1998) 6745.
- [7] S. Al-Juaid, Y.K. Gun'ko, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S. Tian, *J. Organomet. Chem.* 582 (1999) 143.
- [8] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 22, Elsevier Science, B.V., Amsterdam, 1995, pp. 121–283 Ch. 155, (und dort angegebene Literaturzitate).
- [9] H. Wietreich, M. Heffter, H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Alloys Compds.* 250 (1997) 387.
- [11] H.-D. Amberger, H. Reddmann, S. Jank, M.I. Lopes, N. Marques, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 98.
- [12] F. Auzel, O.L. Malta, *J. Phys. Paris* 44 (1983) 201.
- [13] C.K. Jørgensen, *Progr. Inorg. Chem.* 4 (1962) 73.
- [14] C.K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1971 S. 306.
- [15] S. Jank, H.-D. Amberger, *Acta Phys. Pol. A* 90 (1996) 21.
- [16] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Mater. Sci. For.* 315–317 (1999) 457.
- [17] R.J. Strittmatter, B.E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 552.
- [18] W.A. Herrmann, R. Anwender, M. Kleine, K. Öfele, J. Riede, W. Scherer, *Chem. Ber.* 125 (1992) 2391.
- [19] S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* 9 (1990) 115.
- [20] M. Heffter, H. Wietreich, H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] F. Benetollo, G. Bombieri, C.B. Castellani, W. Jahn, R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* 95 (1984) L7.
- [22] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *Energy Levels and Intensities in the Solution Absorption Spectra of the Trivalent Lanthanides*, Argonne National Laboratory Report 7358, Argonne, 1968.
- [23] W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak, J.B. Mann, in: S.P. Sinha (Ed.), *Systematics and Properties of the Lanthanides*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1982, p. 389.
- [24] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York, 1965 S. 164.
- [25] A.F. Reid, D.E. Scaife, P.C. Wailes, *Spectrochim. Acta* 20A (1964) 1257.
- [26] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 411 (1991) 331.
- [27] B. Nordèn, *Appl. Spectrosc. Rev.* 14 (1978) 157.
- [28] A. Rodger, B. Nordèn, *Circular Dichroism and Linear Dichroism*, Oxford University Press, Oxford, 1997 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [29] S.B. Piepho, B.N. Schatz, *Group Theory in Spectroscopy (With Applications To Magnetic Circular Dichroism)*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1983 S. 88.
- [30] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃*, ANL Report 1977, unveröffentlicht.
- [31] J.H. van Vleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities*, University Press, Oxford, 1932.
- [32] K.W.H. Stevens, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* 219 (1954) 542.
- [33] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopoulos, C. Apostolidis, J. Rebizant, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 622 (2001) 19.
- [34] H.-D. Amberger, H. Reddmann, H.H. Karsch, V.W. Graf, C. Qian, B. Wang, *J. Organomet. Chem.* 677 (2003) 35.
- [35] C. Guttenberger, B. Unrecht, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Inorg. Chim. Acta* 348 (2003) 165.
- [36] H.-D. Amberger, H. Reddmann, C. Guttenberger, B. Unrecht, L. Zhang, C. Apostolidis, O. Walter, B. Kanellakopoulos, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 147.
- [37] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, N.M. Edelstein, *Mol. Phys.* 90 (1997) 1013.
- [38] B. Unrecht, S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, *J. Alloys Compds.* 250 (1997) 383.
- [39] S. Jank, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta Part A* 54 (1998) 1645.
- [40] S. Jank, J. Hanss, H. Reddmann, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 1355.
- [41] H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopoulos, S. Maiwald, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* 584 (1999) 310.
- [42] H.-D. Amberger, H. Schultze, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta* 42A (1986) 657.

- [43] H.-D. Amberger, H. Reddmann, B. Unrecht, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 566 (1998) 125.
- [44] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, F.T. Edelmann, *Mol. Phys.* 88 (1996) 1439.
- [45] H.-D. Amberger, H. Reddmann, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 147.
- [46] U. Kilimann, Dissertation, Göttingen, 1994.
- [47] B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Smith, R.A. Bartlett, P.P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 3443.
- [48] J.D. Axe, G. Burns, *Phys. Rev.* 152 (1966) 331.
- [49] B. Nissen-Sobocinska, Privatmitteilung, April 1996.
- [50] H. Reddmann, H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [51] O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27.
- [52] C.K. Jørgensen, R. Pappalardo, H.H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1422.
- [53] C.E. Schäffer, C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 9 (1965) 401.
- [54] W. Urland, *Chem. Phys.* 14 (1976) 393.
- [55] J. Li, B.E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11456.