

Journal of Organometallic Chemistry, 426 (1992) 307–323
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22355

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der *f*-Elemente

XXIX *. Optische und magnetochemische Untersuchungen an Mono- und Bis-Acetonitriladdukten des Grundkörpers Tris(η^5 -cyclopentadienyl)praseodym(III)

Christos Apostolidis

Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Institut für Transurane, Postfach 2340, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)

Basil Kanellakopoulos *

Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)

Reinhardt Klenze

Institut für Radiochemie, Technische Universität München, W-8046 Garching (Deutschland)

Hauke Reddmann, Hartmut Schulz und Hanns-Dieter Amberger

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

(Eingegangen den 1. August 1991)

Abstract

The results of absorption, emission and magnetochemical measurements for mono and bisacetonitrile adducts derived from tris(η^5 -cyclopentadienyl)praseodymium(III) are reported. On the basis of these measurements the truncated crystal field splitting pattern of $\text{Cp}_3\text{Pr}\cdot\text{NCCH}_3$ could be derived. The absorption and luminescence spectra of $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$ however, lead to two different splitting patterns. The parameters of an empirical Hamiltonian were fitted to the experimentally derived splitting patterns. In order to favour one of the two alternative parameter sets for $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$, model calculations adopting the angular overlap model have been performed. Additionally, from the eigenvectors and eigenvalues obtained from the alternative fits, the temperature dependence of the paramagnetic susceptibility was calculated and compared with experimental data.

Correspondence to: Dr. B. Kanellakopoulos, Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, W-7500 Karlsruhe, Deutschland.

* XXVIII. Mitteilung siehe *J. Alloys Com.*, in press.

Zusammenfassung

Es wird über die Ergebnisse absorptions- und emissionspektroskopischer sowie magnetochemischer Messungen an Mono- und Bis-Acetonitriladdukten des Grundkörpers $\text{Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{praseodym(III)}$ berichtet. Auf der Grundlage dieser Messungen konnte das partielle Kristallfeld-Aufspaltungsmuster von $\text{Cp}_3\text{Pr}\cdot\text{NCCH}_3$ abgeleitet werden. Die Absorptions- und Lumineszenzspektren von $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$ führten dagegen zu zwei unterschiedlichen Kristallfeld-Aufspaltungsmustern. Die Parameter eines empirischen Hamilton-Operators wurden den experimentell ermittelten Aufspaltungsmustern angepaßt. Um eine Entscheidung zugunsten eines der beiden Parametersätze von $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$ treffen zu können, wurden flankierende Modellrechnungen auf der Grundlage des angular overlap-Modells durchgeführt. Mit Hilfe der Eigenvektoren und Eigenwerte der beiden alternativen Anpassungen wurde zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen.

Einführung

Die Kristall- und Molekülstrukturen der im Jahre 1984 erstmalig von Apostolidis [1] synthetisierten Bis-Addukte der Stöchiometrie $\text{Cp}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{X}_2$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$; $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{X} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$) sind mittlerweile bekannt [2,3]. Betrachtet man nur die Schwerpunkte der Cp-Ringe und die beiden axialen Stickstoffatome der komplexierenden Nitril-Liganden, so liegt ein effektives Kristallfeld (KF) der Symmetrie D_{3h} vor [2,3].

Während die KF-Aufspaltungsmuster einiger der vergleichsweise niedersymmetrischen [3–7] Mono-Addukte Cp_3LnX ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$; $\text{X} = 2\text{-Methyltetrahydrofuran}, \text{Cyclohexylisonitril}$) aufgeklärt werden konnten [8–10], sind die Elektronenstrukturen der Bis-Addukte auch heute noch weitgehend unbekannt. Zwar konnten bei $\text{Cp}_3\text{Ce}(\text{NCCH}_3)_2$ zwei KF-Niveaus der Mannigfaltigkeit ${}^2F_{7/2}$ IR-spektroskopisch erfaßt [2,11] und die Existenz dieser KF-Niveaus sowie eines KF-Zustandes bei 295 cm^{-1} mit Hilfe des elektronischen Raman-Effektes belegt werden [11], allerdings reichen diese Informationen nicht aus, um einen verlässlichen Satz von KF-Parametern abzuleiten. Die Hauptschwierigkeiten bei der Aufklärung der Elektronenstrukturen der entsprechenden Pr^{III} - und Nd^{III} -Komplexe bestehen darin, daß diese chemisch extrem instabilen Verbindungen

(i) in Formen kristallisieren, die keine zusätzlichen Information von optischen Polarisationsmessungen an orientierten Einkristallen erwarten lassen. So liegen z.B. in der Elementarzelle von $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$ vier Moleküle vor, deren dreizählige Achsen nur paarweise ausgerichtet sind; die Achsen dieser Paare schließen dabei nahezu einen rechten Winkel ein [2];

(ii) sich in Lösung in das Mono-Addukt und freies Nitril umwandeln, so daß ihr magnetischer Zirkulardichroismus (MCD) nur an größeren transparenten Kristallen untersucht werden kann, deren Züchtung bislang noch nicht gelang;

(iii) beim Anfertigen von Preßlingen partiell freies Nitril abspalten, so daß in den Preßling-Spektren neben den Absorptionsbanden des interessierenden Bis-Adduktes auch die des Mono-Adduktes auftreten (*vide infra*);

(iv) sich bei Anwendung höherer Laserleistung (wie bei der elektronischen Raman-Spektroskopie üblich) vollkommen zersetzen, so daß der insbesondere bei Pr^{III} -Verbindungen häufig beobachtete elektronische Raman-Effekt nicht bestimmt werden kann;

(v) sich bei Verwendung mittlerer Laserleistung von 60–80 mW (wie sie bei der Lumineszenzspektroskopie häufig verwendet wird) teilweise in das Mono-Addukt und das freie Nitril umwandeln, so daß in den Lumineszenzspektren neben den Signalen des Bis- auch die des Mono-Adduktes zu verzeichnen sind (*vide infra*).

Aus diesen Gründen erschien uns sinnvoll, in der vorliegenden Arbeit neben den magnetochemischen und optischen Eigenschaften von $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$ auch die von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{NCCH}_3$ zu untersuchen.

Experimentelles

Synthesen

Die hier beschriebenen Komplexe wurden unter Anwendung der geläufigen Schlenkrohrtechnik unter Argon-Atmosphäre hergestellt. Sämtliche verwendete Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert. Wasserfreies PrCl_3 wurde nach der Methode von Taylor und Carter aus Pr_6O_{11} hergestellt [12], und die Präparation von Cp_3Pr erfolgte gemäß einer modifizierten Vorschrift von Wilkinson und Birmingham [13].

$\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{NCCH}_3$ (**1**). Cp_3Pr wurde in n-Pentan aufgeschlämmt, und anschließend die stöchiometrische Menge an Acetonitril zugetropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung zur Trockene unter Vakuum eingedampft, und der Rückstand mit n-Pentan gewaschen. Das durch Elementaranalyse und diverse spektroskopische Methoden identifizierte Mono-Addukt **1**, fällt bei dieser Prozedur mit fast quantitativer Ausbeute an [14].

$\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$ (**2**). In einem Schlenkrohr wurde das vorgelegte Cp_3Pr mit reinem Acetonitril versetzt und über Nacht gerührt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde erwärmt, bis eine klare Lösung entstand, die anschließend langsam im Verlauf von 9 h kontrolliert auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Die ausfallenden Kristalle wurden durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt, und das anhaftende Acetonitril im schwachen Ar-Strom entfernt [14]. Das mit ca. 60%-iger Ausbeute anfallende Bis-Addukt **2** wurde elementaranalytisch und IR-spektroskopisch [14] sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse [3] identifiziert.

Spektroskopische und magnetochemische Messungen

Über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Spektrometer [8,9] und Arbeitstechniken [15] wurde bereits früher berichtet. Die magnetischen Messungen erfolgten mit Hilfe der auf dem Faraday-Prinzip beruhenden magnetischen Waage am Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe [16].

Ergebnisse

Suszeptibilitätsmessungen

Der bei **1** und **2** im Tieftemperaturbereich beobachtbare temperaturunabhängige Paramagnetismus ist jeweils nur mit den Vorliegen eines singulären, magnetisch inaktiven Grundzustandes vereinbar.

Sowohl der im Vergleich zu **1** erheblich niedrigere Wert der Suszeptibilität (im Tieftemperaturbereich) von **2** als auch der Befund, daß sich der temperaturabhängige Paramagnetismus bei **2** über einen deutlich größeren Temperaturbereich

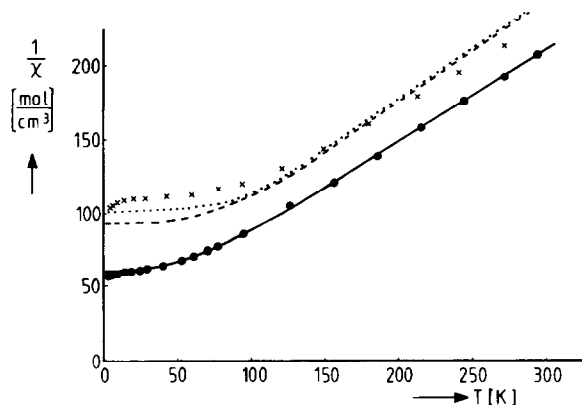


Fig. 1. Die Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität: ●●●, Meßwerte von 1; ×××, Meßwerte von 2; — Berechnete Werte von 1 ($k = 0.995$); --- Berechnete Werte von 2 (Modell A, $k = 1.0$); ····· Berechnete Werte von 2 (Modell B, $k = 0.95$).

erstreckt, weist darauf hin, daß die Energieseparation von KF-Grundzustand und erstem angeregtem Zustand bei 2 merklich größer als bei 1 ist.

Absorptions- und MCD-Spektren

$Cp_3Pr \cdot NCCH_3$ (1). Sowohl die Raumtemperatur- als auch die Tieftemperatur-Absorptions- und MCD-Spektren von 1 haben eine große Ähnlichkeit mit denen von $Cp_3Pr \cdot MeTHF$ [17,18]. Aus diesem Grunde wird hier auf die Veranschaulichung der MCD-Spektren verzichtet. Zu Vergleichszwecken werden jedoch in der Fig. 4 auch die Tieftemperatur-Absorptionsspektren von 1 wiedergegeben.

$Cp_3Pr(NCCH_3)_2$ (2). Die Absorptionsspektren von 1 und 2 gelöst in Acetonitril [1] oder in einer Mischung von Methylcyclohexan/Toluol im Verhältnis 2/1, sind bei Raumtemperatur im wesentlichen identisch. Dies legt den Schluß nahe, daß sich das Bis-Addukt in diesem glasartig erstarrenden Lösungsmittelgemisch in das Mono-Addukt und freies Acetonitril zersetzt. Da wir bei Verwendung anderer glasartig erstarrender Inertlösungsmittelgemische ähnliche Erfahrungen machten, wurden die Absorptionsspektren von polykristallinem 1 und 2 anhand von KBr-Preßlingen sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Verwendung von fl. He als Kühlmittel analysiert.

Bereits ein oberflächlicher Vergleich der Absorptionsspektren von 1 und 2 zeigt, daß sowohl bei Raumtemperatur als auch im Tieftemperaturbereich der Komplex 2 erheblich mehr Banden aufweist als das Mono-Addukt. Aufgrund der höheren Symmetrie von 2 sowie wegen der bei $Cp_3UX (C_{3v})$ [19,20] bzw. $Cp_3UX_2 (D_{3h})$ [2,21] gemachten Erfahrungen [22,23] wäre eigentlich der gegenteilige Befund zu erwarten. Für die unerwartet vielen Signale in den Absorptionsspektren von 2 können prinzipiell drei Gründe angeführt werden:

- (i) 2 zersetzt sich unter den Bedingungen des Preßlingpressens partiell in das Mono-Addukt und freies Acetonitril, so daß im Absorptionsspektrum von 2 zusätzlich auch die Signale von 1 auftauchen;
- (ii) beim Bis-Addukt treten im Vergleich zum Mono-Addukt (aber ähnlich wie bei Cp_3YbX [24,25]) verstärkt vibronische Kopplungseffekte auf;

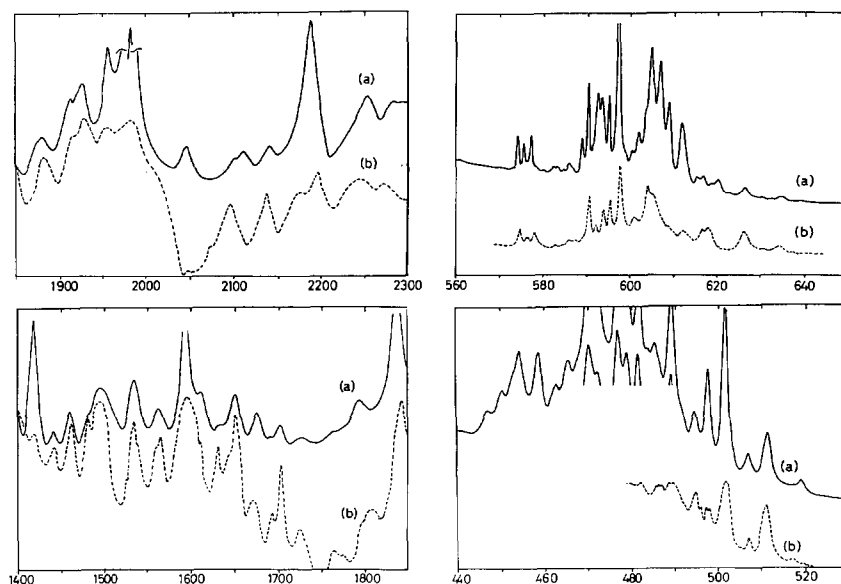


Fig. 2. Vergleich der Raumtemperatur-Absorptionsspektren von **2** in den Bereichen 2300–1850, 1850–1400, 650–560 und 530–440 nm: (a) polykristallin als Preßling in KBr; (b) Einkristall.

(iii) die bei exakter D_{3h} -Symmetrie geltenden Auswahlregeln werden wegen der Fünffähigkeit der Cp-Ringe nicht streng befolgt, d. h. es liegt bei **2** keine ideale D_{3h} -Symmetrie vor.

Ein Vergleich der Bandenlagen von **1** und **2** zeigt, daß offenbar sowohl bei Raumtemperatur als auch im Tieftemperatur-Spektrum zahlreiche Maxima innerhalb experimenteller Fehlergrenzen übereinstimmen. Dies deutet an, daß sich unter den Bedingungen des Preßlingspressens das Bis-Addukt partiell in das Mono-Addukt zersetzen könnte.

Um dies belegen zu können, versuchten wir, auch das Kristallspektrum von **2** aufzunehmen. Wegen des geringen freien Querschnitts des Kristalls waren die erhaltenen Raumtemperatur-Absorptionsspektren teilweise von geringer Qualität. Tieftemperatur-Absorptionsspektren gelangen nicht. Verglichen mit dem Kristallspektrum treten im Preßlingspektrum von **2** zahlreiche zusätzliche Banden auf, die auch im Absorptionsspektrum von **1** zu verzeichnen sind. Es ist deshalb naheliegend, diese Signale überwiegend auf die Existenz des Zersetzungsproduktes **1** in dem Preßling zurückzuführen. Allerdings treten auch nach Abzug dieser zusätzlichen Banden immer noch auffallend viele Signale auf.

Die Fluoreszenzspektren

Bekanntlich weisen Pr^{III} -Verbindungen häufig gute Fluoreszenzeigenschaften auf. Im Falle von PrF_3 emittieren z.B. neben dem Multiplett $^3\text{P}_0$ auch die Mannigfaltigkeiten $^3\text{P}_1$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$ und $^3\text{F}_3$ [26]. Um zumindest die störende Emission von $^3\text{P}_1$ zu verhindern, wählten wir zunächst die Erregerlinie bei 496.5 nm (Laser-Leistung 10 bzw. 70 mW). Während das Emissionsspektrum von **1** im wesentlichen unabhängig von der verwendeten Laser-Leistung war, zeigte das von **2** eine deutliche Abhängigkeit: bei ca. 70 mW war das Fluoreszenzspektrum des

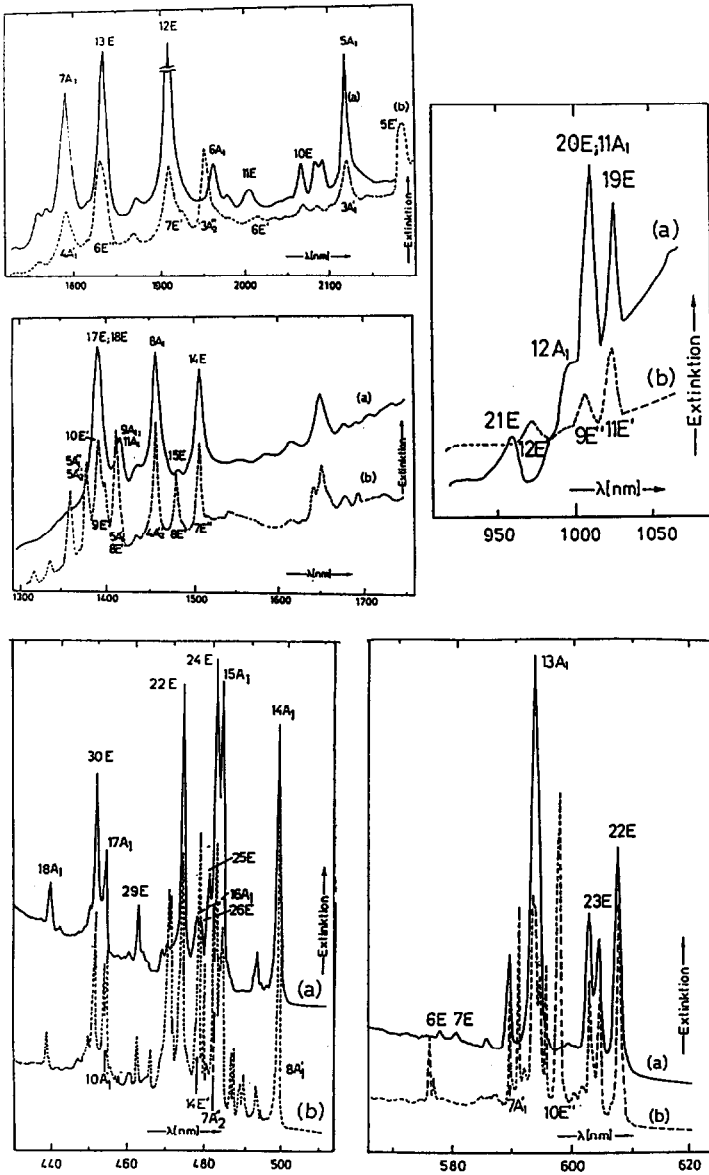


Fig. 3. Vergleich der Tieftemperaturabsorptionsspektren von (a) 1 und (b) 2 in den Bereichen 2200–1750, 1750–1300, 1050–950, 620–570 und 510–530 nm (polykristallin in KBr).

Überganges ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ mit dem Absorptionsübergang ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ des Preßling-spektrums und bei 10 mW mit dem des Kristallspektrums vereinbar. Offenbar zersetzt sich 2 nicht nur unter den Bedingungen des Preßlingspressens, sondern auch in einem Laserstrahl mittlerer Leistung.

Bei Verwendung der Erregerlinie bei 476.5 nm zeigten die Tieftemperatur-Fluoreszenzspektren von 1 und 2 dieselben charakteristischen Züge wie bei Anwendung der Linie bei 496.5 nm (also ist in den hier veranschaulichten

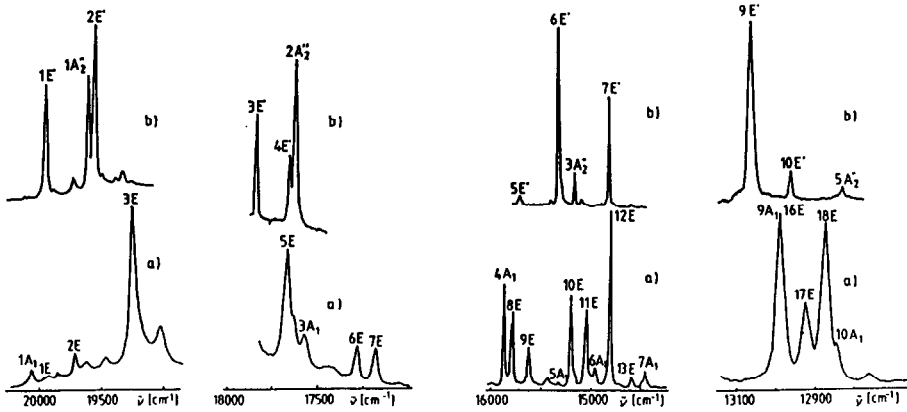


Fig. 4. Vergleich der Tieftemperatur-Fluoreszenzspektren von (a) 1 und (b) 2 in den Bereichen 19000–20200, 17000–18000, 14500–16000 und 12700–13100 cm^{-1} . Die beobachteten Signale elektronischer Natur werden durch die Endzustände der Übergänge charakterisiert, die jeweils vom Zustand 3P_0 ausgehen.

Aufnahmebereichen keine störende Emission von 3P_1 zu verzeichnen), jedoch war das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis etwas verbessert. Aus diesem Grunde wurden die in Fig. 3 veranschaulichten Emissionsspektren mit Hilfe der Erregerlinie bei 476.5 nm aufgenommen.

$\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{NCCCH}_3$ (1). Aufgrund der absorptions- und MCD-spektroskopischen Befunde lassen sich die Übergänge zu den KF-Zuständen $1A_1$, $1E$, $2E$ und $3E$ zwanglos zuordnen. Neben der $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Bande bei 19830 cm^{-1} , entsprechend einer Raman-Verschiebung von 1130 cm^{-1} (476.5 nm-Linie), sind zwei zusätzliche Signale bei 19467 und 19017 cm^{-1} zu verzeichnen, die symmetrisch um die Bande $3E$ angeordnet sind. Die jeweils beobachtete Energieseparation von 225 cm^{-1} von Signal $3E$ würde einer Bande bei 228 cm^{-1} im Raumtemperatur-Raman-Spektrum (von $\text{Cp}_3\text{Ce} \cdot \text{NCCCH}_3$ [10]) entsprechen. Die Natur des Signals bei 19625 cm^{-1} , die im Raumtemperatur-Absorptionsspektrum ihr Gegenstück bei 19666 cm^{-1} hat, ist derzeit noch unbekannt.

Im Bereich $17700\text{--}17100 \text{ cm}^{-1}$ sind mehrere Signale zu verzeichnen, die wir vorläufig mit dem Übergang $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ identifizieren. Entsprechende Übergänge $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ waren im Raumtemperatur-IR-Spektrum nicht zu verzeichnen. Zwischen 15900 und 14400 cm^{-1} treten zahlreiche Signale auf, die mit den Übergängen $^3P_0 \rightarrow ^3H_6 / ^3F_2$ zu korrelieren sind. Während die bereits absorptionspektroskopisch lokalisierten KF-Zustände der Mannigfaltigkeit 3F_2 gut mit den beobachteten Bandenlagen des Emissionsüberganges $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ übereinstimmen, konnten die KF-Niveaus der Mannigfaltigkeit 3H_6 absorptionspektroskopisch bislang nur partiell erfaßt werden, so daß die Vergleichsmöglichkeit der auf der Grundlage von Absorptions- und Emissionsübergängen abgeleiteten KF-Aufspaltungsmuster der Mannigfaltigkeit 3H_6 etwas eingeschränkt ist.

Im Bereich $13500\text{--}13200 \text{ cm}^{-1}$ sind vier Banden bei 13415 , 13367 , 13299 und 13249 cm^{-1} zu verzeichnen, die prinzipiell mit dem Übergang $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ identifiziert werden können. Jedoch hat—möglicherweise zufällig—nur ein Signal bei 13415 cm^{-1} ein Gegenstück im Absorptionsspektrum, so daß das Auftreten dieser Signale nicht unbedingt mit dem Übergang $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ zu korrelieren ist.

Zwischen 12800 und 13000 cm^{-1} treten fünf Banden auf, die wir mit dem Übergang ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ identifizieren (s. Tab. 1). Im Tieftemperatur-Absorptionsspektrum entspricht der Übergang ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ dagegen nur zwei breiten, mit Schultern versehenen Banden mit Maxima bei 7057 und 7189 cm^{-1} .

$\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$ (2). Das Tieftemperatur-Emissionsspektrum von 2 zeigt im Bereich des Überganges ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ drei starke Banden bei 19925, 19593 und 19537 cm^{-1} . Das Signal bei 19925 cm^{-1} liegt im Kristallspektrum bei 19928 cm^{-1} , während die Signale bei 19593 und 19537 cm^{-1} einer breiten asymmetrischen Bande mit dem Maximum bei 19566 cm^{-1} entsprechen. Das Signal des Kristallspektrums bei 19751 cm^{-1} hat kein Gegenstück im Emissionsspektrum. Neben den oben erwähnten starken Banden sind mindestens acht schwache Signale zu beobachten, die teilweise 62 bzw. 224–228 cm^{-1} von einer Hauptbande entfernt sind. Übergänge mit entsprechenden Bandenlagen treten im Tieftemperatur-Raman-Spektrum von $\text{Cp}_3\text{Ce}(\text{NCCH}_3)_2$ auf [11].

Das Signal bei 19855 cm^{-1} (entsprechend einer Raman-Verschiebung von 1132 cm^{-1}) könnte im Prinzip auch mit der $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Schwingung korreliert werden, da diese Bande bei der Verwendung anderer Erregerlinien bei derselben Vakuumwellenzahl auftritt, entspricht sie jedoch einem Emissionsübergang. Versuchsweise gehen wir davon aus, daß dieses Signal die vibronische Seitenbande eines symmetrieverbotenen KF-Überganges darstellt, der 224–228 cm^{-1} von dieser Seitenbande separiert ist. In der Tat ist bei 20085 cm^{-1} (entsprechend einer Energieseparation von 230 cm^{-1}) ein schwaches Signal beobachtbar, das dem symmetrieverbotenen Übergang $\text{A}'_1({}^3\text{P}_0) \rightarrow \text{A}'_1({}^3\text{H}_4)$ entsprechen könnte.

Der Übergang ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ sollte gemäß gruppentheoretischen Überlegungen drei Banden entsprechen. Die erwarteten Signale erscheinen bei 17616, 17648 und 17828 cm^{-1} .

Für den Übergang ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ werden ebenfalls drei Banden erwartet. Neben einer sehr starken Bande bei 15342 cm^{-1} und zwei mittelstarken bei 15186 und 15724 cm^{-1} treten auch zwei schwache Signale bei 15429 und 15117 cm^{-1} auf. Dabei ist das Signal bei 15117 um 225 cm^{-1} von der oben erwähnten sehr starken Bande separiert.

Die eine erwartete Bande des Überganges ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ ist bei 14842 cm^{-1} zu verzeichnen. Erneut ist eine Seitenbande beobachtbar, die 225 cm^{-1} von der Hauptbande entfernt ist. Im Bereich 13500–13200 cm^{-1} wurde anstelle der erwarteten zwei Banden des Überganges ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ nur ein extrem schwaches Signal bei 13237 cm^{-1} beobachtet. Ähnlich wie bei 1 ist dieses Signal möglicherweise nicht auf den Übergang ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ zurückzuführen.

Gemäß gruppentheoretischen Überlegungen sollte der Übergang ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, drei Banden entsprechen. Die erwarteten Signale treten im Tieftemperatur-Fluoreszenzspektrum bei 13052, 12956 und 12826 cm^{-1} auf.

KF-theoretische Analysen

Symmetriebetrachtungen

Im Zuge der KF-theoretischen Analyse der Absorptions- und MCD-Spektren von Cp_3LnX - [17,18] bzw. Cp_3UX_2 -Komplexen [27] wurden detaillierte Symmetriebetrachtungen an f -Systemen angestellt, die Kristallfeldern der Symmetrie C_{3v} , bzw. D_{3h} ausgesetzt sind. Für die hier geplante Argumentation ist bevorzugt von

Bedeutung, daß im Falle von **2** bei Vorliegen eines totalsymmetrischen Ausgangszustandes nur die erzwungenen elektrischen Dipol-Übergänge zu Endzuständen der Symmetrie A_2'' und E' erlaubt sind. Im Rahmen der parametrischen oder phänomenologischen Methode werden die offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators dem experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmuster angepaßt. Üblicherweise wird dabei der folgende Hamilton-Operator verwendet:

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

der die Wechselwirkungen innerhalb des freien Ions (H_{FI}) und den Einfluß des KF (H_{KF}) berücksichtigt. H_{FI} wird in Lit. 18 näher aufgegliedert und H_{KF} hat für Kristallfelder der Symmetrien C_{3v} und D_{3h} das folgende Aussehen:

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

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

B_q^k steht dabei für die offenen KF-Parameter, und $C_q^{(k)}$ für die Tensor-Operatoren [28].

Ableitung der KF-Aufspaltungsmuster

$Cp_3Pr \cdot NCCH_3$ (**1**). Durch Kombination der absorptions-, MCD- und fluoreszenzspektroskopischen Befunde läßt sich das in Tabelle 1 angegebene KF-Aufspaltungsmuster von **1** ableiten.

$Cp_3Pr(NCCH_3)_2$ (**2**). Nach Abzug der Banden, die mutmaßlich auf das Zeretzungsprodukt **1** zurückzuführen sind, lassen sich die verbleibenden zahlreichen Signale im Preßlingspektrum von **2** nur dadurch erklären, daß man neben Übergängen vibronischer Natur und (bei Vorliegen von D_{3h} -Symmetrie) erlaubten erzwungenen elektrischen Dipolübergängen auch solche beobachten kann, die eigentlich symmetrieverboten sind. Diese Annahme wird auch durch das ähnliche Aussehen des Kristallspektrums von **2** und des Raumtemperatur-Absorptionsspektrums von $Cp_3Pr \cdot CNC_6H_{11}$ [8] unterstützt. Im gegenwärtigen Stadium kann das partielle KF-Aufspaltungsmuster von **2** auf absorptionspektroskopischer Grundlage nur gemäß den folgenden Prinzipien abgeleitet werden (KF-Aufspaltungsmuster A):

- (i) Es werden in erster Linie nur solche Banden des Tieftemperatur-Preßlingspektrums berücksichtigt, die auch im Kristallspektrum auftreten;
- (ii) vor allem auch in den mangelhaft aufgelösten Bereichen des Kristallspektrums werden zusätzlich auch diejenigen Signale berücksichtigt, die im Absorptionsspektrum von **1** nicht beobachtbar sind;
- (iii) es wird angenommen, daß der zusätzliche axiale Acetonitril-Ligand die Elektronenstruktur im $f-f$ -Bereich nicht gravierend ändert (vgl. Abschnitt "Modellrechnungen").

Die Beachtung dieser Prinzipien führt zu dem in Tab. 3, Spalte 5 angegebenem KF-Aufspaltungsmuster. Bei mehreren Gruppen des Emissionsspektrums stimmt die erwartete Anzahl der Banden rein elektronischer Natur mit der beobachteten Zahl der intensiveren Signale überein. Offenbar machen sich vibronische Kopplungs- und Symmetrierniedrigungseffekte im Lumineszenzspektrum weniger

stark bemerkbar als im Absorptionsspektrum. Aus diesem Grunde scheint es gerechtfertigt zu sein, die Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolstrahlung auf die intensiveren Signale des Lumineszenzspektrums anzuwenden. Bei voller Gültigkeit dieser Auswahlregeln ist der Absorptionsübergang vom KF-Grundzustand der mutmaßlichen Symmetrie $A'_1(^3H_4)$ zum fluoreszierenden Niveau $A'_1(^3P_0)$ bzw. der umgekehrte Emissionsübergang symmetrieverboten, so daß den optischen Spektren die KF-Energie von $A'_1(^3P_0)$ nicht direkt zu entnehmen ist. Es muß deshalb auf indirekte Methoden zurückgegriffen werden, um die unbedingt erforderliche Energie dieses KF-Zustandes verläßlich zu bestimmen. Insbesondere das KF-Niveau $E'(^3F_2)$ konnte sowohl absorptions- als auch emissionspektroskopisch eindeutig erfaßt werden, so daß auf die Energie von $A'_1(^3P_0)$ geschlossen werden kann. Im Tieftemperatur-Absorptionsspektrum ist der Übergang $A'_1(^3H_4) \rightarrow E'(^3F_2)$ bei 5239 cm^{-1} zu verzeichnen, und der Emissionsübergang $A'_1(^3P_0) \rightarrow E'(^3F_2)$ tritt bei 14842 cm^{-1} auf. Mithin ist das Niveau $A'_1(^3P_0)$ bei 20081 cm^{-1} zu lokalisieren. Unter Verwendung dieses Wertes und unter Beachtung der Auswahlregeln können dann die Energien der KF-Zustände von A''_2 - und E' -Symmetrie auf der Grundlage des Lumineszenzspektrums bestimmt werden. Die individuelle Zuordnung zu den Symmetrien A''_2 bzw. E' erfolgte gemäß dem Grundsatz, daß sich die KF-Parameter beim Gang von **1** nach **2** nicht allzusehr ändern sollten. Das auf diese Weise abgeleitete KF-Aufspaltungsmuster B ist in der Spalte 6 der Tabelle 3 angeführt.

Anpassung der KF-Aufspaltungsmuster

Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden im Falle von **2** α , β und γ die P^k - und M^k -Parameter auf die entsprechenden Werte von $\text{Pr}^{3+} : \text{LaCl}_3$ festgelegt [26], den restlichen Parametern wurde erlaubt zu variieren. Im Falle von **1** wurden β und γ von $\text{Pr}^{3+} : \text{LaCl}_3$ durch die entsprechenden Werte von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{MeTHF}$ [18] ersetzt. Im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde optimale Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten KF-Energien mit Hilfe der in Tab. 3 angegebenen Parametersätze erzielt. Bei 44 Zuordnungen beträgt die r.m.s.-Abweichung bei **1** 20.3 cm^{-1} . Im Falle von **2** wurden σ -Werte von 37.6 bzw. 29.2 cm^{-1} bei 27 bzw. 15 Zuordnungen erzielt (jeweils auf KF-Aufspaltungsmuster A bzw. B bezogen).

Modellrechnungen

Da wir auf der alleinigen Grundlage optischer Untersuchungen nicht entscheiden können, welcher der beiden KF-Parametersätze A oder B der verläßlichere ist, führten wir sowohl für **1** als auch für **2** Modellrechnungen im Rahmen des elektrostatischen Punktladungsansatzes (EPL) [29] und des angular overlaps-Modells (AOM) [30] durch. Wir hofften dabei beim Gang von Mono- (dessen KF-Parameter verläßlich bestimmt worden sind) zum Bis-Addukt einheitliche Trends zu beobachten, die eine Entscheidung zugunsten einer der beiden denkbaren KF-Parametersätze gestatten.

Die Ergebnisse einfacher Rechnungen auf der Grundlage des EPL deuten darauf hin, daß ein weiterer axialer Ligand die Parameter B_0^2 , B_0^4 und B_0^6 jeweils "positiver" machen sollte.

Unter Verwendung der AOM-Parameter $e_\sigma(\text{Ring-C}) = e'_\sigma(\text{Isonitril-C}) = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\pi(\text{Ring-C}) = 0.3 e_\sigma$ hatte das AOM für $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ die em-

Tabelle 1

Vergleich des absorptions- bzw. emissionspektroskopisch abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von $\text{Cp}_3\text{Pr}\cdot\text{NCCH}_3$ mit den entsprechenden berechneten Werten (Energieangaben in cm^{-1})

KF-Zustand	Exp. Energie ^a	Exp. Energie ^b	Ber. Energie
1A ₁	0	0	0
1E	125	140	139.4
2E	350	353	344.5
1A ₂			365.0
3E	815	823	790.0
2A ₁			855.7
2A ₂			2162.6
4E	•		2228.3
5E		2391	2384.0
3A ₁		2489	2499.9
6E		2779	2753.3
7E		2877	2835.9
3A ₂			2848.2
4A ₁		4185	4199.2
8E		4273	4271.9
9E		4431	4453.6
4A ₂			4509.1
5A ₁	4719	4731	4689.0
10E	4838	4849	4848.9
5A ₂			4924.8
11E	4990	5005	4991.1
6A ₁	5098	5093	5093.5
12E	5238	5241	5231.2
13E	5453	5457	5478.4
7A ₁	5580	5595	5605.2
6A ₂			6262.9
14E	6627	6643	6647.0
15E	6720	6759	6749.6
8A ₁	6849		6880.2
7A ₂			6916.1
9A ₁	7057	7073	7065.5
16E	7057	7073	7078.5
17E	7189	7137	7153.1
18E	7189	7189	7183.1
10A ₁		7217	7234.3
8A ₂			7307.9
19E	9728		9715.1
11A ₁	9900		9923.8
20E	9900		9949.6
12A ₁	10000		10027.4
21E	10395		10360.7
9A ₂			10834.9
22E	16458		16428.3
23E	16564		16577.1
13A ₁	16846		16881.2
14A ₁	20076	20058	20084.7
10A ₂			20455.0
15A ₁	20686		20702.6
24E	20760		20743.7
25E	20829		20782.1
26E	20936		20907.6

Tabelle 1 (Fortsetzung)

KF-Zustand	Exp. Energie ^a	Exp. Energie ^b	Ber. Energie
16A ₁	20960		20960.8
11A ₂			21056.4
22E	21128		21161.2
28E			21590.8
29E	21645		21650.0
17A ₁	22055		22047.5
30E	22188		22183.9
12A ₂			22347.6
18A ₁	22820		22816.7
19A ₁			45604.1

^a Auf der Grundlage von Absorptionsmessungen abgeleitet. ^b Auf der Grundlage von Fluoreszenzmessungen abgeleitet.

pirischen KF-Parameter B_0^2 , und B_0^4 in ausgezeichneter Weise reproduziert [31]. B_0^6 wurde zwar dem Vorzeichen nach korrekt wiedergegeben, die Übereinstimmung der numerischen Werte war dagegen weniger gut [31]. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der AOM-Rechnung für **1** und **2** veranschaulicht. Da im Falle von **1** bislang keine Strukturdaten der Ring-Kohlenstoffatome verfügbar sind, wurden die entsprechenden Daten von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [4] verwendet.

Die mittleren Abstände zwischen Zentralion und den Cp-Kohlenstoffatomen sind bei Mono- und Bis-Addukten vergleichbar, während die Ln-N-Abstände deutlich unterschiedlich sind [3]. Deshalb werden in Tabelle 4 die σ - und π -Wechselwirkungen zwischen den Cp-Kohlenstoffatomen und den f -Orbitalen des Zentralions jeweils nur durch einen (e_σ bzw. e_π), und die postulierte σ -Donorwirkung [32] der axialen Nitrilliganden durch unterschiedliche AOM-Parameter (e'_σ bzw. e''_σ) berücksichtigt.

Bei mehreren Verbindungen der f -Elemente hat sich die Annahme als erfolgreich herausgestellt, daß bei festgehaltenem Ligandentyp die Größe der AOM-Parameter mit der siebten Potenz des Abstandes variieren [33]. Nimmt man versuchsweise an, daß bei **1** und **2** ähnlich wie beim Paar $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3/\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)_2$ der Quotient der Pr-N-Abstände den Wert 0.964 annimmt [3], dann sollte die folgende Beziehung zwischen e'_σ und e''_σ bestehen:

$$e''_\sigma = (0.96355)^7 \cdot e'_\sigma$$

Da die KF-Parameter von **1** und $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ vergleichbar sind [8], dürften die AOM-Parameter $e_\sigma = 500$, $e_\pi = 150$ und $e'_\sigma = 500 \text{ cm}^{-1}$ von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ eine ausreichende Näherung für **1** darstellen. Gemäß obiger Beziehung sollte dann e''_σ den Wert 386 cm^{-1} annehmen. Unter Verwendung dieser Werte und der Ergebnisse der Tabellen 3 und 4 sollten die axialen Parameter B_0^4 und B_0^6 von **2** um ca. 400 bzw. 700 cm^{-1} größer sein als die von **1**, während B_0^2 und B_0^6 im wesentlichen konstant bleiben sollten (vgl. Tab. 5).

Wie aus Tabelle 5 zu entnehmen ist stimmen die KF-Parameter des Modells A besser mit den Vorhersagen des AOM überein.

Tabelle 2

Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten alternativen KF-Aufspaltungsmuster A und B (Alle Energiewerte in cm^{-1})

Modell A			Modell B		
KF-Zustand	Exp. Energie	Ber. Energie	KF-Zustand	Exp. Energie	Ber. Energie
1A ₁ '	0	0	1A ₁ '	0	0
1E''	160	168.9	1E'	160	133.6
1E'		356.3	1A ₁ ''		153.5
1A ₁ '		360.2	1E''		179.4
2E'		769.0	1A ₂ ''	487	491.5
1A ₂ ''		800.3	2E'	543	592.2
1A ₂ '		2210.9	2E''		2108.5
2E''		2283.3	1A ₂ '		2109.7
3E'		2451.9	3E'	2252	2287.0
2A ₂ ''		2592.6	3E''		2362.2
4E'		2786.1	4E'	2432	2423.6
3E''		2789.9	2A ₂ ''	2464	2458.9
2A ₁ ''		2898.4	2A ₁ ''		2653.3
2A ₁ '		4265.1	2A ₁ '		3982.6
4E''		4349.7	4E''		4051.1
5E'	4579	4565.9	2A ₂ '		4343.5
3A ₁ ''		4689.6	5E'	4356	4357.2
3A ₁ '	4717	4731.4	3A ₁ '		4371.7
5E''		4906.1	3A ₁ ''		4508.6
2A ₂ '		4912.8	5E''		4557.2
6E'	4965	4976.4	6E'	4738	4723.4
3A ₂ ''	5123	5131.1	3A ₂ ''	4894	4900.2
7E'	5241	5285.4	6E''		5141.4
6E''	5461	5426.5	4A ₁ '		5155.6
4A ₁ '	5580	5564.5	7E'	5238	5227.5
4A ₁ ''		6290.5	4A ₁ ''		6211.4
7E''	6636	6644.6	7E''		6328.7
8E'	6757	6697.7	8E'		6459.5
3A ₂ '		6916.4	3A ₂ '		6577.7
4A ₂ '	6868	6930.9	4A ₂ '		6760.1
5A ₁ '	7082	7041.0	5A ₁ '		6966.3
8E''	7082	7085.7	8E''		7017.6
9E'	7158	7123.5	9E'	7028	7083.0
10E'	7184	7141.9	10E'	7124	7108.5
5A ₂ ''	7262	7235.7	5A ₁ ''		7183.2
5A ₁ ''	7262	7284.6	5A ₂ ''	7254	7195.5
11E'	9723	9728.5	11E'		9794.3
9E''	9990	9973.3	9E''		10112.6
6A ₁ '		10014.3	6A ₁ '		10238.4
6A ₂ ''		10073.5	6A ₂ ''		10340.3
12E'	10256	10301.6	12E'		10375.1
6A ₁ ''		10909.0	6A ₁ ''		11152.7
13E'		16571.9	10E''		16573.3
10E''	16731	16651.6	13E'		16765.3
7A ₁ '	16920	16961.6	7A ₁ '		16831.0
8A ₁ '	20081	20077.0	8A ₁ '	20081	20087.3
4A ₂ '		20486.0	4A ₂ '		20603.5
11E''		20751.0	11E''		20636.4
7A ₂ ''	20738	20770.0	7A ₂ ''		21155.2
14E'	20929	20880.7	14E'		21200.7

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Modell A			Modell B		
KF-Zustand	Exp. Energie	Ber. Energie	KF-Zustand	Exp. Energie	Ber. Energie
12E''		21041.7	7A ₁ '		21438.8
7A ₁ '		21101.7	12E''		21445.8
9A ₁ '		21115.6	15E'		21522.4
15E'		21170.5	9A ₁ '		21588.8
13E''		21572.4	13E'		21670.9
16E'		21717.7	10A ₁ '		21791.0
10A ₁ '	22017	22007.6	16E'		21819.3
14E''		22162.8	5A ₂ '		21868.3
5A ₂ '		22290.6	14E''		21899.3
11A ₁ '		22795.1	11A ₁ '		22401.8
12A ₁ '		45555.9	12A ₁ '		47566.2

Berechnete Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität

Auf der Grundlage der van Vleck-Beziehung wurden die Temperaturabhängigkeiten der paramagnetischen Suszeptibilität von **1** und **2** unter Verwendung der berechneten Eigenvektoren und Eigenwerte ermittelt. Nur bei **1** wurde

Tabelle 3

Vergleich der Parameter-Werte von Cp₃Pr·NCCH₃ (**1**) und Cp₃Pr(NCCH₃)₂ (**2**) mit denen von Cp₃Pr·MeTHF und Cp₃Pr·CNC₆H₁₁ (Alle Werte in cm⁻¹)^a

Parameter	Cp ₃ Pr·NCCH ₃	Cp ₃ Pr·MeTHF ^b	Cp ₃ Pr·CNC ₆ H ₁₁ ^c	Cp ₃ Pr(NCCH ₃) ₂	
				Modell A	Modell B
F ²	66010	66207	65575	66129	67203
F ⁴	49092	49184	47985	48504	53689
F ⁶	32506	32543	32070	32738	35939
ζ _{4f}	743	742	737	756	725
α	21.1	23.1	21.8	[22.9]	[22.9]
β	[- 757]	- 757	- 698	[- 674]	[- 674]
γ	[1534]	[1534]	[1534]	[1520]	[1520]
M ⁰	[1.76]	[1.76]	[1.76]	[1.76]	[1.76]
M ²	[0.99]	[0.99]	[0.99]	[0.99]	[0.99]
M ⁴	[0.67]	[0.67]	[0.67]	[0.67]	[0.67]
P ²	[275]	[275]	[275]	[275]	[275]
P ⁴	[206]	[206]	[206]	[206]	[206]
P ⁶	[138]	[138]	[138]	[138]	[138]
B ₀ ²	- 1310	- 1200	- 1372	- 1118	- 118
B ₀ ⁴	1424	1301	1625	1613	1673
B ₀ ⁶	756	486	792	1161	1746
B ₃ ⁴	190	290	98	-	-
B ₃ ⁶	610	842	889	-	-
B ₆ ⁶	- 2178	- 2035	- 2395	- 2145	- 1840
β	0.919	0.92	0.91	0.92	0.94
β'	0.97	0.97	0.96	0.97	0.95
N _v /√4π	1003	936	1100	998	899

^a Werte in eckigen Klammern wurden während der Anpassungsprozedur konstant gehalten. ^b Lit. 18 entnommen. ^c Lit. 8 entnommen.

Tabelle 4

Abschätzung der phänomenologischen Parameter B_q^k als Funktion der AOM-Parameter e_σ , e_π , e'_σ und e''_σ . Die nähere Zuordnung der einzelnen AOM-Parameter erfolgt im Text

Parameter	$\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{NCCH}_3$	$\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$
B_0^2	$-3.163e_\sigma - 0.555e_\pi + 0.714e'_\sigma$	$-3.652e_\sigma - 0.581e_\pi + 1.429e''_\sigma$
B_0^4	$1.408e_\sigma + 0.441e_\pi + 1.286e'_\sigma$	$1.532e_\sigma + 0.474e_\pi + 2.571e''_\sigma$
B_0^6	$0.940e_\sigma - 0.834e_\pi + 1.857e'_\sigma$	$1.357e_\sigma + 0.996e_\pi + 3.714e''_\sigma$
B_3^4	$0.657e_\sigma - 0.049e_\pi$	–
B_3^6	$0.755e_\sigma + 0.227e_\pi$	–
B_6^6	$-1.926e_\sigma + 1.007e_\pi$	$-2.073e_\sigma + 1.034e_\pi$

im Falle der Energieseparation zwischen KF-Grundzustand und dem ersten angeregten KF-Zustand anstelle des berechneten Wertes von 140 cm^{-1} die dem Raumtemperatur-Absorptionsspektrum entnehmbare Energie von 125 cm^{-1} verwendet. Um etwaige Kovalenzeffekte zu berücksichtigen, führten wir einen Orbitalreduktionsfaktor k ein [34]. Für $k = 0.995$ stimmen experimentelle und berechnete Werte von 1 in ausgezeichneter Weise überein (vgl. Fig. 1).

Im Falle von 2 ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten sowohl für Aufspaltungsmuster A ($k = 1.0$) als auch für Aufspaltungsmuster B ($k = 0.95$) nur befriedigend.

Diskussion

Bislang wurden nur für das MeTHF [18] und das Cyclohexylisonitril-Addukt [8] des Grundkörpers Cp_3Pr eine vollständige KF-Analyse durchgeführt. In Tabelle 3 werden die für 1 und die für die oben erwähnten Komplexe repräsentativen Werte des nephelauxetischen Parameters β ($F^2[\text{Komplex}]/F^2[\text{freies Ion}]$), des relativistischen nephelauxetischen Parameters β' ($_{4f}[\text{Komplex}]/_{4f}[\text{freies Ion}]$) sowie für den Parameter $N_v/(4\pi)^{1/2}$ (ein Maß für die Ligandenfeldstärke [35]) angegeben. Offenbar liegen die bei 1 auftretenden nephelauxetischen, relativistischen nephelauxetischen und spektrochemischen Effekte zwischen denen von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{MeTHF}$ [18] und $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [8]. Die erhaltenen numerischen Werte dieser Parameter deuten an, daß die f -Elektronen durch Kovalenzeffekte nur geringfügig beeinflußt werden. Dagegen weisen sowohl die unterschiedlichen Bindungswinkel $\text{Ln}-\text{N}-\text{C}$ (168.3° bei $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ [3], 171.0° bei $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ [4]) und $\text{Ln}-\text{C}-\text{N}$ (174.1° bei $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [4]) sowie Modellrechnungen [36]

Tabelle 5

Vergleich der empirischen KF-Parameter der Modelle A und B mit den Vorhersagen des AOM

Parameter	Modell A	Modell B	AOM	Mono-Addukt
B_0^2	-1118	-118	-1364	-1310
B_0^4	1613	1673	1830	1424
B_0^6	1161	1746	1454	756
B_6^6	-2145	-1840	-2259	-2189

darauf hin, daß Kovalenzeffekte zwischen Nitril- sowie Isonitril-Ligand und *d*-Funktionen durchaus zu diskutieren sind.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann nicht schlüssig entschieden werden, welcher der beiden alternativen Parametersätze für 2 repräsentativ ist. Aus diesem Grund wird vorläufig auf die nähere Diskussion der erhaltenen Parameter verzichtet. Zwar sprechen die Modellrechnungen für das Aufspaltungsmuster A, jedoch beruht das Aufspaltungsmuster B auf der naheliegenden Annahme daß—ähnlich wie bei $[\text{Cp}_3\text{UX}_2]^q$ (mit $q = \pm 1$) [27]—die Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolstrahlung streng befolgt werden. Gegenwärtig ist unklar, weshalb in Absorption vibronische und elektronische Übergänge eine vergleichbare Intensität besitzen, während letztere in Emission dominieren. Bei den von uns bislang untersuchten metallorganischen *f*-Element-Verbindungen waren dagegen die beobachteten Übergänge in den Absorptions- und Emissionsspektren immer von derselben Natur. Dringend benötigte zusätzliche Informationen erhoffen wir uns von den Tieftemperatur-Absorptionsspektren größerer transparenter Einkristalle.

Dank

Wir danken Herrn B. Powietzka, IHCH/KfK für die Durchführung der Messungen der magnetischen Suszeptibilität. Herrn Dr. P. Groll danken wir für das kritische Durchlesen des Manuskriptes und seine wertvolle Hinweise. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Literatur

- 1 B. Kanellakopoulos und C. Apostolidis, IREC 85, March 3–8, 1985, Zürich Schweiz, Abstract C4.
- 2 X.-F. Li, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, F. Benetollo, A. Polo und G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 183.
- 3 M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 211.
- 4 J.H. Burns und W.H. Baldwin, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 36.
- 5 R.D. Rogers, J.L. Atwood, E. Emad, D.J. Sikora und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 383.
- 6 J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46 (1990) 2076.
- 7 M. Adam, H. Schultze, H.-D. Amberger und R.D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 H.-D. Amberger, K. Yünlü und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A*, 42 (1986) 27, und dort angegebene Literaturzitate.
- 9 H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 331, und dort angegebene Literaturzitate.
- 10 H. Reddmann, Dissertation, Hamburg 1992.
- 11 H.-D. Amberger, H. Reddmann, H. Schultze, N.M. Edelstein und G. Shalimoff, 18th RERC, September 12–16, 1988, Lake Geneva, (WI), USA, Abstract Ph. 38.
- 12 M.D. Taylor und C.P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 387.
- 13 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42.
- 14 C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15 R. Maier, KfK Bericht 4623 (1989).
- 16 E. Dornberger, R. Klenze und B. Kanellakopoulos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 14 (1978) 319.
- 17 H.-D. Amberger und W. Jahn, *Spectrochim. Acta, Part A*, 40 (1984) 1025.
- 18 H.-D. Amberger, H. Schultze und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A*, 41 (1985) 713.
- 19 C.H. Wong, J.M. Yen und T.H. Lee, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 340.

- 20 A. Delapalme, P. Schweiß, M.R. Spirlet, B. Kanellakopoulos, J. Rebizant, 17èmes Journées des Actinides, Signal de Chexbres, Schweiz, March 26–28, 1987, Abstract VIII-3.
- 21 G. Bombieri, F. Benetollo, E. Klähne und R.D. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1115.
- 22 H.-D. Amberger, H. Reddmann, G. Shalimoff und N.M. Edelstein, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 335.
- 23 H.-D. Amberger, H. Reddmann und N.M. Edelstein, *Inorg. Chim. Acta*, 141 (1988) 313.
- 24 R. Pappalardo und C.K. Jørgensen, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 632.
- 25 H.-D. Amberger und H. Schultze, *Spectrochim. Acta, Part A*, 43 (1987) 130.
- 26 Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 , W.T. Carnall, H. Crosswhite and H.M. Crosswhite, ANL-Report, 1977 (unveröffentlicht).
- 27 H.-D. Amberger, R.D. Fischer und K. Yünlü, *Organometallics*, 5 (1986) 2109.
- 28 B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers, J. Wiley, New York, 1965.
- 29 M.T. Hutchings and D.K. Ray, *Proc. Phys. Soc. London*, 29 (1963) 663.
- 30 C.K. Jørgensen, R. Pappalardo und H.H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1422.
- 31 H. Reddmann und H.-D. Amberger, *J. Less-Common Met.*, 112 (1985) 297.
- 32 R. von Ammon und B. Kanellakopoulos, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76 (1972) 995.
- 33 H.G. Hecht, J.G. Malm und W.T. Carnall, *J. Less-Common Met.*, 115 (1985) 79, und dort angegebene Literaturzitate.
- 34 J.C. Eisenstein und M.H.L. Pryce, *J. Chem. Phys.*, 255 (1960) 181.
- 35 F. Auzel und O.C. Malta, *J. Phys. (Paris)*, 44 (1983) 201.
- 36 J. Ren, Privatmitteilung, 1990.