

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 331–345
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21651

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der *f*-Elemente

XXVII *. Interpretation der optischen, magnetochemischen, ESR- und NMR-spektroskopischen Eigenschaften ausgewählter Neutralbasenaddukte, die sich vom Grundkörper Tris (η^5 -cyclopentadienyl)-neodym(III) ableiten **

Hauke Reddmann, Holger Schultze, Hanns-Dieter Amberger *

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

George V. Shalimoff und Norman M. Edelstein

Materials and Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720 (USA)

(Eingegangen den 30. November 1990)

Abstract

The absorption spectrum of $(Cp-d_5)_3Nd \cdot THF-d_8$ in hydrocarbon glasses and run as pellets was measured at room and low temperatures. The bands were assigned based on calculations assuming the crystal field parameters of the Nd complex were the same as for the previously analyzed $Cp_3Pr \cdot MeTHF$. The parameters of an empirical Hamiltonian were fitted to the energies of 96 levels to give an r.m.s. deviation of 26 cm^{-1} . On the basis of the wave functions of the crystal field ground state obtained from these calculations, the observed EPR spectrum of $Cp_3Nd_{0.06}La_{0.94} \cdot THF$ could be explained. Making use of the calculated wave functions and eigenvalues the experimentally determined temperature dependence of μ_{eff}^2 of powdered $Cp_3Nd \cdot THF$ and of an oriented single crystal of $Cp_3Nd \cdot NCCH_3$ could be simulated. Assuming that the methyl protons of the γ -picoline ligand of $Cp_3Nd \cdot \gamma$ -pic and $(MeCp)_3Nd \cdot \gamma$ -pic, respectively, experience only an NMR shift of dipolar type, the paramagnetic anisotropy $\chi_{||} - \chi_{\perp}$ was estimated.

Zusammenfassung

Das Absorptionsspektrum von $(Cp-d_5)_3Nd \cdot THF-d_8$ wurde in Form von KBr-Preßlingen sowie gelöst / in glasartig erstarrenden Inertlösungsmitteln sowohl bei Raumtemperatur als auch im Tieftemperatur-

* XXVI. Mitteilung siehe Ref. 4.

** Herrn Prof. Dr. E. Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet.

bereich aufgenommen. Die Zuordnung der Absorptionsbanden erfolgte auf der Grundlage von Kristallfeld-Rechnungen, wobei angenommen wurde, daß die Kristallfeld-Parameter des früher analysierten Komplexes $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{MeTHF}$ auf $(\text{Cp-}d_5)_3\text{Nd} \cdot \text{THF-}d_8$ übertragbar sind. Die Parameter eines empirischen Hamilton-Operators wurden den Energien von 96 Kristallfeld-Zuständen angepaßt, wobei eine r.m.s.-Abweichung von 26 cm^{-1} erzielt wurde. Auf der Grundlage der erhaltenen Wellenfunktionen des Kristallfeld-Grundzustandes konnte das beobachtete ESR-Spektrum von $\text{Cp}_3\text{Nd}_{0.06}\text{La}_{0.94} \cdot \text{THF}$ erklärt werden. Unter Verwendung der berechneten Wellenfunktionen und Eigenwerte konnte die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 einer gepulverten $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{THF}$ -Probe sowie eines $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{NCCH}_3$ -Einkristalls simuliert werden. Unter der Annahme, daß die Methylprotonen des γ -Picolin-Liganden von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \gamma\text{-pic}$ bzw. $(\text{MeCp})_3\text{Nd} \cdot \gamma\text{-pic}$ nur Verschiebungen dipolarer Natur erfahren, konnte die paramagnetische Anisotropie $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ abgeschätzt werden.

Einführung

Der Hauptgrund für die Schwierigkeiten bei der Interpretation der optischen, magnetooptischen und magnetochemischen Eigenschaften von f -Element-Organen besteht darin, daß diese Verbindungen üblicherweise nicht in Form größerer Einkristalle verfügbar sind [1]. Zwar konnten die partiellen Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster einiger $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{X}$ -Addukte [$\text{Cp} = \eta^5$ -Cyclopentadienyl; $\text{X} = 2$ -Methyltetrahydrofuran (MeTHF), Cyclohexylisonitril ($\text{CNC}_6\text{H}_{11}$), Essigsäure- n -butylester (EBE)] auf der Grundlage von Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus gelöster Komplexe abgeleitet werden [2–4], jedoch ist diese Technik in Lösung nur im Falle geradzahliger f^n -Systeme erfolversprechend, bei denen ein energetisch isolierter unmagnetischer KF-Grundzustand vorliegt [5]. Im Falle ungeradzahliger f^n -Systeme, bei denen naturgemäß sowohl die Ausgangs- als auch die Endzustände magnetisch sind, liegen dagegen komplexere Verhältnisse vor [5], so daß hier die einzelnen KF-Zustände nur auf der Basis optischer oder magnetooptischer Untersuchungen an orientierten Einkristallen experimentell identifizierbar sein dürften.

Kürzlich konnten wir die angeregten Zustände von A_1 - bzw. E-Symmetrie von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{EBE}$ auf der Grundlage des α -Absorptionsspektrums eines größeren Einkristalls separieren [4]. Bedauerlicherweise besitzen jedoch nur die Anfangsglieder $\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$ der Lanthanoidenreihe gute Kristallisationseigenschaften von $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{EBE}$ [6], so daß im Falle von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{X}$ -Komplexen darauf gehofft werden muß, daß andere Addukte ausreichende Kristallisationseigenschaften aufweisen. In der Tat konnten wir im Falle der mittleren Glieder $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Tb}$ der Lanthanoidenserie größere Einkristalle der Stöchiometrie $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{NCCH}_3$ züchten, die in Form hexagonaler Plättchen anfallen [6].

Unter Verwendung polarisierter Strahlung zeigen die Absorptions- (Nd, Tb) und Emissionsspektren (Tb) dieser Kristalle jedoch keine stark ausgeprägte Abhängigkeit von deren jeweiliger Orientierung [6] (die Ausrichtung erfolgte dabei gemäß den makroskopischen Kristallachsen).

Gemäß neuerer Röntgenstrukturanalysen der homologen Komplexe $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCD}_3$ [7] bzw. $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$ [8] liegen hier jeweils zwei Moleküle pro Elementarzelle vor, deren quasi-dreizählige Achsen antiparallel gerichtet sind. Unter der Annahme, daß die Kristallstrukturen von $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$ und $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{NCCH}_3$ gleichartig sind, lassen sich die oben erwähnten optischen Befunde nur dadurch erklären, daß die dreizähligen Achsen der individuellen Moleküle nicht mit der sechszähligen Hauptachse des makroskopischen Einkristalls zusammenfallen.

Es ist das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, auf der Grundlage von Suszeptibilitätsmessungen die relative Orientierung der antiparallel stehenden dreizähligen Achsen der beiden $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{NCCH}_3$ -Moleküle der Elementarzelle zur Hauptachse des Kristalls zu bestimmen, um später optische Polarisations- und magnetooptische Untersuchungen parallel und senkrecht zur dreizähligen Achse der individuellen Moleküle vornehmen zu können.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollen

1. zunächst durch Anpassung der offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators an das experimentell abgeleitete KF-Aufspaltungsmuster von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{MeTHF}$ (die Raumtemperatur-Absorptionsspektren von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{MeTHF}$ und $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{NCCH}_3$ sind im wesentlichen identisch [6]; außerdem ist das Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{MeTHF}$ im Bereich $11290\text{--}28500\text{ cm}^{-1}$ in Einzelheiten bekannt [9], so daß in der vorliegenden Arbeit nur noch der Niederenergiebereich detaillierter untersucht werden muß) Wellenfunktionen und Eigenwerte abgeleitet werden, welche die beobachtete Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität gepulverter Proben in befriedigender Weise beschreiben;
2. durch Wahl eines geeigneten Projektionswinkels die gemessenen Suszeptibilitäten parallel bzw. senkrecht zur Hauptachse des Kristalls als Funktion der berechneten Suszeptibilitäten parallel (χ_{\parallel}) und senkrecht (χ_{\perp}) zur dreizähligen Achse eines individuellen Moleküls ausgedrückt werden.

Außerdem sollen die eventuell ESR-spektroskopisch erfassbaren spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren g_{\parallel} und g_{\perp} des KF-Grundzustandes von $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{THF} \cdot \text{Nd}$ sowie die beobachtete NMR-Verschiebung der Methylprotonen von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \gamma$ -Picolin quantitativ interpretiert werden.

Experimentelles

Da $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{MeTHF}$ (1) bzw. $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{THF}$ (2) im Niederenergiebereich KF-Übergänge erwarten lassen, die sowohl hinsichtlich Bandenlagen als auch Intensitäten mit binären CH-Kombinationsschwingungen vergleichbar sind [10], wird zweckmäßigerweise auch das Absorptionsspektrum des entsprechenden perdeutერიerten Komplexes $(\text{Cp-}d_5)_3\text{Nd} \cdot \text{THF-}d_8$ (3) vermessen. Um die so vornehmbare Separation von elektronischen und Schwingungsübergängen zu bestätigen, empfiehlt sich parallel dazu auch die Untersuchung von $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{THF}$ (4) sowie von $(\text{Cp-}d_5)_3\text{La} \cdot \text{THF-}d_8$ (5).

Cp_3Ln (Ln = Nd, La) und die entsprechenden perdeutერიerten Komplexe wurden in Anlehnung an die Vorschrift von Birmingham und Wilkinson hergestellt [11]. Um die perdeutერიerten Komplexe zu synthetisieren, wurde das Ausgangsmaterial C_5H_6 gemäß der von Switzer und Rettig vorgeschlagenen Methode deuteriert [12]. Die beobachteten relativen Intensitäten der ν (C–D)-bzw. ν (C–H)-Schwingungen gestatten den Schluß, daß ein Deuterierungsgrad von ca. 85% erzielt wurde.

Die zugehörigen Basenaddukte wurden dadurch erhalten, daß die basenfreien Cp_3Ln -Komplexe mit stöchiometrischen Mengen der entsprechenden Basen in n-Hexan zur Reaktion gebracht wurden. Die nach 24-stündigem Rühren resultierende klare Lösung wurde anschließend zur Trockene eingedampft und der trockene Rückstand mit n-Pentan extrahiert.

Der für ESR-spektroskopische Untersuchung erforderliche magnetisch verdünnte Komplex $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{THF} : \text{Nd}$ (**6**) wurde dadurch erhalten, daß zunächst eine Mischung von 94% Cp_3La und 6% Cp_3Nd hergestellt und anschließend wie oben beschrieben verfahren wurde.

Im Zuge eines Umkristallisationsversuches von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{NCCH}_3$ (**7**) in reinem Acetonitril fielen mehrere größere Kristalle (hexagonale Plättchen mit einer Fläche bis zu ca. 0.6 cm^2) aus. Eines dieser Plättchen mit einer Masse von 18.7 mg wurde nach Inspektion im Polarisationsmikroskop für die magnetischen Einkristallmessungen herangezogen. Technische Einzelheiten des verwendeten Squid-Suszeptometers sowie des ESR-Gerätes wurden bereits beschrieben [13].

Die Absorptionsspektren wurden im Bereich $2000\text{--}7000 \text{ cm}^{-1}$ in Form von KBr- bzw. von Teflon-Pillen und im Bereich $11000\text{--}28500 \text{ cm}^{-1}$ in Lösung aufgenommen (Lösungsmittel: Methylcyclohexan- d_{14} /Toluol- d_8 im Verhältnis 1:1). Es wurde dabei das Absorptionsspektrometer Cary 17 der Firma Varian in Kombination mit dem Kryostaten LT-3-110 von Air Products verwendet.

Ergebnisse

A. Die beobachteten Absorptionsspektren von **1**, **2** und **3**

$0\text{--}6900 \text{ cm}^{-1}$. Zahlreiche Banden in den Raumtemperatur-Absorptionsspektren von **1**, **2** sowie **3** haben auf der niederenergetischen Seite Satelliten, die ca. 70, 310, 570 und 670 cm^{-1} vom jeweiligen "kalten" Signal separiert sind. Ihr Auftreten deutet auf die Existenz von angeregten KF-Zuständen des Grundmultipletts $^4I_{9/2}$ bei den oben genannten Energien hin.

Die "kalten" Übergänge zur Mannigfaltigkeit $^4I_{11/2}$ werden zwischen $2000\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ erwartet [14,15]. Da die C–D-Streckschwingungen ebenfalls in diesem Bereich auftreten [10], versuchten wir, die hier interessierenden $f\text{--}f$ -Übergänge mit Hilfe der Pillenspektren von **2** bzw. **3** zu erfassen. Sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Verwendung des Kühlmittels fl. N_2 waren keine reproduzierbaren Signale zu verzeichnen. Prinzipiell sollten jedoch die KF-Aufspaltungsverhältnisse dieses Multipletts anhand des Fluoreszenzspektrums des im NIR-Bereich auftretenden Überganges $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ erfaßbar sein [15]. Bedauerlicherweise verfügen wir über kein Gerät, das die Aufnahme von Fluoreszenzspektren im NIR-Bereich gestattet.

Im Tieftemperatur-Absorptionsspektrum sollte der Übergang vom KF-Grundzustand zur Mannigfaltigkeit $^4I_{13/2}$ sieben Signalen entsprechen [16]. Da die tatsächliche Temperatur (ca. 50 K) der in Pillenform vorliegenden Probe deutlich höher als die des Kühlmittels fl. He ist, dürfte auch der erste angeregte KF-Zustand bei ca. 70 cm^{-1} erheblich thermisch populiert sein, so daß maximal sieben weitere "heiße" Banden elektronischer Natur auftreten könnten [16]. Komplex **5** zeigt eine stärkere C–D-Kombinationsschwingung bei ca. 4570 cm^{-1} , und Verbindung **4** zwei stärkere binäre C–H-Kombinationsschwingungen bei ca. 4140 und 4200 cm^{-1} , so daß neben elektronischen auch Schwingungsbanden zu erwarten sind.

Unter Verwendung der oben genannten Bandenlagen der Kombinationsschwingungen von **4** und **5** lassen sich in Fig. 1 die Signale der Schwingungen von den Banden rein elektronischer Natur separieren. Die Energien der Banden 1–4 und 6 liegen jeweils in der Nähe der berechneten KF-Energien (vgl. Tab. 1), und die Endzustände dieser Übergänge können in eindeutiger Weise zugeordnet werden. Dagegen dürfte die kalte Bande 5 bei 4444 cm^{-1} simultan den Übergängen zu den

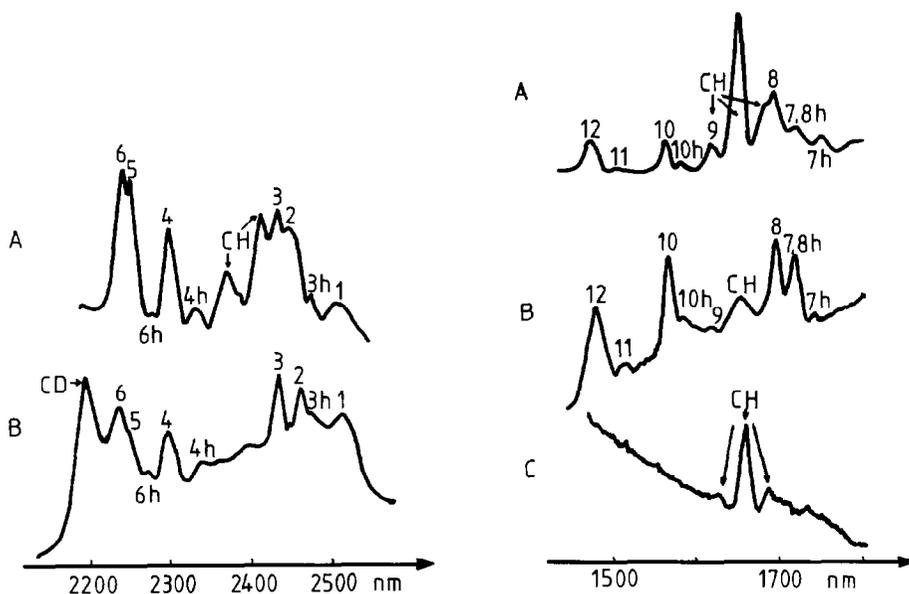


Fig. 1. Das Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von A: $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{THF}$; B: $(\text{Cp}-d_5)_3\text{Nd}\cdot\text{THF}-d_8$ im Bereich 2100–2600 nm.

Fig. 2. Das Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von $\text{Cp}_3\text{Ln}\cdot\text{X}$ -Komplexen im Bereich 1450–1800 nm. A: $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{THF}$; B: $(\text{Cp}-d_5)_3\text{Nd}\cdot\text{THF}-d_8$; C: $\text{Cp}_3\text{La}\cdot\text{THF}$.

Endzuständen $6\ 3/2^*$ bzw. $11\ 1/2$ entsprechen, die gemäß Tab. 1 bei 4432 bzw. $4444\ \text{cm}^{-1}$ erwartet werden. Die elektronische Natur der Signale 3, 4 und 6 wird zusätzlich durch das Auftreten der entsprechenden "heißen" Satelliten 3h, 4h und 6h bestätigt, die jeweils ca. $70\ \text{cm}^{-1}$ von den korrespondierenden "kalten" Banden separiert sind.

Die acht "kalten" Signale des Überganges $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ werden zwischen 5800 und $6800\ \text{cm}^{-1}$ erwartet [14,15]. Da in diesem Bereich auch einige binäre C–H-Kombinationsschwingungen auftreten (vgl. Fig. 2), wird das Absorptionsspektrum dieses Überganges zweckmäßigerweise anhand der Verbindung 3 aufgenommen. Verursacht durch die nicht vollständige Deuterierung können jedoch auch hier C–H-Kombinationsschwingungen—jedoch in stark abgeschwächter Form—beobachtbar sein. Die Energien der Banden 7, 8, 10 und 11 liegen in der Nähe der berechneten Energien der Zustände $13\ 1/2$, $7\ 3/2$, $8\ 3/2$ und $16\ 1/2$ und können somit zweifelsfrei zugeordnet werden. Signal 9 bei $6183\ \text{cm}^{-1}$ entspricht zwar sehr gut der berechneten Energie des KF-Zustandes $14\ 1/2$ ($6180\ \text{cm}^{-1}$), es könnte jedoch auch durch eine C–H-Schwingung des nicht völlig deuterierten Komplexes 3 verursacht werden. Die berechneten Energien der Zustände $17\ 1/2$ und $9\ 3/2$ sind vergleichbar. Aus diesem Grunde korrelieren wir das Auftreten der Bande 12 simultan mit Übergängen zu diesen Endzuständen.

* Die einzelnen KF-Zustände werden hier durch ihre Kristallquantenzahlen $\mu=1/2$ bzw. $3/2$ charakterisiert, die im Sinne zunehmender Energien geordnet werden.

Tabelle 1

Vergleich zwischen dem experimentell ermittelten und dem simulierten KF- Aufspaltungsmuster von $(\text{Cp-d}_5)_3\text{Nd}\cdot\text{THF-d}_8/\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{MeTHF}$. Alle Energieangaben in cm^{-1} . Bei der Berechnung der g-Faktoren wurde k gleich 1 gesetzt

Banden-nummer	KF-Zustand	Berechnete KF-Energie	Beobachtete Bandenlage	Berechnetes g_{\parallel}	Berechnetes g_{\perp}
	1 1/2	0.0	0	0.14	-2.90
	1 3/2	75.0	70	2.02	0.00
	2 1/2	323.7	310	0.27	-3.22
	2 3/2	631.4	570	4.86	0.00
	3 1/2	721.6	670	1.66	2.85
	4 1/2	2020.4	-	0.38	5.10
	3 3/2	2106.1	-	2.27	0.00
	5 1/2	2180.9	-	1.64	4.21
	6 1/2	2402.6	-	0.67	-2.53
	7 1/2	2432.4	-	-6.75	-1.73
	4 3/2	2464.9	-	7.81	0.00
1	8 1/2	3980.1	3984	0.23	-6.89
2	5 3/2	4042.2	4060	1.77	0.00
3	9 1/2	4129.6	4108	-0.89	6.59
4	10 1/2	4319.4	4348	5.88	4.93
5	{ 6 3/2	4432.3	4444	8.51	0.00
	{ 11 1/2	4444.2	4444	-0.51	-3.68
6	12 1/2	4510.4	4464	0.63	5.19
7	13 1/2	5814.6	5838	1.04	8.59
8	7 3/2	5954.4	5907	3.05	0.00
9	14 1/2	6180.2	6183	-0.83	8.35
10	8 3/2	6379.8	6394	10.86	0.00
	15 1/2	6467.5	-	6.68	-5.88
11	16 1/2	6626.0	6618	-8.72	4.38
12	{ 17 1/2	6725.0	6766	7.74	-6.19
	{ 9 3/2	6775.0	6766	11.94	0.00
	10 3/2	11275.9	11291	0.64	0.00
	18 1/2	11620.6	11660	0.35	0.87
	19 1/2	12321.4	12297	-4.05	0.92
	11 3/2	12432.6	12394	7.65	0.00
	20 1/2	12511.5	12509	1.97	3.13
	12 3/2	12546.6	12528	3.63	0.00
	21 1/2	12624.1	12642	1.89	-3.13
	22 1/2	12732.3	12758	0.16	-3.84
	13 3/2	12847.5	12883	3.19	0.00
	23 1/2	12914.9	12945	-0.19	-4.16
	24 1/2	13236.9	13245	6.35	0.96
	25 1/2	13458.8	13446	-3.63	-0.62
	14 3/2	13599.7	13565	5.34	0.00
	15 3/2	13622.5	13642	3.55	0.00
	26 1/2	13627.4	13624	1.96	3.90
	27 1/2	13712.9	13728	0.10	3.68
	16 3/2	14532.7	14580	10.64	0.00
	28 1/2	14793.1	14775	7.23	-2.75
	29 1/2	14870.8	14863	-4.27	2.34
	17 3/2	14880.6	14892	3.70	0.00
	30 1/2	14881.2	14892	0.70	-5.85
	31 1/2	15943.6	15960	-10.04	0.92
	18 3/2	15970.0	15960	7.24	0.00
	32 1/2	16006.1	16038	1.08	4.53
	33 1/2	16027.6	16038	1.05	6.34
	19 3/2	16060.8	16076	1.08	0.00
	34 1/2	16109.0	16105	-0.65	-5.28

Banden- nummer	KF-Zustand	Berechnete KF-Energie	Beobachtete Bandenlage	Berechnetes g_{\parallel}	Berechnetes g_{\perp}
	20 3/2	16920.9	16824	0.75	0.00
	35 1/2	16931.3	16981	-1.19	0.19
	36 1/2	17202.0	17232	-0.07	-1.10
	37 1/2	17279.0	17268	-1.19	1.50
	38 1/2	17340.1	17316	3.58	-0.11
	21 3/2	17372.6	17385	2.76	0.00
	39 1/2	17436.3	17415	-0.70	1.76
	40 1/2	18759.6	18755	2.94	-2.43
	41 1/2	18879.7	18868	-0.34	1.74
	22 3/2	18920.0	18891	2.57	0.00
	42 1/2	18992.4	19015	0.93	-5.27
	43 1/2	19191.2	19194	0.92	2.89
	23 3/2	19244.2	19249	1.57	0.00
	44 1/2	19381.7	19389	-3.61	-2.72
	45 1/2	19416.8	19402	-2.39	3.37
	24 3/2	19421.4	19402	2.97	0.00
	46 1/2	19467.9	19512	1.26	-5.14
	25 3/2	19557.6	19565	7.48	0.00
	47 1/2	19582.5	19581	4.09	1.17
	48 1/2	19663.9	19675	5.13	-1.87
	26 3/2	19855.5	19837	7.74	0.00
	49 1/2	20014.9	20000	-6.02	2.39
	50 1/2	20049.1	20100	7.98	-2.54
	27 3/2	20775.6	20738	7.74	0.00
	51 1/2	20816.9	20768	2.28	-4.24
	52 1/2	20861.3	20903	1.26	5.46
	28 3/2	20894.9	20955	1.53	0.00
	29 3/2	20991.2	21012	0.95	0.00
	53 1/2	21010.3	21012	0.81	6.82
	54 1/2	21137.7	21107	1.01	1.41
	55 1/2	21166.5	21146	2.44	1.90
	30 3/2	21219.7	21220	5.54	0.00
	56 1/2	21267.4	21231	-3.12	-0.10
	57 1/2	21423.2	21441	-2.15	-4.74
	31 3/2	21462.1	21441	3.57	0.00
	58 1/2	21527.3	21529	-1.18	4.35
	59 1/2	21603.9	21587	1.98	3.24
	32 3/2	21617.8	21617	1.96	0.00
	60 1/2	21665.9	21692	-8.32	0.52
	61 1/2	21690.6	21716	1.34	-2.59
	33 3/2	21773.3	21772	6.25	0.00
	62 1/2	21887.5	21844	-9.20	-1.84
	63 1/2	22055.8	22026	12.29	2.01
	34 3/2	22130.4	22099	14.52	0.00
	64 1/2	23086.5	23079	0.76	-0.59
	65 1/2	23450.3	23446	-6.00	0.01
	35 3/2	23853.7	23844	3.94	0.00
	66 1/2	24071.1	24032	1.30	-3.59
	36 3/2	25880.1	25867	3.27	0.00
	67 1/2	26120.8	26069	1.12	2.22
	68 1/2	27408.4	27119 ^a	2.89	-2.20
	37 3/2	27536.9	27229 ^a	4.77	0.00
	69 1/2	27716.5	27390 ^a	0.54	0.85
	70 1/2	27928.7	27697 ^a	-6.64	0.01
	38 3/2	28167.5	27910 ^a	2.94	0.00
	71 1/2	28482.7	28066 ^a	-0.60	0.20
	72 1/2	28647.6	28225 ^a	2.26	5.02

11290–21400 cm^{-1} . Die von uns erhaltenen Absorptionsspektren von **1**, **2** und **3** sind im oben angegebenen Bereich im wesentlichen mit den bereits beschriebenen von **1** identisch [9]. Wir verweisen deshalb auf die zahlreichen in Ref. 9 veranschaulichten Ausschnitte des gesamten Absorptionsspektrums. In der KF-Berechnung der Tab. 1 machen wir ebenfalls von den in Ref. 9 angegebenen KF-Energien Gebrauch. Mehrere Dubletts der von Pappalardo mit RB 496 bzw. RB 353 bezeichneten Proben bei 12564/12583, 13624/13642, 18737/18747, 18862/18870, 19102/19149, 19183/19205 und 20734/20743 cm^{-1} , deren Auftreten bei Annahme eines effektiven KF der Symmetrie C_{3v} nicht erklärt werden kann [16], entsprechen in den Absorptionsspektren von **1**, **2** und **3** jeweils nur einem einzigen Signal. In diesen Fällen verwenden wir die von uns beobachteten Energien.

21400–26300 cm^{-1} . In diesem Bereich weisen die von Pappalardo veranschaulichten Spektren teilweise nur sehr diffuse Absorptionsbanden auf, deren Lagen zudem nicht angegeben sind [9]. Durch Verwendung erheblich konzentrierterer Lösungen konnten wir die Energien der hier besonders interessierenden "kalten" Übergänge erfassen (s. Tab. 1).

27000–28500 cm^{-1} . Das von Pappalardo veranschaulichte Teilspektrum zeigt in diesem Bereich erheblich mehr Signale [9], als bei Annahme von C_{3v} -Symmetrie des effektiven KF erwartet werden [16]. Die von uns vermessenen Proben weisen dagegen die vorhergesagte Anzahl der "kalten" Übergänge auf (vgl. Tab. 1).

B. Anpassung des KF-Aufspaltungsmusters von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{MeTHF} / (\text{Cp-d}_5)_3\text{Nd} \cdot \text{THF-d}_8$

Die KF-Energien einer f -Element-Verbindung mit einer f^n -Konfiguration ($1 \leq n \leq 13$) können prinzipiell mit Hilfe eines empirischen Hamilton-Operators (H) simuliert werden, der sowohl die Wechselwirkungen innerhalb des freien Ions (H_{FI}) als auch den Einfluß des KF (H_{KF}) umfaßt.

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

H_{FI} wird für das Dreielektronensystem Nd^{3+} in Ref. 17 näher aufgegliedert, und der Einfluß eines KF der Symmetrie C_{3v} wird durch den nachstehenden Ausdruck berücksichtigt.

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

Die B_q^k stellen dabei die offenen KF-Parameter, und die $C_q^{(k)}$ die Tensoroperatoren dar [18].

Mangels experimenteller Zuordnungsmöglichkeiten der beobachteten KF-Übergänge übertragen wir sinngemäß das bei $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (im Bereich 11200–28115 cm^{-1}) erfolgreich verwendete rechnerische Identifikationsschema [18] auf die hier abgeleitete Sequenz der KF-Zustände. Dabei werden die bei $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ benutzten Parameter des freien Ions zusammen mit den KF-Parametern von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{MeTHF}$ in die Energiematrix des f^3 -Systems eingesetzt, auf das ein KF der Symmetrie C_{3v} einwirkt. Die resultierenden Eigenwerte dieser Matrix stimmten in zahlreichen Fällen in befriedigender Weise mit den beobachteten KF-Energien überein, so daß diese KF-Zustände zugeordnet werden konnten. Die offenen Parameter des empirischen Hamilton-Operators wurden in einer ersten Anpassungspro-

Tabelle 2

Vergleich der Parametersätze von $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{X}$ -Komplexen ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$; $\text{X} = \text{MeTHF}, \text{CNC}_6\text{H}_{11}$). Alle Werte in cm^{-1}

Parameter	$\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{MeTHF}$	$\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ^a	$\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{MeTHF}$ ^b	$\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ^c
F^2	70037	70826	66207	65575
F^4	52026	51026	49184	47985
F^6	34684	35512	32543	32070
ζ_{4f}	882.7	871.9	742	737
α	21.4	21.0	23.1	21.8
β	-680	-642	-757	-698
γ	(1586) ^d	(1586)	(1534)	(1534)
T^2	(377)	(377)	-	-
T^3	(40)	(40)	-	-
T^4	(63)	(63)	-	-
T^6	(-292)	(-292)	-	-
T^7	(358)	(358)	-	-
T^8	(354)	(354)	-	-
M^0	(1.97)	(1.97)	(1.76)	(1.76)
M^2	(1.10)	(1.10)	(0.99)	(0.99)
M^4	(0.75)	(0.75)	(0.67)	(0.67)
P^2	(255)	(255)	(275)	(275)
P^4	(191)	(191)	(206)	(206)
P^6	(127)	(127)	(138)	(138)
B_0^2	-1789	-1831	-1200	-1372
B_0^4	1554	1551	1301	1625
B_0^6	-63	-72	486	792
B_3^4	325	626	290	98
B_3^6	1111	1246	842	889
B_6^6	-1341	-1381	-2035	-2395
$N_v/\sqrt{4\pi}$	1073	1117	836	1100
β	-	-	0.92	0.91
β'	-	-	0.97	0.96

^a Ref. 19 entnommen. ^b Ref. 3 entnommen. ^c Ref. 20 entnommen. ^d Die eingeklammerten Werte wurden während der Anpassungsprozedur konstant gehalten.

zedur im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate den mittlerweile zugeordneten KF-Zuständen angepaßt. Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden dabei γ , die T^i -, M^k - und P^k -Parameter auf die bei $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ verwendeten Werte festgelegt [18]. Im Zuge dieses Anpassungsprozesses wurden verbesserte Eigenwerte erhalten, die auch die Identifikation der restlichen KF-Zustände erlaubten. In einer abschließenden Anpassungsprozedur wurden auch diese KF-Zustände berücksichtigt. Bei 96 Zuordnungen erzielten wir eine r.m.s.-Abweichung von 26 cm^{-1} (vgl. Tab. 1). Um später eventuell auch die MCD-Spektren von **1** interpretieren zu können, sind in Tab. 1 zusätzlich die berechneten spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren (unter Gebrauch von $k = 1$) angeführt. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 2 angegeben. Zu Vergleichszwecken werden dort auch die Parameter von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [19], $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{MeTHF}$ [3] sowie von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [20] veranschaulicht.

C. Interpretation des beobachteten ESR-Spektrums von $\text{Cp}_3\text{Nd}_{0.06}\text{La}_{0.94} \cdot \text{THF}$

Während Klenze im Falle der in Methylcyclohexan gelösten basenfreien Cp_3Ln -Komplexe (mit einer ungeraden Anzahl von f -Elektronen) selbst bei tiefen Tem-

peraturen keine verwertbaren ESR-Signale beobachten konnte [21], berichteten Amberger et al. über das Tieftemperatur-ESR-Spektrum von $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{THF}$ als Reinsubstanz, gelöst in Methylcyclohexan sowie magnetisch verdünnt durch $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{THF}$ [22].

Da das erhaltene ESR-Spektrum von $\text{Cp}_3\text{Yb}_{0.05}\text{La}_{0.95} \cdot \text{THF}$ erheblich schärfer war als das von unverdünntem $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{THF}$ bzw. der glasartig erstarrten Methylcyclohexan-Lösung [22], planten wir, die ESR-spektroskopischen Eigenschaften von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{THF}$ anhand des verdünnten Komplexes **6** zu bestimmen.

Die Anpassung der kombinierten optischen Daten von **1**, **2** und **3** führte zu den nachstehenden Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 (in der $J; J_2$ -Notierung) für das Kramers'-Paar des KF-Grundzustandes. Aus Platzgründen werden dabei nur die Komponenten der Mannigfaltigkeit $^4I_{9/2}$ berücksichtigt.

$$\psi_{1,2} = \pm 0.7533 |9/2; \pm 1/2\rangle + 0.5133 |9/2; \mp 5/2\rangle - 0.3143 |9/2; \pm 7/2\rangle + \dots$$

Die Eigenvektoren dieses Kramers'-Paares geben zu den berechneten spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren $g_{\parallel} = 0.139$ und $g_{\perp} = -2.895$ Anlaß. Berücksichtigt man eventuell vorhandene geringfügige Kovalenzeffekte durch Einführung des Orbitalreduktionsfaktors (definiert durch den modifizierten Zeeman-Operator $\langle \psi | kL + 2S | \psi \rangle$ [23]) $k = 0.975$ (dieser Wert wurde bei $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{EBE}$ gefunden [3]), dann nehmen g_{\parallel} bzw. g_{\perp} die Werte 0.153 bzw. -2.753 an. Während g_{\parallel} außerhalb des Meßbereiches kommerzieller ESR-Geräte liegt, sollte g_{\perp} gut beobachtbar sein.

Entgegen unserer Erwartung waren im Tieftemperatur-ESR-Spektrum (2.7 K) zwei eng beieinander liegende Signale mit $|g_1| = 2.712$ und $|g_2| = 2.798$ zu verzeichnen (Fig. 3). Offenbar nehmen die f -Elektronen von **6** im Tieftemperaturbereich zwei geringfügig unterschiedliche Umgebungen wahr. Der beobachtete Mittelwert von $|g_1|$ und $|g_2|$ ist mit 2.755 gut mit dem rechnerisch ermittelten g_{\perp} -Wert von -2.753 (für $k = 0.975$) vereinbar.

Unter der Voraussetzung, daß nur der KF-Grundzustand thermisch populiert ist, und Zeeman-Effekte zweiter Ordnung vernachlässigt werden können, besteht die folgende Relation zwischen μ_{eff}^2 einer gepulverten paramagnetischen Probe und den spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren g_{\parallel} und g_{\perp} des KF-Grundzustandes:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = (2g_{\perp}^2 + g_{\parallel}^2) / 4 \quad (1)$$

Die oben genannten Randbedingungen sind bei den hier erfolgten Tieftemperatur-Magnetismusmessungen von **2** (*vide infra*) nicht streng erfüllt. Die Einsetzung des bei 12 K gefundenen μ_{eff}^2 -Wertes von **2** (3.76 B.M.^2) und des Mittelwertes von

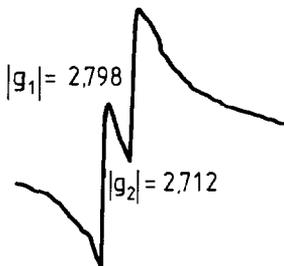


Fig. 3. Das ESR-Spektrum von $\text{Cp}_3\text{Nd}_{0.06}\text{La}_{0.94} \cdot \text{THF}$ bei 2.7 K.

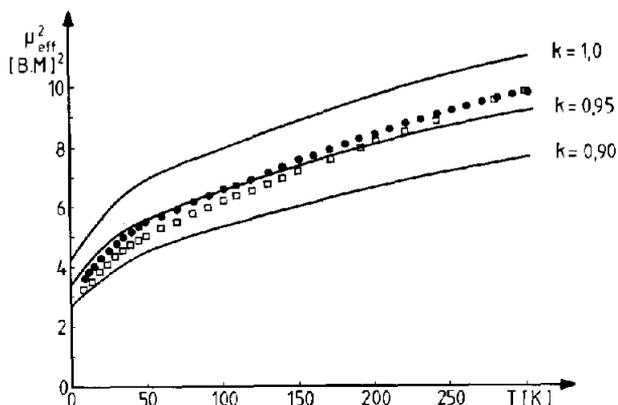


Fig. 4. Vergleich der berechneten ($k = 1.00, 0.95$ und 0.90) und gemessenen μ_{eff}^2 -Werte. ●●● gepulvertes $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{THF}$; □□□ gepulvertes $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \gamma\text{-pic}$.

$|g_1|$ und $|g_2|$ von 6 in obige Beziehung deutet jedoch an, daß $|g_{||}|$ sehr kleine Beträge annehmen sollte. Der rechnerisch ermittelte Wert von 0.153 ($k = 0.975$) stimmt mit dieser Forderung überein.

D. Deutung der magnetochemischen Befunde

Unter Verwendung der für 1, 2 und 3 repräsentativen Wellenfunktionen und Eigenwerte berechneten wir auf der Grundlage der van Vleck-Beziehung [24] die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 einer gepulverten Probe. Um etwaige schwache Kovalenzeffekte zu berücksichtigen, setzten wir den Orbitalreduktionsfaktor k versuchsweise gleich 1.00, 0.95 und 0.90 (vgl. Fig. 4).

Offensichtlich werden die experimentellen Daten von gepulvertem $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{THF}$ im Tieftemperaturbereich bei Verwendung von $k \approx 0.93$ zwischen 150 und 125 K bei Gebrauch von $k \approx 0.95$ und bei Raumtemperatur unter Benutzung von $k \approx 0.965$ beschrieben.

In Fig. 5 ist die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 parallel zur sechszähligen Achse eines $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{NCCH}_3$ -Einkristalles der Masse 18.7 mg veranschaulicht. Die

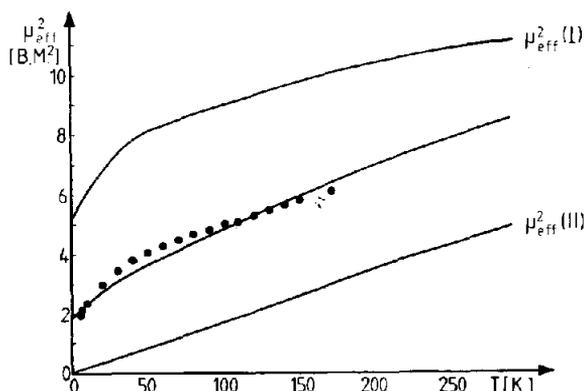


Fig. 5. Die berechnete Temperaturabhängigkeit von $\mu_{\text{eff}}^2(\parallel)$ und $\mu_{\text{eff}}^2(\perp)$ ($k = 0.95$) sowie Vergleich der gemessenen (●●●) und der gemäß Bez. (2) berechneten Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 parallel zur Hauptachse eines $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{NCCH}_3$ -Einkristalls (—).

Meßrichtung verlief dabei von niedrigen zu höheren Temperaturen, und die verwendete Magnetfeldstärke betrug 0.5 T. Wegen der geringen Masse des Kristalls war die Gesamtmagnetisierung des paramagnetischen Kristalls und des diamagnetischen Behälters unterhalb von ca. 170 K positiv und oberhalb von ca. 180 K negativ. Die Meßwerte zwischen 170 K und Raumtemperatur sind nicht mehr verlässlich. Durch Anlegung eines Magnetfeldes der Stärke 4 T ließ sich zwar der Umschlag der Magnetisierungsrichtung um ca. 20° nach höheren Temperaturen verschieben, wegen möglicher kooperativer Phänomene etwaiger ferro- oder antiferromagnetischer Verunreinigungen ist es jedoch prinzipiell wünschenswert, bei möglichst geringen Feldstärken zu arbeiten.

Beim Versuch, die sechszählige Achse des Kristalls in eine Position senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes zu bringen, zerbrach der Kristall, so daß in der vorliegenden Arbeit nur Meßdaten parallel zu dessen Hauptachse präsentiert werden können.

Wie Fig. 5 zu entnehmen ist, bewegen sich die experimentellen Werte zwischen dem berechneten μ_{eff}^2 parallel [$\mu_{\text{eff}}^2(\parallel)$] und senkrecht [$\mu_{\text{eff}}^2(\perp)$] zur dreizähligen Achse eines individuellen Moleküls. Dieser Befund deutet—ähnlich wie die eingangs erwähnten optischen Experimente unter Verwendung polarisierter Strahlung—darauf hin, daß die Richtung der makroskopischen sechszähligen Achse des Kristalls nicht mit den antiparallel stehenden quasi-dreizähligen Achsen der Moleküle übereinstimmt. Nimmt man an, daß beide Achsentypen den Winkel ϕ einschließen, dann läßt sich das gemessene μ_{eff}^2 parallel zur Hauptachse des Kristalls [$\mu_{\text{eff}}^2(\text{exp})$] folgendermaßen als Funktion von $\mu_{\text{eff}}^2(\parallel)$ und $\mu_{\text{eff}}^2(\perp)$ ausdrücken:

$$\mu_{\text{eff}}^2(\text{exp}) = \mu_{\text{eff}}^2(\parallel) \cos \phi + \mu_{\text{eff}}^2(\perp) \sin \phi \quad (2)$$

Unter Verwendung der berechneten Werte von $\mu_{\text{eff}}^2(\parallel)$ und $\mu_{\text{eff}}^2(\perp)$ (für $k = 0.95$) sowie des Meßwertes von $\mu_{\text{eff}}^2(\text{exp})$ berechneten wir für die Temperaturen 10, 60 und 150 K gemäß obiger Beziehung den Winkel ϕ . Die erhaltenen ϕ -Werte von 21°, 22°15' und 20°30' gestatten den Schluß, daß beide Achsen offenbar einen Winkel von ca. 21° einschließen.

Nach Einsetzung dieses Winkels in Bez. (2) erhielten wir bei Gebrauch der entsprechenden berechneten Werte von $\mu_{\text{eff}}^2(\parallel)$ und $\mu_{\text{eff}}^2(\perp)$ ($k = 0.95$) die in Fig. 5 veranschaulichte berechnete Temperaturabhängigkeit von $\mu_{\text{eff}}^2(\text{exp})$, die in befriedigender Weise mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

E. NMR-spektroskopische Untersuchungen an γ -Picolin-Addukten

Die Methylprotonen der γ -Picolin-Addukte von Cp_3Nd bzw. $(\text{MeCp})_3\text{Nd}$ weisen bei Raumtemperatur chemische Verschiebungen von 6.2 bzw. 7.2 ppm auf. Da die optischen Spektren beider Verbindungen innerhalb experimenteller Fehlergrenzen gleich sind, hätten wir eigentlich ähnlichere Verschiebungen erwartet. Im Falle paramagnetischer *d*-Element-Organyle wurde argumentiert, daß Kerne, die durch mindestens vier σ -Bindungen vom paramagnetischen Zentrum getrennt sind, nur noch dem Einfluß der dipolaren Wechselwirkung (ΔH^{dip}) ausgesetzt sind [25]. Bei *f*-Systemen wird ΔH^{dip} folgendermaßen formuliert [26]: $\Delta H^{\text{dip}} = -G\Delta\chi/3N_A$, wobei N_A die Avogadro'sche Konstante, G den mit Hilfe von Strukturdaten berechenbaren Geometriefaktor und $\Delta\chi$ die paramagnetische Anisotropie $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ darstellen. Der Geometriefaktor der Methylprotonen von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \gamma\text{-pic}$ läßt sich auf der Grundlage der Strukturdaten von $(\text{MeCp})_3\text{Pr} \cdot \gamma\text{-pic}$ [27] zu $5.00 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$

abschätzen. Unter Verwendung dieses Wertes und der Annahme, daß die beobachteten isotropen Verschiebungen jeweils nur durch den dipolaren Anteil hervorgerufen werden, geben die Verschiebungen zu den $\Delta\chi$ -Werten von $-2.24 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \gamma\text{-pic}$) bzw. $-2.60 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [$(\text{MeCp})_3\text{Nd} \cdot \gamma\text{-pic}$] Anlaß. Mit Hilfe der in Abschn. B erhaltenen Wellenfunktionen und Eigenwerte errechnet sich $\Delta\chi$ (bei 300 K und unter Gebrauch von $k = 0.965$) zu $-2.48 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Gemäß den Beziehungen: $\chi_{\parallel} = 2/3 (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) + \bar{\chi}$ und $\chi_{\perp} = -1/3 (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) + \bar{\chi}$ können die Werte der individuellen Komponenten χ_{\parallel} und χ_{\perp} unter Verwendung des NMR-spektroskopisch zugänglichen $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ sowie der gemessenen mittleren paramagnetischen Suszeptibilität $\bar{\chi}$ gepulverter Proben abgeschätzt werden. Unter Gebrauch der oben angegebenen Raumtemperatur- $\Delta\chi$ -Werte von -2.24×10^{-3} bzw. $-2.60 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und des Raumtemperaturwertes von $\bar{\chi} = 4.127 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \gamma\text{-pic}$ lassen sich χ_{\parallel} und χ_{\perp} zu 2.633×10^{-3} und $4.874 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \gamma\text{-pic}$) bzw. 2.397×10^{-3} und $4.994 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [$(\text{MeCp})_3\text{Nd} \cdot \gamma\text{-pic}$] bestimmen. Dem stehen die berechneten Werte ($k = 0.965$) von 2.45×10^{-3} und $4.93 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ gegenüber.

Diskussion

Bereits ein oberflächlicher Vergleich der KF-Parametersätze der Tab. 2 zeigt, daß die Parameter des Paares $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{X}$ ($\text{X} = \text{MeTHF}/\text{THF}-d_8$, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$) erheblich ähnlicher sind, als die des Paares $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{X}$ ($\text{X} = \text{MeTHF}$, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$). Bei der hier durchgeführten KF-Analyse wäre es deshalb zweckmäßiger gewesen, nicht die KF-Parameter von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{MeTHF}$, sondern die von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ als Ausgangsparametersatz zu verwenden.

Bei f -Systemen wird üblicherweise die Größe des Parameters $N_v/\sqrt{4\pi} = [\sum_{k,q} 1/(2k+1) (B_q^k)^2]^{1/2}$ als ein Maß für die Ligandenfeldstärke betrachtet [28]. Die $N_v/\sqrt{4\pi}$ -Werte der Tab. 2 zeigen, daß das Ligandenkollektiv bei $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{MeTHF}$ nur eine geringfügig kleinere Ligandenfeldstärke aufweist als bei $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$. Dagegen sind bei den entsprechenden Pr-Verbindungen die Unterschiede deutlich größer. Der hier beobachtete Trend bestätigt die Voraussagen von Aderhold, daß bei den $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{X}$ -Komplexen der höheren Lanthanoiden der THF- bzw. MeTHF-Ligand aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffatoms ein stärkeres elektrostatisches Potential erzeugen sollte, während bei den Anfangsgliedern mit vergleichsweise großem Ionenradius bzw. sinkendem Ionisierungspotential die größere Donorwirkung des Isonitrilliganden zum Tragen kommen sollte [29].

Aufgrund nephelauxetischer bzw. relativistischer nephelauxetischer Effekte sollten die Quotienten $\beta = F^2(\text{Komplex})/F^2(\text{freies Ion})$ bzw. $\beta' = \zeta_{4f}(\text{Komplex})/\zeta_{4f}(\text{freies Ion})$ bei einer mehr kovalenten Lanthanoid-Verbindung kleiner sein als bei einem mehr elektrovalenten Addukt. Bei $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ sind im Gegensatz zu $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{MeTHF}$ geringfügige Rückbindungseffekte denkbar [30], so daß sowohl β als β' für die Isonitril-Komplexe jeweils kleinere Werte annehmen sollte als für die entsprechenden MeTHF-Addukte. Gemäß Tab. 2 trifft diese Forderung für $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{X}$ zu. F^2 und ζ_{4f} des freien Nd^{3+} -Ions sind nicht explizit bekannt. Dennoch kann auf der Grundlage der in Tab. 2 angegebenen F^2 - und ζ_{4f} -Werte für $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{X}$ -Komplexe festgestellt werden, daß obige Forderung zwar für β' , jedoch nicht für β erfüllt ist.

Kürzlich war darauf hingewiesen worden, daß die experimentell ermittelten KF-Aufspaltungen des Multipletts ${}^2H(2)_{11/2}$ bei Nd^{III}-haltigen Festkörpern nur schwerlich rechnerisch simuliert werden können [31]. Die experimentell gefundenen Aufspaltungen (ΔE_{exp}) waren dabei bis zu einem Faktor von 4.23 größer als die berechneten (ΔE_{ber}).

Die Mannigfaltigkeit ${}^2H(2)_{11/2}$ umfaßt bei den hier interessierenden Cp₃Nd-Komplexen die KF-Zustände 31 1/2–34 1/2 (vgl. Tab. 1). Unter Benützung der dort angegebenen Werte ergibt sich der Quotient $\Delta E_{\text{exp}}/\Delta E_{\text{ber}}$ zu 1.08. Da bei Cp₃Nd · CNC₆H₁₁ ein vergleichbares Verhältnis erhältlich ist (1.06) [19], sind die bei Nd-Festkörpern postulierten Effekte [31] bei metallorganischen Nd-Komplexen offenbar nicht zu verzeichnen.

Ähnlich wie bei Cp₃Nd · CNC₆H₁₁ lassen sich im UV-Bereich die KF-Energien von **1**, **2** und **3** nicht mehr rechnerisch reproduzieren (vgl. Tab. 1). Dabei entspricht zwar die berechnete KF-Aufspaltung eines betrachteten Multipletts annähernd der experimentell ermittelten, der berechnete Schwerpunkt des Multipletts ist jedoch um mehrere hundert cm⁻¹ zu höheren Energien verschoben. Die hier beobachteten Effekte sind jedoch deutlich geringer als bei Cp₃Nd · CNC₆H₁₁. Da bei **1**, **2** und **3** die charge transfer-Bande erheblich später einsetzt als bei Cp₃Nd · CNC₆H₁₁, dürften die hier beobachteten Effekte bevorzugt darauf zurückzuführen sein, daß der verwendete Hamilton-Operator des freien Ions nur die Grundkonfiguration [f^3 ; Ligandensystem] berücksichtigt, und die Wechselwirkung mit der energetisch vergleichsweise tief liegenden angeregten Konfiguration [f^4 ; Ligandensystem⁻¹] vernachlässigt wurde.

Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde unter anderem gezeigt, daß

1. magnetisch verdünnte gepulverte Cp₃Ln · X-Komplexe mit einer ungeraden Anzahl von f -Elektronen offenbar ESR-Spektren aufweisen (falls die Auswahlregel $\Delta J_z = \pm 1$ zwischen den beiden Komponenten des KF-Grundzustandes erfüllt ist);
2. die paramagnetische Anisotropie gelöster Cp₃Ln · γ -pic-Addukte auf NMR-spektroskopischer Grundlage verlässlich bestimmbar ist;
3. durch Kombination der paramagnetischen Anisotropie gelöster Cp₃Ln · γ -pic-Komplexe mit den Ergebnissen von Suszeptibilitätsmessungen gepulverter Proben die Temperaturabhängigkeiten von χ_{\parallel} und χ_{\perp} abgeschätzt werden können.

Diese Ergebnisse legen nahe, entsprechende Aktivitäten auf weitere Cp₃Ln · X-Komplexe auszudehnen.

Als Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit betrachten wir die Befunde, daß Cp₃Ln · NCCH₃-Komplexe der zweiten Tetrade befriedigende Kristallisationseigenschaften aufweisen, die quasi-dreizähligen Achsen der Cp₃Ln · NCCH₃-Moleküle der Elementarzelle antiparallel ausgerichtet sind, und ein Winkel von ca. 21° zwischen den Achsen der Moleküle und der sechszähligen Achse des makroskopischen Einkristalls besteht. Es ist unser Ziel, in Zukunft entsprechende physikalisch-chemische Untersuchungen an orientierten Einkristallen vorzunehmen, wobei der oben angegebene Korrekturwinkel berücksichtigt wird.

Dank

H.-D. A. dankt Herrn Professor Dr. B. Kanellakopoulos und Dr. C. Apostolidis für die Überlassung mehrerer $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ -Einkristalle sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

This work was supported in part by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098.

Literatur

- 1 N. Edelstein, in T.J. Marks und I.L. Fragalà (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht, 1985, S. 229.
- 2 H.-D. Amberger und W. Jahn, *Spectrochim. Acta*, 40A (1984) 1025.
- 3 H.-D. Amberger, H. Schultze und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta*, 41A (1985) 713.
- 4 H.-D. Amberger und H. Schulz, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 5 P.J. Stephens, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 3489.
- 6 H. Schultze und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 J. Rebizant, C. Apostolidis, M.R. Spirlet und B. Kanellakopoulos, *Acta Crystallogr.*, C46 (1990) 2076.
- 8 M. Adam, H. Schultze, H.-D. Amberger und R.D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 R. Pappalardo, *Helv. Phys. Acta*, 38 (1965) 179.
- 10 A.F. Reid, D.E. Scaife und P.C. Wailes, *Spectrochim. Acta*, 20A (1964) 1257.
- 11 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42.
- 12 M.E. Switzer und M.F. Rettig, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1976.
- 13 K. Rajnak, E. Gamp, R. Banks, R. Shimomoto und N.M. Edelstein, *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 5924.
- 14 G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1968, S. 202.
- 15 W.T. Carnall, H. Crosswhite und H.M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* , ANL-Report, 1977 (unveröffentlicht).
- 16 J.L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, NBS Monograph 19.
- 17 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*, D. Reidel, Dordrecht, 1982, S. 389.
- 18 B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York, 1965, S. 164.
- 19 H.-D. Amberger, H. Schultze und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta*, 42A (1986) 657.
- 20 H.-D. Amberger, K. Yünlü und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta*, 42A (1986) 27.
- 21 R. Klenze, Privatmitteilung, 1988.
- 22 H.-D. Amberger, H. Schultze, H. Reddmann, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, *J. Less-Comm. Met.*, 149 (1989) 249.
- 23 K.W.H. Stevens, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A219 (1954) 542.
- 24 J.H. van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, University Press, Oxford, 1932.
- 25 G.N. La Mar, W. DeW. Horrocks und Jr, R.H. Holm (Hrsg.) in *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1973.
- 26 J.T. Marks und R.D. Fischer (Hrsg.), *Organometallics of the f Elements*, D. Reidel, Dordrecht, 1979.
- 27 H. Breitbach, Dissertation, Hamburg, 1987.
- 28 F. Auzel und O.L. Malta, *J. Phys. Paris*, 44 (1983) 201.
- 29 C.M. Aderhold, Dissertation, Heidelberg, 1974.
- 30 R. v. Ammon und B. Kanellakopoulos, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 76 (1972) 995.
- 31 M. Faucher, D. Garcia, P. Caro, J. Derouet und P. Porcher, *J. Phys. France*, 50 (1989) 219.