

*Journal of Organometallic Chemistry*, 424 (1992) 139–152  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22294

## Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der *f*-Elemente

### XXX \*. Kristall- und Molekülstrukturen ungewöhnlich gut kristallisierender Addukte des Grundkörpers Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-lanthanoid(III) \*\*

Hartmut Schulz, Holger Schultze, Hauke Reddmann, Michael Link 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 29. Juli 1991)

#### Abstract

The crystallizing properties of approximately 150 adducts derived from tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)lanthanide(III) ( $\text{Cp}_3\text{Ln}$ ) and  $\text{Cp}'_3\text{Ln}$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5\text{R}$ ; R = methyl, ethyl, *t*-butyl, benzyl, phenyl, trimethylsilyl) have been examined. Transparent single crystals which crystallize in the shape of distorted hexagonal plates of cross sections up to  $200 \text{ mm}^2$  could be grown for the *n*-butylacetate (BA) adduct of the early members of the  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  series and for the acetonitrile adducts for  $\text{Cp}_3\text{Gd}$  and  $\text{Cp}_3\text{Tb}$ . The crystal and molecular structures of  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{BA}(\mathbf{1})$  and  $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{NCCH}_3(\mathbf{2})$  were determined.  $\mathbf{1}$  crystallizes in the molecular space group  $P2_1/n$  with four molecules in the unit cell, and  $\mathbf{2}$  in the triclinic space group  $P\bar{1}(Z=2)$ . The monoclinic angle  $\beta = 91.58^\circ$  of  $\mathbf{1}$  is close to the right angle of the rhombic system and the pseudo threefold axes of the individual molecules make angles of  $|4.97^\circ|$  and  $|175.03^\circ|$ , respectively, with the monoclinic *b* axis. For practical purposes  $\mathbf{1}$  may be considered as being rhombic with the molecules aligned along the *b* axis. Thus, the individual molecules may be easily oriented with respect to a static magnetic field or the electric field vector of linearly polarized radiation. The  $\alpha$  absorption spectrum of the spin allowed transitions of  $\mathbf{1}$  is presented and some peculiarities are discussed.

#### Zusammenfassung

Die Kristallisationseigenschaften von ca. 150 Addukten der Grundkörper Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-lanthanoid(III) ( $\text{Cp}_3\text{Ln}$ ) und  $\text{Cp}'_3\text{Ln}$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5\text{R}$ ; R = Methyl-, Ethyl-, *t*-Butyl-, Benzyl-, Phenyl-, Trimethylsilyl-) wurden getestet. Transparente Einkristalle, die in Form verzerrt hexagonaler Plättchen mit Querschnitten bis zu  $200 \text{ mm}^2$  kristallisieren, konnten im Falle der Essigsäure-*n*-butyl-

\* XXIX Mitteilung siehe Lit. 6.

\*\* Herrn Prof. Dr. F. Lux zum 65. Geburtstag gewidmet

ester (EBE)-Addukte der Anfangsglieder der Lanthanoidenserie sowie im Falle der Acetonitriladdukte von  $\text{Cp}_3\text{Gd}$  und  $\text{Cp}_3\text{Tb}$  gezuchtet werden. Die Kristall- und Molekülstrukturen von  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{EBE}$  (**1**) und  $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{NCCH}_3$  (**2**) wurden gelöst. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle, und **2** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $Z=2$ ). Der monokline Winkel  $\beta$  von **1** kommt mit  $91.58^\circ$  dem rechten Winkel des rhombischen Systems sehr nahe, und die pseudo-dreizähligen Achsen der individuellen Moleküle schließen mit der monoklinen  $b$ -Achse Winkel von  $|4.97^\circ|$  bzw.  $|175.03^\circ|$  ein. In der Praxis kann **1** als rhombisch, und die Moleküle als längs der  $b$ -Achse ausgerichtet betrachtet werden. Auf diese Weise können die Moleküle von **1** leicht hinsichtlich äußerer statischer Magnetfelder oder bezüglich des elektrischen Feldvektors einer linear polarisierten Strahlung positioniert werden. Das  $\alpha$ -Absorptionsspektrum der spinerlaubten Übergänge von **1** wird veranschaulicht, und einige Besonderheiten werden diskutiert.

## Einführung

Während die synthetische Chemie von Lanthanoid-Organen in den letzten Jahrzehnten einen enormen Aufschwung erfuhr [1–3], waren die Fortschritte bei der Aufklärung der Elektronenstrukturen dieser Verbindungsklasse eher bescheiden [4–6]. Als Grund hierfür wird pauschal angegeben, daß die metallorganischen Komplexe der Seltenen Erden im allgemeinen als mikrokristalline Pulver oder als schwerkristallisierbare Öle anfallen, und so die zusätzlichen Informationen von optischen Polarisationsmessungen an orientierten Einkristallen fehlen [4].

Während der letzten Jahre untersuchten wir die Kristallisationseigenschaften von mehr als 150  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{B}$ -Komplexen ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{X}$ ;  $\text{X} = \text{Methyl, Ethyl, Benzyl, Phenyl, Trimethylsilyl}$ ;  $\text{Ln} = \text{Lanthanoid(III)-Ion}$ ;  $\text{B} = \text{Neutralbase}$ ). Vergleichbare Arbeiten wurden von Fischer und Mitarbeitern [7–9] sowie von Kanelakopulos und Mitarbeitern [10–12] durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß offenbar Acetonitril- [12–14], Propionitril- [10,11], Dimethylsulfoxid (DMSO)- [9] sowie Essigsäure- $n$ -butylester (EBE)-Addukte [5] des unsubstituierten Grundkörpers  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  vergleichsweise gute Kristallisationseigenschaften besitzen. Zum Beispiel erhielten wir im Falle von  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{NCCH}_3$  für  $\text{Ln} = \text{Sm, Gd, Tb}$  und im Falle von  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{EBE}$  für  $\text{Ln} = \text{La, Pr}$  vollkommen transparente Kristalle mit bis zu  $200 \text{ mm}^2$  freier Querschnittsfläche.

Die Kristall- und Molekülstrukturen von  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCD}_3$  [12] und  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$  [9] sowie von  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Yb}$ ) [11] sind mittlerweile bekannt. Interessanterweise differieren die Angaben über die Kristallstrukturen der oben erwähnten Sm-Komplexe: Während  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCD}_3$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle kristallisiert [12], wurden bei  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$ —ähnlich wie bei  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Yb}$ ) [11]—die Raumgruppe  $P\bar{1}$  (triklin) mit zwei Molekülen pro Elementarzelle gefunden [9].

Da sowohl bei  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$  [9] als auch bei  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Yb}$ ) [15] die pseudo-dreizähligen Achsen der beiden Moleküle der Elementarzelle antiparallel ausgerichtet sind, sollten prinzipiell die optischen und magnetochemischen Eigenschaften eines individuellen Moleküls durch die Eigenschaften des Kristalls reflektiert werden. Allerdings bestehen im triklinen Kristallsystem erhebliche Schwierigkeiten, mikroskopische molekulare Achsen und makroskopische kristallmorphologische Eigenschaften zu korrelieren [16,17]: So zeigen z.B. die Absorptions- und Emissionsspektren orientierter quaderförmiger  $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ -Einkristalle keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Polarisations-

srichtung der verwendeten Strahlung [18] (der elektr. Feldvektor war dabei jeweils längs einer Quaderachse gerichtet). Dies deutet darauf hin, daß die antiparallel stehenden pseudo-dreizähligen Achsen der beiden  $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ -Moleküle nicht mit einer der Quaderachsen zusammenfallen.

Eine erste empirische Messung des Absorptionsspektrums eines orientierten  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{EBE}$ -Einkristalls (die Fortpflanzungsrichtung der zu absorbierenden Strahlung war dabei parallel zur quasi-sechszähligen Kristallachse) führte zu einem Spektrum, das im wesentlichen die Auswahlregeln des  $\alpha$ -Absorptionsspektrums befolgte [5]. Offenbar liegen auch bei  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{EBE}$  ebenfalls weitgehend ausgerichtete Achsen der individuellen Moleküle vor, jedoch scheinen hier—im Gegensatz zu  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ —die Molekülachsen im wesentlichen parallel zur Hauptachse des makroskopischen Kristalls zu liegen. Dies würde das Problem der Justierung der individuellen Moleküle relativ zum elektrischen Feldvektor der zu absorbierenden bzw. der Erregerstrahlung (für Emissions- oder Ramanmessungen) oder zu äußeren Magnetfeldern (Suszeptibilitätsmessungen) beträchtlich erleichtern.

Es ist das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, die auf der Grundlage des oben beschriebenen Absorptionsspektrums gefolgerten strukturellen Besonderheiten von  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{EBE}$  (1) durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen.

Außerdem soll geklärt werden, ob das gut kristallisierende  $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{NCCH}_3$  (2) ähnlich wie  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$  im triklinen [9], oder wie  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCD}_3$  im orthorhombischen System [12] kristallisiert (was die Justierung der individuellen Moleküle relativ zu äußeren Feldern erleichtern würde).

## Experimentelles

Über die Darstellung von 1 [5] und 2 [12] sowie über die Züchtung von 1 in Form größerer Einkristalle [5] wurde bereits berichtet.

Die Aufnahme der hier veranschaulichten Absorptionsspektren erfolgte mit Hilfe des Gerätes Cary 17 der Firma Varian. Die Fortpflanzungsrichtung der verwendeten Strahlung erfolgte parallel zur verzerrt hexagonalen Achse eines plättchenförmigen Einkristalls der Dicke 0.75 mm und einem freien Querschnitt von ca. 200 mm<sup>2</sup>. Linear polarisierte Strahlung wurde sowohl im infraroten als auch im sichtbaren Bereich mit Polarisatorfolien (Modelle 27360 bzw. 27305 der Firma Oriol) erzeugt.

Einkristalle der Abmessungen 1.1 × 0.6 × 0.5 mm (1) bzw. 1.6 × 0.3 × 0.1 mm (2) wurden unter Schutzgasatmosphäre (nachgereinigter Stickstoff) in vorher unter Hochvakuum (2 h, 200°C) konditionierte Lindemann-Kapillaren gegeben und eingeschmolzen. Die Kristallqualitäten wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskopes (mit orthoskopischer Einstellung) sowie anhand einer Drehkristallaufnahme überprüft.

Alle Röntgenmessungen erfolgten mit einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (Wellenlänge 71.073 pm). Mit Hilfe der Pattersonsynthese ließen sich die schwersten Gerüstatome ermitteln (SHELXS-86-Programm [19]). Die restlichen Atome ergaben sich durch Differenzfouriersynthesen und LSQ-Rechnungen (SHELX-76-Programm [20]). Die H-Atome wurden in berechneten Positionen in den Verfeinerungsrechnungen isotrop mitgeführt.

## Ergebnisse

### *Kristalloptische Befunde*

Die makroskopischen Kristalle von **1** lassen die Symmetrieelemente einer zweizähligen Achse und einer dazu senkrechten Spiegelebene erkennen. **1** kristallisiert demnach in der Klasse  $2/m$  (prismatische Klasse), die dem monoklinen System angehört. Die Vorzugsachse ( $b$ -Achse) fällt in dieser Klasse mit der zweizähligen Achse zusammen. Bei der polarisationsmikroskopischen Begutachtung der Kristalle von **1** wurde zunächst eine Fläche parallel zur horizontalen Spiegelebene gewählt. Bei der Rotation des Probenstückes um  $360^\circ$  waren deutliche Auslöschungsstellungen bei  $0, 90, 180$  und  $270^\circ (\pm 2^\circ)$  (sog. "gerade Auslöschung") zu verzeichnen. Bei den Blickrichtungen senkrecht zur  $b$ -Achse waren die Extinktionen der verfügbaren Kristalle zu groß, um genauere Auslöschungsrichtungen bestimmen zu können, jedoch war im wesentlichen ebenfalls "gerade Auslöschung" zu verzeichnen.

Bei monoklinen Kristallen ist auf allen Flächen parallel zur  $b$ -Achse "gerade Auslöschung" in Bezug auf  $b$ , und in allen anderen Fällen "schiefe Auslöschung" zu beobachten [16]. Im rhombischen System liegt dagegen "gerade Auslöschung" bezüglich der kristallographischen Achsen  $a, b$  und  $c$  vor [16]. Der oben erwähnte Befund, daß bei **1** quasi-gerade Auslöschung sogar in der Ebene senkrecht zur  $b$ -Achse auftritt, deutet darauf hin, daß offenbar nur eine geringfügige Abweichung von der rhombischen in Richtung monokliner Symmetrie vorliegt.

Zum Zeitpunkt der mikroskopischen Begutachtung von **2** war das Polarisationsmikroskop defekt, so daß vorläufig keine kristalloptischen Angaben gemacht werden können.

### *Röntgenographische Befunde*

Die kristallographischen Daten von **1** und **2** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Bindungsabstände sowie ausgewählte Bindungswinkel sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

Die auf der Grundlage der kristalloptischen Befunde postulierte quasi-rhombische Elementarzelle von **1** wurde durch die röntgenographischen Ergebnisse bestätigt. Streng genommen ist die Elementarzelle zwar monoklin, aber der Winkel  $\beta$  kommt mit  $91.58^\circ$  dem rechten Winkel des rhombischen Systems sehr nahe.

Die Elementarzelle umfaßt vier Moleküle, wobei die pseudo-dreizähligen Achsen von je zwei Molekülen antiparallel ausgerichtet sind. Die pseudo-dreizähligen molekularen Achsen dieser beiden Paare schließen mit der  $b$ -Achse jeweils einen Winkel von  $|4.97^\circ|$  bzw.  $|175.03^\circ|$  ein.

Die gemäß IR- und NMR-spektroskopischen Daten von **1** gefolgerte Koordination des Esters über den Carbonylsauerstoff [7] wurde hiermit röntgenographisch bestätigt. Die Abstände zwischen dem  $\text{Pr}^{\text{III}}$ -Zentralion und den Ringschwerpunkten sind zwar nahezu identisch, was auf äquivalente pentahaptogebundene Cp-Ringe hinweist, jedoch lassen die deutlich unterschiedlichen Bindungswinkel Carbonylsauerstoff-Pr-Ringschwerpunkt erkennen, daß die pseudo- $C_{3v}$ -Symmetrie doch etwas gestört ist (s. Tab. 4).

Die triklinen Elementarzelle von **2** weist mit  $\alpha = 68.71^\circ$ ,  $\beta = 82.38^\circ$  und  $\gamma = 85.75^\circ$  Winkel auf, die deutlich vom rhombischen Fall (wie bei  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCD}_3$  [12])

Tabelle 1

Kristallographische Daten von 1 und 2

Summenformel	$C_{21}H_{27}O_2Pr$ (1)	$C_{17}H_{18}NTb$ (2)
Molmasse	452.35 g mol <sup>-1</sup>	395.26 g mol <sup>-1</sup>
Raumgruppe	$P2_1/n$ (No. 4, Int. Tab.)	$P\bar{1}$ (No. 2, Int. Tab.)
Formeleinheiten in der Elementarzelle	4	2
Meßtemperatur	293 K	293 K
Zellparameter		
<i>a</i>	861.1(4) pm	846.1(3) pm
<i>b</i>	1804.0(8) pm	863.7(6) pm
<i>c</i>	1337.2(8) pm	1090(1) pm
$\alpha$	(90.00°)	68.71(7)°
$\beta$	91.58(4)°	82.38(7)°
$\gamma$	(90.00°)	85.75(4)°
Zellvolumen	2076(1) × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	736(1) × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Röntgenographische Dichte	1.36 g cm <sup>-3</sup>	1.78 g cm <sup>-3</sup>
Gemessener $\theta$ -Bereich	4.5° < 2 $\theta$ < 55°	4.5° < 2 $\theta$ < 60°
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3484	4035
Anzahl signifikanter Reflexe	3379 [ $ F_o  > 3\sigma(F_o)$ ]	4027 [ $ F_o  > 4\sigma(F_o)$ ]
Anzahl verfeinerter Parameter	218	173
R-Werte		
<i>R</i>	0.044	0.027
<i>R<sub>w</sub></i>	0.046	0.033
Gewichtung	$[\sigma^2(F) + 0.0000 F ^2]^{-1}$	$[\sigma^2(F) + 0.0000 F ^2]^{-1}$
Kristallgröße	1.1 × 0.6 × 0.5 mm	1.6 × 0.3 × 0.1 mm
Linearer Absorptionskoeffizient	23.4 cm <sup>-1</sup> (Mo- $K_\alpha$ )	48.5 cm <sup>-1</sup> (Mo- $K_\alpha$ )

Tabelle 2

Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Thermalparameter von 1 (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Pr	0.15199(4)	0.16936(2)	0.09483(3)	0.0458(1)
O(1)	0.1779(7)	0.3075(3)	0.0950(4)	0.071(1)
O(2)	0.2447(9)	0.4240(3)	0.0672(5)	0.096(3)
C(1)	0.417(1)	0.0784(7)	0.092(1)	0.130(7)
C(2)	0.441(1)	0.122(1)	0.176(1)	0.137(8)
C(3)	0.467(1)	0.1922(9)	0.144(1)	0.110(5)
C(4)	0.462(1)	0.1954(7)	0.043(1)	0.101(5)
C(5)	0.429(1)	0.125(1)	0.008(1)	0.115(6)
C(6)	-0.059(1)	0.1016(6)	-0.0410(7)	0.086(4)
C(7)	0.078(1)	0.1096(6)	-0.0930(7)	0.090(4)
C(8)	0.096(1)	0.1849(7)	-0.1126(6)	0.091(4)
C(9)	-0.024(1)	0.2223(6)	-0.0726(7)	0.086(4)
C(10)	-0.122(1)	0.1717(8)	-0.0262(6)	0.090(4)
C(11)	-0.010(3)	0.0864(8)	0.231(1)	0.144(8)
C(12)	-0.106(1)	0.144(1)	0.2126(9)	0.15(1)
C(13)	-0.031(2)	0.2046(7)	0.258(1)	0.122(6)
C(14)	0.101(1)	0.1795(9)	0.3012(6)	0.096(5)
C(15)	0.112(1)	0.1066(8)	0.2838(9)	0.103(5)
C(16)	0.222(1)	0.3867(6)	0.2355(7)	0.122(6)
C(17)	0.214(1)	0.3673(5)	0.1280(7)	0.073(3)
C(18)	0.239(1)	0.4119(6)	-0.0415(7)	0.108(5)
C(19)	0.196(1)	0.4830(7)	-0.0923(8)	0.129(6)
C(20)	0.286(2)	0.5474(8)	-0.071(1)	0.19(1)
C(21)	0.250(2)	0.6183(7)	-0.122(1)	0.176(9)

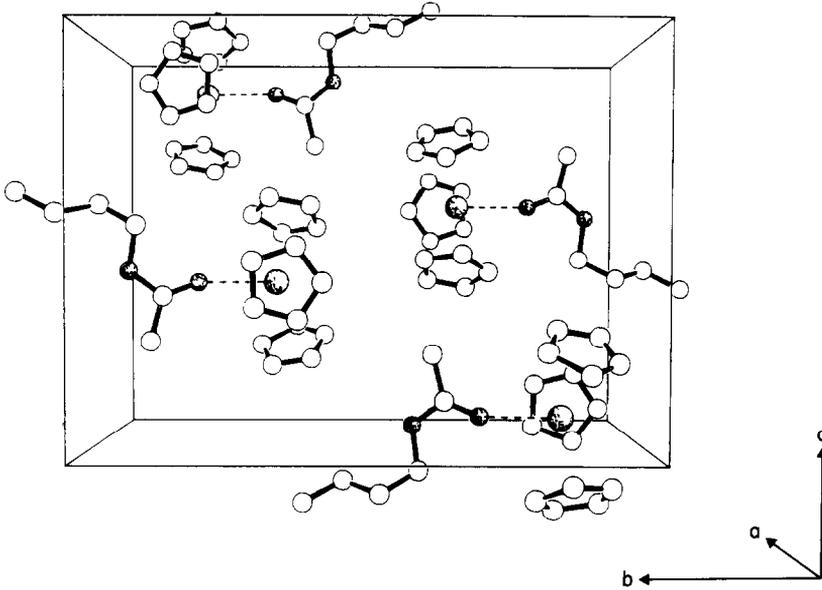


Fig. 1 Perspektives Schakal-Bild der Elementarzelle von 1

verschieden sind. Die Bindungswinkel N–Tb–Ringschwerpunkt unterscheiden sich um maximal  $3^\circ$ , was darauf hindeutet, daß hier die ideale  $C_{3v}$ -Symmetrie erheblich geringer gestört ist als bei 1 (s. Tab. 4).

#### Das $\alpha$ -Absorptionsspektrum der spinerlaubten Übergänge von $Cp_3Pr \cdot EBE$

Das in Lit. 5 veranschaulichte  $\alpha$ -Absorptionsspektrum eines ca. 2 mm dicken Einkristalls von 1 hatte nur im Falle der spinverbotenen Übergänge  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2, ^1G_4$

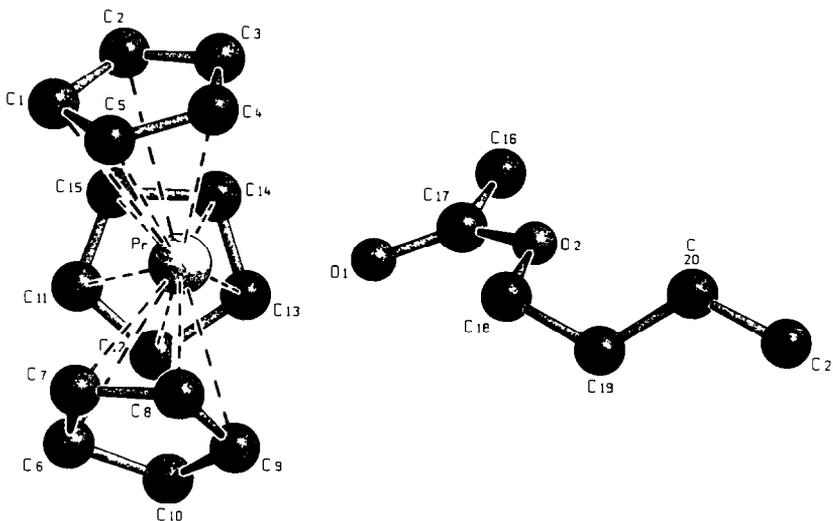


Fig. 2 Schakal-Bild der Molekülstruktur von 1

Tabelle 3

Fraktionelle Atomkoordinaten und aquivalente isotrope Thermalparameter von **2** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Tb	0.29368(2)	0.32198(2)	-0.21695(2)	0.0324(1)
N	0.2356(5)	0.2232(5)	0.0295(4)	0.049(1)
C(1)	0.1198(6)	0.5684(7)	-0.3847(5)	0.051(1)
C(2)	0.2085(6)	0.6495(6)	-0.3261(5)	0.052(1)
C(3)	0.1549(6)	0.6003(6)	-0.1916(5)	0.052(1)
C(4)	0.0276(6)	0.4930(6)	-0.1667(5)	0.050(1)
C(5)	0.0057(6)	0.4751(6)	-0.2848(5)	0.049(1)
C(6)	0.3299(7)	0.0993(7)	-0.3456(6)	0.061(1)
C(7)	0.1698(7)	0.1587(6)	-0.3522(6)	0.058(1)
C(8)	0.0915(7)	0.0951(7)	-0.2233(6)	0.060(1)
C(9)	0.2035(8)	-0.0015(6)	-0.1402(6)	0.062(1)
C(10)	0.3453(7)	0.0011(6)	-0.2136(6)	0.057(1)
C(11)	0.5694(6)	0.4770(7)	-0.3366(5)	0.051(1)
C(12)	0.6086(6)	0.3071(7)	-0.3021(6)	0.055(1)
C(13)	0.6009(6)	0.2374(7)	-0.1650(6)	0.059(1)
C(14)	0.5598(6)	0.3637(7)	-0.1130(5)	0.056(1)
C(15)	0.5421(6)	0.5113(7)	-0.2182(5)	0.052(1)
C(16)	0.2089(6)	0.1890(6)	0.1414(5)	0.045(1)
C(17)	0.1784(7)	0.1438(7)	0.2842(5)	0.054(1)

Extinktionswerte in der Gegend von 2–3, während im Falle der spinerlaubten Übergänge Extinktionen von 5–7 zu verzeichnen waren. Aus diesem Grunde sind die in Lit. 5 wiedergegebenen spinerlaubten Übergänge vergleichsweise schlecht

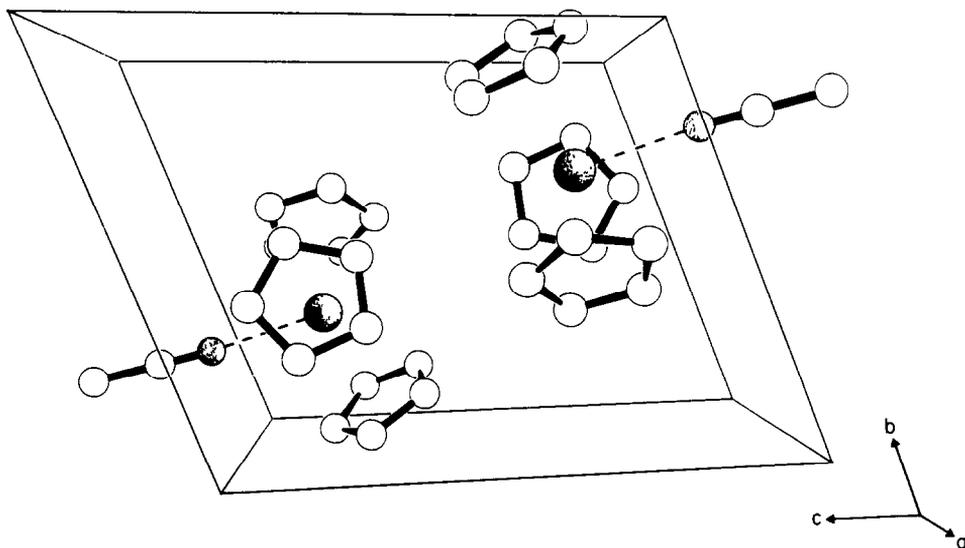


Fig. 3. Perspektivisches Schakal-Bild der Elementarzelle von **2**.

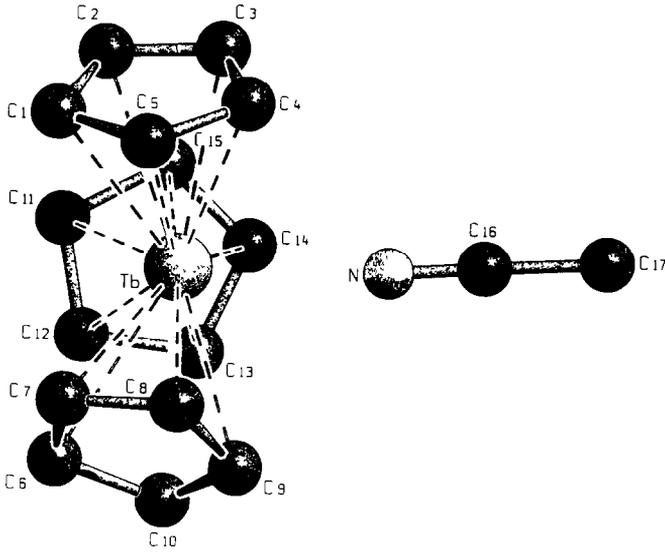


Fig 4 SCHAKAL-Bild der Molekülstruktur von 2.

aufgelöst. Im Falle des gut aufgelösten Überganges  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$  zeigte das  $\alpha$ -Spektrum eine deutliche Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung der zu absorbierenden Strahlung [5], was darauf hindeutet, daß eine signifikantere Abweichung von der axialen Symmetrie vorliegt. Interessanterweise waren derartige Effekte bei den weniger gut aufgelösten spinerlaubten Übergängen nicht zu verzeichnen. Um zu klären, ob dieser Befund substanzspezifisch oder nur auf die hohen Extinktionwerte zurückzuführen ist, haben wir das  $\alpha$ -Spektrum der spinerlaubten Übergänge anhand eines erheblich dünneren Einkristalls aufgenommen, der Extinktionwerte in der Gegend von 1.5–2.5 aufwies.

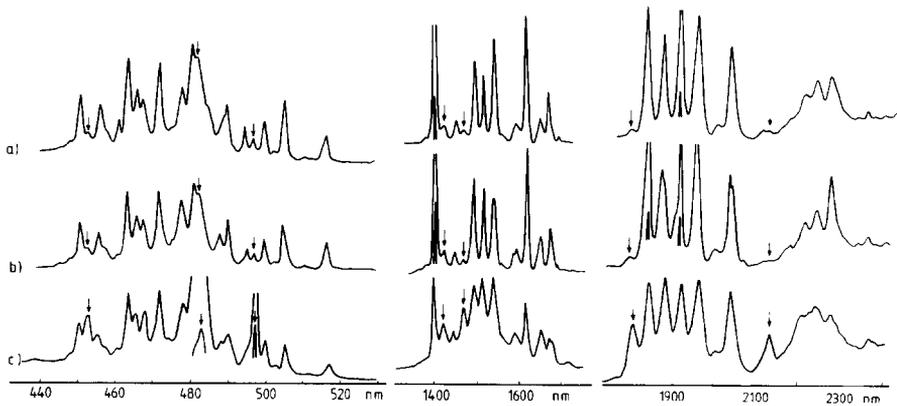


Fig. 5. Vergleich der spinerlaubten Übergänge im Raumtemperatur- $\alpha$ -Absorptionsspektrum eines Einkristalls von 1 mit den entsprechenden Übergängen bei Verwendung polykristallinen Materials. (a) Polarisationsrichtung parallel zur längeren Achse des quasi-hexagonalen Plättchens; (b) Polarisationsrichtung senkrecht zur längeren Achse; (c) polykristallines Material. Die im  $\alpha$ -Spektrum verbotenen  $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergänge sind mit Pfeilen gekennzeichnet

Wie Fig. 5 zu entnehmen ist, lassen die spinerlaubten Übergänge des  $\alpha$ -Spektrums tatsächlich kaum Abhängigkeiten von der Polarisationsrichtung der Strahlung erkennen.

## Diskussion

### Kristall- und Molekülstrukturen

Die idealen  $Cp_3Ln \cdot B$ -Addukte für optische, magnetooptische (MCD-spektroskopische) oder magnetochemische Untersuchungen an orientierten Einkristallen müssen nicht nur der Randbedingung der leichten Kristallisierbarkeit, sondern zusätzlich den nachstehenden geometrischen Kriterien genügen:

1. Die pseudo-dreizähligen Achsen der individuellen Moleküle der Elementarzelle sind weitgehend parallel oder antiparallel ausgerichtet.

2. Die pseudo-dreizähligen molekularen Achsen liegen parallel einer der Achsen oder markanten Flächen oder Kanten des makroskopischen Kristalls, so daß die individuellen Moleküle relativ zu äußeren Feldern oder Feldvektoren leicht justiert werden können (im allgemeinen ist das beim rhombischen System der Fall).

3. Die molekulare pseudo- $C_{3v}$ -Symmetrie ist nicht gravierend gestört.

Mit Ausnahme von  $Cp_3Sm \cdot NCCD_3$  [12] kristallisieren sämtliche bislang röntgenographisch untersuchten  $Cp_3Ln \cdot B$ - bzw.  $(MeCp)_3Ln \cdot B$ -Addukte—ähnlich wie **1**—im monoklinen ( $Cp_3Pr \cdot CNC_6H_{11}$  [22],  $Cp_3Ln \cdot THF$  ( $Ln = La, Y$ ) [23],  $(MeCp)_3Pr \cdot \gamma$ -pic [8],  $Cp_3La \cdot DMSO$  [9]) oder—ähnlich wie **2**—im triklinen System ( $Cp_3Ln \cdot NCCH_2CH_3$  ( $Ln = La, Pr, Yb$ ) [11],  $Cp_3Sm \cdot NCCH_3$  [9]).

**2** und die übrigen im triklinen System kristallisierenden  $Cp_3Ln \cdot B$ -Addukte gehorchen zwar den oben genannten geometrischen Kriterien 1 und 3, Punkt 2 ist aber nicht erfüllt, so daß erhebliche Schwierigkeiten bestehen, die Kristalle so zu justieren, daß äußere statische Felder oder Feldvektoren parallel bzw. senkrecht zu der pseudo-dreizähligen Molekülachse gerichtet sind. **1** und die restlichen im monoklinen System kristallisierenden  $Cp_3Ln \cdot B$ -Addukte besitzen Elementarzellen, die jeweils vier Moleküle umfassen. Zwei dieser vier Moleküle sind über die Symmetrioperation der Inversion verknüpft, so daß zwei pseudo-dreizählige Achsen dieser Molekülpaare resultieren, die einen bestimmten charakteristischen Winkel einschließen, der durch die  $b$ -Achse des monoklinen Achsensystems halbiert wird.

$(MeCp)_3Pr \cdot \gamma$ -pic bildet isofern eine Ausnahme, als hier die monokline Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle vorliegt. Hier halbiert die  $b$ -Achse direkt den Winkel, den die beiden pseudo-dreizähligen Achsen einschließen.

Gemäß Kriterium 1 sollte dieser halbe Winkel möglichst Werte in der Gegend von  $0^\circ$  (Moleküle sind weitgehend parallel gerichtet) oder  $90^\circ$  (Molekülachsen sind weitgehend antiparallel gerichtet) besitzen. Diesen Idealwerten kommt **1** mit  $85.03^\circ$  und  $Cp_3Pr \cdot CNC_6H_{11}$  mit  $6.41^\circ$  [22] recht nahe.  $Cp_3La \cdot THF$  ( $37.16^\circ$ ) [23],  $Cp_3Y \cdot THF$  ( $37.64^\circ$ ) [23] und  $Cp_3La \cdot DMSO$  ( $49.93^\circ$ ) [9] weisen jedoch ungünstige Winkel auf, so daß sie als Wirtsmaterial für optische, magnetooptische oder magnetochemische Untersuchungen von  $Ln^{3+}$ -Ionen in orientierten Einkristallen ungeeignet sind. Ein ähnlich ungünstiger Winkel wurde bei  $(MeCp)_3Pr \cdot \gamma$ -pic ( $53.94^\circ$ ) [8] gefunden.

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **1** (Standardabweichungen in Klammern)

Ring A		Ring B		Ring C	
Pr–C(1)	281(1)	Pr–C(6)	281(1)	Pr–C(11)	276(1)
Pr–C(2)	282(1)	Pr–C(7)	279(1)	Pr–C(12)	280(1)
Pr–C(3)	280(1)	Pr–C(8)	281 6(8)	Pr–C(13)	280(1)
Pr–C(4)	281(1)	Pr–C(9)	284(1)	Pr–C(14)	281 2(8)
Pr–C(5)	280(1)	Pr–C(10)	282 4(9)	Pr–C(15)	280(1)
Pr–Cent A	255 3(1)	Pr–Cent. B	255 6(1)	Pr–Cent. C	255 0(1)
C(1)–C(2)	138(3)	C(6)–C(7)	139(1)	C(11)–C(12)	134(3)
C(2)–C(3)	135(1)	C(7)–C(8)	139(1)	C(12)–C(13)	141(3)
C(3)–C(4)	135(2)	C(8)–C(9)	136(1)	C(13)–C(14)	134(2)
C(4)–C(5)	139(2)	C(9)–C(10)	140(1)	C(14)–C(15)	134(2)
C(1)–C(5)	140(2)	C(6)–C(10)	139(1)	C(11)–C(15)	130(3)
C–C <sub>av</sub>	137 6(10)	C–C <sub>av</sub>	138 5(7)	C–C <sub>av</sub>	134.4(11)
Pr–O(1)	250 2(6)	C(18)–C(19)	149(1)		
O(1)–C(17)	120(1)	C(19)–C(20)	142(2)		
C(17)–O(2)	134(1)	C(20)–C(21)	148(2)		
O(2)–C(18)	147(1)				
Pr–O(1)–C(17)	156 2(6)			<i>Ring A</i>	
O(1)–C(17)–O(2)	121 1(8)			C–C–C <sub>av</sub>	108 0(15)
C(16)–C(17)–O(2)	113 9(8)			<i>Ring B</i>	
C(17)–O(2)–C(18)	119 1(7)			C–C–C <sub>av</sub>	108 0(10)
O(2)–C(18)–C(19)	108 9(8)			<i>Ring C</i>	
C(18)–C(19)–C(20)	119(1)			C–C–C <sub>av</sub>	108 0(15)
C(19)–C(20)–C(21)	121(1)				
O(1)–Pr–Cent A	96.0(5)				
O(1)–Pr–Cent B	98 2(4)				
O(1)–Pr–Cent C	103 4(6)				

Gemäß den oben angegebenen Kriterien wäre das rhombisch kristallisierende  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCD}_3$  prinzipiell am besten für Einkristallmessungen geeignet, denn einerseits erleichtert die rhombische Symmetrie die Justierung des Kristalls und andererseits sind die vier Moleküle der Elementarzelle vollständig ausgerichtet [12].

Unsere zahlreichen Versuche, größere  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$ - bzw.  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCD}_3$ -Einkristalle zu züchten, führten jedoch nur zu Spezies, die im Polarisationsmikroskop "schiefe Auslöschung" zeigten, was darauf hindeutet, daß die begutachteten Kristalle auf alle Fälle nicht dem rhombischen System angehören. Einer der  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$ -Einkristalle wurde für eine Röntgenstrukturanalyse herangezogen, gemäß der die trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$  vorliegt [9].

Es ist zwar das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, für später geplante spektroskopische Untersuchungen an orientierten Einkristallen eine Korrelation zwischen mikroskopischen molekularen und makroskopischen Kristallachsen vorzunehmen, dennoch soll auf eine nähere Diskussion der gefundenen Molekülstrukturen nicht völlig verzichtet werden.

Die mittleren Abstände der C-Atome der drei Cp-Ringe vom Pr-Zentralatom betragen bei **1** 282.1, 281.0 und 280.0 pm. Sie sind somit etwas größer als die bei  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$  gefundenen Werte von 278.7, 278.1 und 277.0 pm, aber im

Durchschnitt geringer als die von  $(\text{MeCp})_3\text{Pr} \cdot \gamma\text{-pic}$  (278.3, 283.5, 277.0 pm) [8]. Wie bereits erwähnt, ist die strenge pseudo- $C_{3v}$ -Symmetrie von **1** doch etwas gestört; jedoch äußert sich dies weniger in unterschiedlichen Abständen Pr–Ringschwerpunkt (256.5, 255.7, 256.0 pm) oder Bindungswinkeln Ringschwerpunkt–Pr–Ringschwerpunkt (117.5, 116.5, 118.9°) sondern eher in den Winkeln Carbonylsauerstoff–Pr–Ringschwerpunkt (98.1, 95.6, 103.6°). Während bei den gegenwärtig bekannten Molekülstrukturen von  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Addukten mit Nitril- oder Isonitrilliganden die Winkel zwischen dem komplexierenden Atom der Base und den Ringschwerpunkten um maximal 2.5° differieren [9,11,12,22], streuen sie bei  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{THF}$  (96.2, 100.0, 102.2°) [23] und  $(\text{MeCp})_3\text{Pr} \cdot \gamma\text{-pic}$  (97.3, 100.2, 103.8°) [8] ähnlich wie bei **1**.

Die unterschiedlichen Winkel Carbonylsauerstoff–Pr–Ringschwerpunkte bewirken, daß die pseudo-dreizählige molekulare Drehachse nicht mehr exakt senkrecht auf der Ebene steht, die durch die drei Ringschwerpunkte definiert ist. Bei **1** beträgt diese Abweichung  $|4.19^\circ|$ , bei  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{THF}$  bzw.  $(\text{MeCp})_3\text{Pr} \cdot \gamma\text{-pic}$  lassen sich aus den Strukturdaten [23,8]  $|3.08^\circ|$  bzw.  $|3.93^\circ|$  errechnen.

Bei der letzteren Verbindung äußert sich die Abweichung von der strengen  $C_{3v}$ -Symmetrie zusätzlich in unterschiedlichen Abständen Pr–Ringschwerpunkt (260.9, 257.2, 249.9 pm). Interessanterweise lassen die Raumtemperatur-Absorptionsspektren (Pillen) von  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{THF} \cdot \text{Pr}$  (die Abstände La–Ringschwerpunkte sind im wesentlichen identisch [23]) und  $(\text{MeCp})_3\text{Pr} \cdot \gamma\text{-pic}$  kaum Unterschiede erkennen. Offenbar haben die unterschiedlichen Pr–Ringschwerpunkte-Abstände bei  $(\text{MeCp})_3\text{Pr} \cdot \gamma\text{-pic}$  nur geringfügigen Einfluß auf die 4f-Elektronen.

Berücksichtigt man die Kontraktion des Ionenradius von  $\text{La}^{3+}$  zu  $\text{Pr}^{3+}$  um ca. 15 pm, so ist der bei **1** gefundene Pr–O-Abstand von 248.9 pm nur geringfügig größer als der bei  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{THF}$  (257 pm) [23].

Die einzige uns bekannte Röntgenstrukturanalyse eines Carbonylester-Adduktes einer Übergangselement-Verbindung wurde anhand des Dimeren  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MeCOOEt}_2$  durchgeführt [24]. Die dort ermittelten Abstände und Bindungswinkel des Estergerüsts entsprechen im wesentlichen den bei **1** gefundenen Werten (s. Tabelle 4).

Vergleicht man die molekularen Strukturdaten von **2** mit denen von  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$  [9] oder  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCD}_3$  [12], so lassen sich keinerlei Besonderheiten erkennen.

#### *$\alpha$ -Absorptionsspektrum von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{EBE}$*

Im Rahmen des sog. empirischen oder parametrischen Ansatzes treten bei strenger  $C_{3v}$ -Symmetrie des effektiven Kristallfeldes (KF) die KF-Parameter  $B_0^2$ ,  $B_0^4$ ,  $B_0^6$ ,  $B_3^4$ ,  $B_3^6$  und  $B_6^6$  auf, deren numerische Werte durch eine Anpassungsprozedur (im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) an das experimentell ermittelte KF-Aufspaltungsmuster erhalten werden [25]. Die für  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$  repräsentativen empirischen KF-Parameter konnten wir auf der Grundlage der Näherung des angular overlap-Modells (AOM) mit Hilfe der AOM-Parameter  $e_\sigma$  (Cp-Kohlenstoff) =  $e_\sigma$ , (CN-Kohlenstoff) =  $500 \text{ cm}^{-1}$  und  $e_\pi$  (Cp-Kohlenstoff) =  $0.3e_\sigma$  in befriedigender Weise reproduzieren [26]. Unter Verwendung dieser Werte von  $e_\sigma$ ,  $e_\pi$  und  $e_\sigma$ , berechneten wir im Rahmen des AOM die zusätzlichen Parameter  $B_q^k$ , die sich nach Einsetzung der tatsächlichen Koordinaten der Ringschwerpunkte (jedoch idealisierter regelmäßiger Cp-Fünfringe)

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **2** (Standardabweichungen in Klammern)

Ring A		Ring B		Ring C	
Tb–C(1)	273.1(6)	Tb–C(6)	274.2(7)	Tb–C(11)	270.6(6)
Tb–C(2)	272.4(6)	Tb–C(7)	272.0(7)	Tb–C(12)	271.3(6)
Tb–C(3)	268.5(6)	Tb–C(8)	272.0(7)	Tb–C(13)	272.4(6)
Tb–C(4)	270.5(6)	Tb–C(9)	274.5(7)	Tb–C(14)	275.3(6)
Tb–C(5)	274.3(6)	Tb–C(10)	276.1(6)	Tb–C(15)	275.3(6)
Tb–Cent. A	244.2(4)	Tb–Cent. B	246.7(4)	Tb–Cent. C	245.6(4)
C(1)–C(2)	141.1(8)	C(6)–C(7)	141.4(9)	C(11)–C(12)	140.2(9)
C(2)–C(3)	139.1(7)	C(7)–C(8)	140.0(9)	C(12)–C(13)	138.8(9)
C(3)–C(4)	140.7(8)	C(8)–C(9)	140.6(9)	C(13)–C(14)	140.5(9)
C(4)–C(5)	138.8(7)	C(9)–C(10)	134.8(9)	C(14)–C(15)	138.5(8)
C(5)–C(1)	140.2(7)	C(10)–C(6)	139.8(9)	C(15)–C(11)	141.2(8)
C–C <sub>av</sub>	139.9(3)	C–C <sub>av</sub>	139.3(4)	C–C <sub>av</sub>	139.8(4)
Tb–N	249.7(5)				
N–C(16)	114.1(7)				
C(16)–C(17)	145.2(7)				
Tb–N–C(16)	175.4(4)				
N–C(16)–C(17)	178.7(6)				
<i>Ring A</i>					
C–C–C <sub>av</sub>	108.0(5)				
<i>Ring B</i>					
C–C–C <sub>av</sub>	108.0(5)				
<i>Ring C</i>					
C–C–C <sub>av</sub>	108.0(5)				
N–Tb–Cent. A	97.1(3)				
N–Tb–Cent. B	100.3(3)				
N–Tb–Cent. C	97.7(3)				

ergeben. Unter diesen Voraussetzungen nehmen die Parameter Im  $B_1^2$ , Im  $B_1^4$  Werte  $> 100 \text{ cm}^{-1}$ , die Parameter Re  $B_2^6$ , Re  $B_4^6$  und Im  $B_5^6$  Werte  $> 70 \text{ cm}^{-1}$  an. Die so erhaltenen Werte der Parameter wurden in die vollständige KF-Matrix der  $f^2$ -Konfiguration eingesetzt, und die entsprechenden Eigenwerte berechnet. Es zeigte sich dabei, daß die zweifach entarteten  $E$ -Zustände jeweils in zwei Komponenten aufspalten, die im allgemeinen  $4\text{--}14 \text{ cm}^{-1}$  separiert sind. Die beiden  $E$ -Zustände der Mannigfaltigkeit  $^1D_2$  spalten dagegen um  $43 (J_z = \pm 2)$  bzw.  $21 \text{ cm}^{-1} (J_z = \pm 1)$  auf. Experimentell wurde im Einkristall  $43$  bzw.  $33 \text{ cm}^{-1}$  und im polykristallinen Material (im Tieftemperaturbereich)  $30$  bzw.  $33 \text{ cm}^{-1}$  gefunden [5]. Die bevorzugt im festen Zustand sich bemerkbar machenden Aufspaltungen sind offenbar—ähnlich wie die Abflachung des Cyclohexylringes bei  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$  [22]—auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen.

Die Mannigfaltigkeit  $^1D_2$  der  $4f^2$ -Konfiguration scheint demnach besonders empfindlich auf geringfügige Abweichungen von der idealen Symmetrie zu reagieren. Dies gilt offenbar nicht nur für  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{B}$ - (bei  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{NCCH}_3$  z.B. spaltet nur der KF-Zustand  $|\pm 1\rangle (^1D_2)$  in zwei Komponenten mit  $\Delta E = 44 \text{ cm}^{-1}$  auf [6]) und  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{B}_2$ -Addukte [6], sondern auch für andere  $\text{Pr}^{\text{III}}$ -

Molekülkomplexe wie  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Pr} \cdot (\text{CNCMe}_3)_2$  [27] oder  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{Pr}$  [28].

Trotz sorgfältiger Ausrichtung des Kristalls waren die (bei Vorliegen von strenger  $C_{3v}$ -Symmetrie) verbotenen  $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergänge im  $\alpha$ -Spektrum im Vergleich zum Pillen- oder Lösungsspektrum nur stark abgeschwächt und nicht vollkommen verschwunden.

Geht man versuchsweise davon aus, daß bei **1** exakt rhombische Symmetrie vorliegt und richtet man den Kristall zur Aufnahme des  $\alpha$ -Spektrums entsprechend aus, dann schließen die Achsen der beiden ausgerichteten Molekülpaare jeweils einen Winkel von  $|4.97^\circ|$  mit dem Probenstrahl ein. Bekanntlich ist die Intensität eines Absorptionsüberganges dem Quadrat des Übergangsmomentes proportional. Da die Moleküle unter dem obigen Voraussetzungen einen Winkel von  $|4.97^\circ|$  mit dem Probenstrahl bilden, sind die Übergänge  $A_1 \rightarrow A_1$  nicht gänzlich verboten, sondern sind mit dem Wichtungsfaktor  $\sin^2 4.97^\circ = 0.0067$  versehen. Zusätzlich dürfte die gestörte  $C_{3v}$ -Symmetrie der individuellen Moleküle zur Intensitätssteigerung der  $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergänge beitragen (die quasi-dreizählige Achse Pr-Carbonylsauerstoff steht auf der Ebene, die durch die drei Schwerpunkte der Cp-Ringe gebildet wird, nicht exakt senkrecht, sondern weist eine Abweichung von  $|4.19^\circ|$  auf).

Der Befund, daß die  $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergänge im  $\alpha$ -Spektrum von **1** zwar schwach, aber dennoch deutlich erkennbar sind, ist also nicht auf eine eventuelle geringfügige Fehljustierung des Kristalls, sondern auf die substanzspezifische Anordnung der Moleküle im Raum zurückzuführen.

### Schlußfolgerungen und Ausblick

Nur wenige der zahlreichen von uns, Fischer et al. und Kanellakopoulos et al. synthetisierten  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{B}$ - bzw.  $\text{Cp}' \text{Ln} \cdot \text{B}$ -Addukte zeigen gute Kristallisationseigenschaften [5,9,10,13]. Von diesen Komplexen scheiden diejenigen mit triklinen Kristallstrukturen wegen Korrelationsproblemen von Molekülachsen und der Kristallmorphologie für zukünftige spektroskopische oder magnetochemische Einkristalluntersuchungen aus. Bei  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{DMSO}$  liegen die pseudo-dreizähligen Achsen der Molekülpaare der Elementarzelle nahezu zueinander senkrecht, so daß die molekularen Eigenschaften nicht durch die Eigenschaften von Einkristallen reflektiert werden.

**1** weist dagegen nicht nur exzellentes Kristallisationsvermögen auf, auch die gefundene quasi-rhombische Kristallstruktur und die nahezu antiparallel orientierten Molekülpaare der Elementarzelle und die noch akzeptable Abweichung von der pseudo- $C_{3v}$ -Symmetrie unterstreichen die Sonderstellung von **1**.

Das "optisch leere"  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{EBE}$  besitzt ebenfalls sehr gute Kristallisationseigenschaften. Erste polarisationsmikroskopische Untersuchungen an größeren Einkristallen zeigten, daß auch hier "quasi-gerade Auslöschung" in der Ebene senkrecht zur *b*-Achse vorliegt. Demnach dürfte  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{EBE}$  dem quasi-rhombischen System angehören. Sollte die gegenwärtig durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die kristalloptischen Befunde bestätigen, würde mit  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{EBE}$  ein ideales Wirtsgitter zur Verfügung stehen, das systematische Einkristallabsorptions-, emissions-, MCD-, ESR-, NMR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen von  $\text{La}^{3+}$ -Ionen in metallorganischer Umgebung gestattet.

## Dank

H.-D.A. dankt Herrn Prof. Dr. B. Kanellakopoulos und Herrn Dr. C. Apostolidis für die Überlassung mehrerer  $\text{Cp}_3\text{Gd} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ - und  $\text{Cp}_3\text{Tb} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ -Einkristalle sowie Frau Dr. M.R. Spirlet für die Mitteilung einiger Details der Kristallstruktur von  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ . Außerdem sei Herrn Prof. Dr. R.D. Fischer an dieser Stelle noch einmal für die Überlassung der fraktionellen Atomkoordinaten von  $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{NCCH}_3$  und  $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{DMSO}$  gedankt. Die Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Literatur

- 1 H. Schumann und W. Genthe in K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring (Hrsg.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1984, S. 445
- 2 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 69 (1984) 475.
- 3 H. Schumann, in T.J. Marks und I.L. Fragalà (Hrsg.), Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry, D. Reidel, Dordrecht, 1985, S. 229
- 4 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. 2.
- 5 H.-D. Amberger und H. Schulz, *Spectrochim. Acta*, 47A (1991) 233
- 6 C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, H. Reddmann, H. Schulz und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 7 W. Jahn, Dissertation, Hamburg, 1983.
- 8 H. Breitbach, Dissertation, Hamburg, 1987
- 9 M. Adam und R.D. Fischer, persönliche Mitteilung, 1988; M. Adam, Dissertation, Hamburg, 1991.
- 10 C. Apostolidis, Vortrag, 2nd ICLA, Lisbon, Portugal, April 6–10, 1987
- 11 M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 211
- 12 J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, *Acta Cryst.*, C46 (1990) 2076
- 13 H.-D. Amberger und H. Schultze, *Spectrochim. Acta*, 43A (1987) 1301.
- 14 H. Schultze, H. Schulz und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse
- 15 C. Apostolidis, Privatmitteilung, 1991.
- 16 W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik, Berlin 1963
- 17 B. Nordén, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 14 (1978) 157
- 18 C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, H. Schultze und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 19 G. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen 1986
- 20 G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Structure Determination, Cambridge 1975
- 21 H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger und N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 331.
- 22 J.H. Burns und W.H. Baldwin, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 361
- 23 R.D. Rogers, J.L. Atwood, E. Emad, D.J. Sikora und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 383.
- 24 L. Brun, *Acta Cryst.*, 20 (1966) 739
- 25 B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers, New York, 1965
- 26 H. Reddmann und H.-D. Amberger, *J. Less-Common Met.*, 112 (1985) 297.
- 27 R.A. Andersen, N.M. Edelstein und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 28 F.T. Edelmann und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse
- 29 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern (erhältlich vom Autoren), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.