

Molekülstruktur und Ladungsverteilung in metallorganischen Verbindungen der f-Elemente

VII. Synthese und Untersuchungen von 1 : 1-Addukten zwischen Tris(cyclopentadienyl)Lanthanoid(III)-Verbindungen und Triethylphosphat ^{*}

B. Kanellakopulos ^{a,*}, R. von Ammon ^{a,*}, C. Apostolidis ^b, E. Dornberger ^a, R. Maier ^a, J. Müller ^a, X. Zhang ^c

^a *Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, D-76 021 Karlsruhe, Deutschland*

^b *Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Gemeinsame Forschungsstelle, Institut für Transurane, Postfach 2340, D-76 021 Karlsruhe, Deutschland*

^c *Institute of Atomic Energy, P.O. Box 275 (26) Beijing, China*

Received 8 March 1994; in revised form 8 April 1994

Eingegangen am 8. März 1994

Abstract

The 1 : 1-adducts $(C_5H_5)_3Ln \cdot TEP$ of the Tricyclopentadienides for the trivalent lanthanoids La to Lu (with exception Pm) with triethylphosphate (TEP) were synthesized, isolated and investigated. The dielectricity constants and the dipole moments of all compounds were measured and the charge distribution within the molecule is discussed. The calculated partial electric bonding moment between the central ion and the coordinated oxygen atom of the triethylphosphate molecule is high in all compounds (varying from 16.7 D for the La-compound to 15.6 D for the Lu-compound) and underlines the great stability of the metal–oxygen bond. All compounds have been studied by ¹H-NMR-spectroscopy. The temperature dependent paramagnetic shifts of the C₂H₅- and C₅H₅-proton signals were analyzed using structure data of analogous lanthanoid and uranium compounds. From the dipolar shift contributions values of the anisotropy of the respective lanthanoid ion were obtained. From the Fermi-contact contributions an appreciable spin transfer from the metal ion to the cyclopentadienyl ligand can be inferred.

Zusammenfassung

Die Dielektrizitätskonstanten und das Dipolmoment der 1 : 1-Addukte $(C_5H_5)_3Ln \cdot TEP$ der Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide La bis Lu (mit Ausnahme des Pm) mit Triethylphosphat (TEP) wurden gemessen und die Ladungsverteilung im Molekül ermittelt. Die Bindungsmomente zwischen dem Zentralion und dem Donator-Atom der koordinierten Lewis-Base TEP werden diskutiert. Die temperaturabhängigen paramagnetischen Verschiebungen der C₂H₅- und C₅H₅-Protonensignale wurden mit Hilfe von Strukturdaten analoger Lanthanoid- und Uran-Verbindungen analysiert. Die dipolaren Verschiebungsanteile werden mit der Anisotropie des betreffenden Lanthanoid-Ions korreliert, die Fermi-Kontakt-Anteile erlauben Rückschlüsse auf einen erheblichen Spin-Transfer vom Metallion auf die Ringprotonen.

Keywords: Lanthanoid(III) complexes; Dipole moments; Dielectricity constant; δ-donor adducts; Nuclear magnetic resonance

^a Herrn Professor Dr. Franz Baumgärtner zum 65. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding authors.

1. Einleitung

Kürzlich berichteten wir über das Dipolmoment der 1:2-Addukte von Uranylнитrat mit Trialkylphosphorsäureestern [1]. Das Partialbindungsmoment zwischen dem Sauerstoffatom der Base Triethylphosphat (TEP) und dem Uranylion ist (je nach Winkel der (P)O–U–O(P)-Bindung) mit 10 bis 50 D außerordentlich hoch, was auf die starke chemische Bindung zwischen Metallion und Sauerstoff der Phosphatgruppe hindeutet. Zur Überprüfung derartig hoher Bindungsmomente haben wir die 1:1-Addukte $Cp_3Ln \cdot TEP$ der Tris(cyclopentadienyl)Lanthanoid(III)-Verbindungen ($(\eta^5-C_5H_5)_3Ln=Cp_3Ln$) mit Triethylphosphat ($O=P(OC_2H_5)_3=TEP$) $Cp_3Ln \cdot TEP$ synthetisiert, isoliert und untersucht. Die Ladungsverteilung in den 1:1-Addukten der Cp_3Ln -Verbindungen mit Tetrahydrofuran (THF), Nitrilen (NCR) und Isonitrilen (CNR) sind von uns weitgehend untersucht worden [2,3]. Die Molekül- und Kristallstruktur mehrerer dieser Komplexe konnte durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen ermittelt werden [2,4–14], so daß die Richtigkeit der experimentell ermittelten elektrischen Dipolmomente durch Berechnung unter Berücksichtigung der aus der Röntgenstrukturanalyse bekannten Abstände und Winkel voll bestätigt werden konnte. Obwohl uns bisher die Züchtung von zu vollständiger Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen der untersuchten Komplexe nicht gelungen ist, kann das Bindungsmoment bzw. der Elektronen-Donor-Charakter der Lewis-Base TEP mit Hilfe der bekannten räumlichen Struktur sowie der Lewis-Säure-Stärke der adduktfreien Cp_3Ln -Komplexe ermittelt werden.

2. Experimenteller Teil

2.1. Synthese der $Cp_3Ln \cdot TEP$ -Verbindungen

In eine Suspension von adduktfreiem Cp_3Ln bzw. von 1:1-Addukt mit Tetrahydrofuran ($Cp_3Ln \cdot THF$) in Pentan wurde unter Argon-Atmosphäre die äquivalente Menge des TEP zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur 24 Std lang gerührt. Anschließend wurde das Pentan abdekantiert, der Rückstand am Hochvakuum getrocknet, unter inertem Gas in eine Extraktionsfritte überführt und mit Pentan extrahiert. Dabei fällt feinkristallines Produkt aus, dessen Analyse das Vorliegen eines 1:1-Adduktes bestätigt. Die Mengenansätze für die einzelnen Verbindungen sowie die Farben der isolierten Addukte sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Mengenansätze, Ausbeuten und Farben der $Cp_3Ln \cdot TEP$ -Komplexe

Ln	n_{Cp_3Ln} (mmol)	Ausbeute (%)	Farbe	Metallanalyse (%)	
				Berechnet	Gefunden
La	0.999	84.8	farblos	26.90	26.84
Ce	0.909	84.3	gelb-grün	27.07	27.01
Pr	0.812	79.4	grün	27.18	27.06
Nd	2.285	88.5	blau-violett	27.65	27.51
Pm	–	–	–	–	–
Sm	1.249	86.8	orange	28.49	28.41
Eu ^a	0.419	92.8	braun	28.70	28.63
Gd ^a	0.515	87.2	weiß	29.49	29.34
Tb	1.760	88.9	weiß-creme	29.63	29.60
Dy	0.678	90.3	elfenbein	30.10	30.03
Ho	1.421	78.2	gelb-beige	30.41	30.38
Er ^a	0.980	87.2	rosa	30.71	30.67
Tm ^a	0.534	90.1	hellgrün	30.92	30.89
Yb	0.434	78.7	dunkelgrün	31.43	31.44
Lu	0.336	85.3	farblos	31.67	31.63

^a Ausgangsverbindung $Cp_3Ln \cdot THF$.

2.2. Untersuchungen

Infrarotspektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer 283-Spektralphotometer aufgenommen. Die Messungen des Dipolmomentes erfolgte mit einem Dipolmeter der Fa. WTW Weinheim. Die Elektronenpolarisierbarkeit α_{el} wurde mit einem Präzisionsrefraktometer der Fa. ZEISS ermittelt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem AC-250-NMR-Spektrometer der Fa. BRUKER aufgenommen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Die partielle Ladungsverteilung in den $Cp_3Ln \cdot TEP$ -Komplexen

Einkristalluntersuchungen an verschiedenen 1:1-Addukten der Cp_3Ln -Verbindungen mit verschiedenen Lewis-Basen ($Cp_3Ln \cdot B$) zeigen, daß die Schwerpunkte der drei Cyclopentadienylringe und das koordinierende Atom der Base B eine pseudotetraedrische Anordnung um das Zentralion einnehmen [2,4–14]. Aufgrund der rotationssymmetrischen Anordnung der drei Cp-Ringe besitzt das Molekül eine C_{3v} -Molekülsymmetrie, wobei die C_3 -Achse durch den Verbindungsvektor zwischen dem Koordinationsatom der Base und dem Zentralion festgelegt ist (Abb. 1).

Wie aus der Äquivalenz der Elektronenabsorptionsspektren in fester Phase (KBr- bzw. Teflon-Matrix) und in Lösung zu entnehmen ist, bleibt die C_{3v} -Molekülsymmetrie des $Cp_3Ln \cdot TEP$ -Moleküls auch in Lösung erhalten. Demnach berechnet sich das gesamte Dipolmoment μ_{Add} des 1:1-Adduktes aus den Ladun-

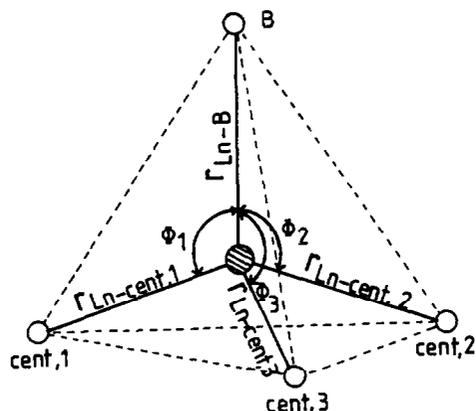


Abb. 1. Die Koordination des Zentralions Ln(III) in den $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ -Addukten.

gen q_i und den entsprechenden Abständen r_i wie folgt:

$$\mu_{\text{Add.}} = \sum q_{\text{cent},i} \cdot r_{\text{Ln-cent},i} \cdot \sin(\phi - 90^\circ) - \mu_{\text{Ln-B}} + \mu_{\text{B}} \quad (1)$$

bzw.

$$\mu_{\text{Add.}} = \mu_{\text{Cp}_3\text{Ln}} - \mu_{\text{Ln-B}} + \mu_{\text{B}} \quad \text{oder} \quad (2a)$$

$$\mu_{\text{Add.}} = -\mu_{\text{Cp}_3\text{Ln}} + \mu_{\text{Ln-B}} - \mu_{\text{B}} \quad (2b)$$

Die Dipolmomente μ_{B} der freien Base TEP (= 3.14 \pm 0.01 D) und der 1:1-Addukte $\mu_{\text{Add.}}$ wurden experimentell gemessen (Tabelle 2, Spalte 2). Der Term $\mu_{\text{Cp}_3\text{Ln}}$ stellt das Dipolmoment des Cp_3Ln -Moleküls dar, dessen Geometrie sich aber, relativ zum basenfreien Molekül, durch die Einwirkung der Lewis-Base

Tabelle 2

Dipolmomente ($\mu_{\text{Add.}}$), partielle Bindungsmomente ($\mu_{\text{Ln-O(P)}}$), Elektronenpolarisierbarkeit (α_{el}) und Änderung der P=O-Schwingungsfrequenz ($\Delta\nu_{\text{P=O}}$) der $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ -Komplexe gegenüber der freien Base ^a

Ln^{3+}	$\mu_{\text{Add.}}$ (D)	$\mu_{\text{Cp}_3\text{Ln}}$ (D)	$\mu_{\text{Ln-O(P)}}$ (D)	$\alpha_{\text{el}} \cdot 10^{24}$ (cm^3)	$\Delta\nu_{\text{P=O}}$ (cm^{-1})
La	7.60	6.02	16.76	73.12	4.0
Ce	7.65	6.27	17.06	75.50	5.5
Pr	7.57	5.93	16.64	76.06	6.0
Nd	7.54	5.87	16.55	75.93	7.0
Pm	–	–	–	–	–
Sm	7.41	5.85	16.40	77.23	9.0
Eu	7.50	5.82	16.46	77.60	10.5
Gd	7.20	5.81	16.46	77.60	10.0
Tb	7.36	5.80	16.30	79.94	11.5
Dy	7.40	5.79	16.33	80.50	13.0
Ho	7.18	5.74	16.06	79.50	12.5
Er	7.27	5.71	16.12	80.09	14.0
Tm	7.34	5.70	16.18	82.15	16.0
Yb	7.20	5.67	16.01	81.70	18.0
Lu	6.89	5.65	15.68	80.90	16.0

^a Das Dipolmoment der freien Base für große Verdünnung ($C \rightarrow 0$) beträgt 3.14 \pm 0.01 D.

B geändert hat. $\mu_{\text{Cp}_3\text{Ln}}$ kann aufgrund der Strukturhomologie zwischen dem $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ -Addukt und den röntgenographisch untersuchten $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{B}$ -Addukten mit anderen Basen B berechnet werden (Tab. 2, Spalte 3). Mit Hilfe der experimentell gemessenen Dipolmomente $\mu_{\text{Add.}}$ und μ_{B} sowie des berechneten Partialmomentes $\mu_{\text{Cp}_3\text{Ln}}$ können nun die Bindungsmomente $\mu_{\text{Ln-B}}$ zwischen Lanthanoidion und dem koordinierenden Basenatom nach Gl. 2a bzw. 2b berechnet werden. Die Bindungsmomente $\mu_{\text{Ln-O(P)}}$ müssen zu dem gesamten Dipolmoment des Moleküls parallel ausgerichtet sein (Gl. 2b), da eine antiparallele Ausrichtung für sämtliche Komplexe vom La bis zum Lu nach Gl. 2a Bindungsmomente $\mu_{\text{Ln-O(P)}}$ von nur ca. 1 D aufweisen würde. Physikalisch sind aber Bindungsmomente dieser Größenordnung nicht sinnvoll, weil die Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und der koordinierten Base zu schwach wäre, um zu einem isolierbaren Addukt zu führen.

Die nach Gl. 2b berechneten Bindungsmomente zwischen Lanthanoidion und Sauerstoff liegen zwischen 16.8 D (für die La-Verbindung) und 15.7 D (für die Lu-Verbindung, Tab. 2, Spalte 4).

Verglichen mit den Bindungsmomenten anderer 1:1-Addukte mit Lewis-Basen (THF: 5.05 für La bis 3.55 für Lu; NCCH_3 : 5.67 für La bis 3.48 für Lu; NCH_2CH_3 : 5.89 für La bis 3.63 für Lu; $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$: 6.21 für La bis 4.68 für Lu [2,3]) sind die Bindungsmomente der Addukte mit TEP sehr hoch, was die hohe Stabilität der TEP-Komplexe erklärt. Während die Umsetzung eines $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{B}$ -Adduktes (B = Ether, Tetrahydrofuran, Nitril, Isonitril) mit der äquimolaren Menge an TEP unter Freisetzung der Base B quantitativ zum $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ führt, ist die TEP-Base durch eine andere Lewis-Base schwer austauschbar. So braucht man mindestens einen zehnfachen Überschuss an Acetonitril, um überhaupt spurenweise die Bildung von $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{NCCH}_3$ aus $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ nachzuweisen.

3.2. Korrelation zwischen den Bindungsmomenten und anderen physikalischen Parametern

Die hohen Bindungsmomente zwischen der Triethylphosphat-Base und den Cp_3Ln -Verbindungen bedeuten eine hohe Elektronendichte zwischen dem Zentralion Ln^{3+} und dem Koordinationsatom der Base. Das müßte eine Verschiebung der Valenzschwingung des Adduktes gegenüber der freien Base zu höheren Wellenzahlen zur Folge haben. Aufgrund der koordinativen Ln–O(P)-Bindung wird die P=O-Schwingung stark behindert, so daß mehr Energie zur Anregung benötigt wird. Tatsächlich verschiebt sich die Absorptionsbande der freien Base von 742 cm^{-1} innerhalb der Reihe vom Lanthanaddukt zum homologen Lutetiumkomplex kontinuierlich zu höheren Wellenzahlen (Tab. 2, Spalte 6). Dem ansteigenden Verlauf

der Schwingungsfrequenzerhöhung mit der Ordnungszahl des Zentralions ist eine Zickzackstruktur aufmodelliert (Abb. 2, obere Kurve). Die vom Zentralion abhängige Größe der P=O-Valenzschwingungsfrequenz muß sich in dem Wert des Bindungsmomentes zwischen Base und Zentralion ($\mu_{\text{Ln-O(P)}}$) und demjenigen des Dipolmomentes des Komplexes ($\mu_{\text{Add.}}$) widerspiegeln.

Tatsächlich findet diese Korrelation als Funktion der Ordnungszahl Z ihre Bestätigung (Abb. 3a,b). Die leichte Abnahme der Bindungsmomente innerhalb der Lanthanoidserie vom La- zum Lu-Addukt ist nicht die Folge sich abschwächender elektronischer Wechselwirkung, sondern der Abstandsverkürzung zwischen Zentralion und koordinierendem Atom der Base als Folge der Lanthanoidenkontraktion.

4. Tetradeneffekt, Polarisierbarkeit und Einfluß der f-Elektronen auf die Ladungsverteilung der $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ -Komplexe

Die Dipolmomente, partiellen Bindungsmomente und die O=P-Schwingungsfrequenz, aufgetragen als Funktion der Ordnungszahl Z besitzen die gleiche, wie bereits an anderen Cp_3Ln -Addukten experimentell beobachtete Feinstruktur mit vier extremen Stellen [2,4–9]. Der Verlauf entspricht dem sogenannten "Te-

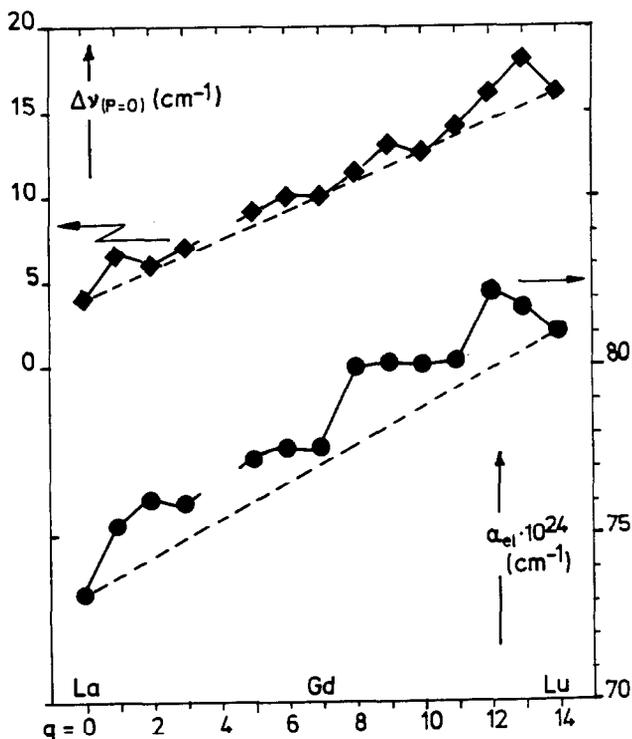


Abb. 2. Polarisierbarkeit α_{e1} (unten) und Schwingungsfrequenzänderung $\nu_{\text{P=O}}$ (oben) der $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ -Addukte als Funktion der Anzahl q der 4f-Elektronen des Zentralions.

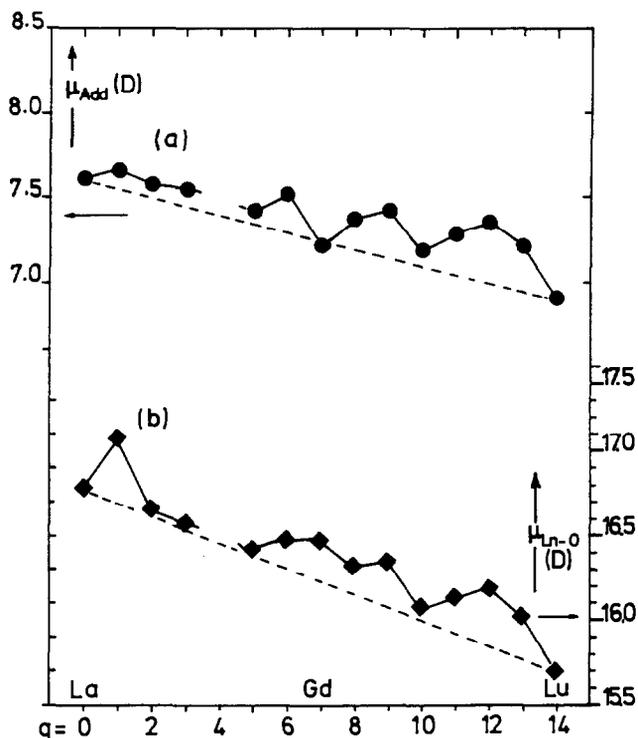


Abb. 3. Experimentell gemessenes Dipolmoment $\mu_{\text{Add.}}$ (a) und Bindungsmoment $\mu_{\text{Ln-O(P)}}$ (b) als Funktion der Anzahl q der 4f-Elektronen des Zentralions.

tradeneffekt" [15–19]. Die Meßpunkte können in vier Tetraden eingeteilt werden. Der Punkt für das Gadolinium gehört gleichzeitig der zweiten und dritten Tetrade an, während sich die verlängerten Kurven der ersten und zweiten Tetrade zwischen den Ordnungszahlen von Neodym und Promethium und die verlängerten Kurven der dritten und vierten Tetrade zwischen den Ordnungszahlen von Holmium und Erbium schneiden (Abb. 2, 3a,b). Der Tetradeneffekt hat seine Ursache in der unterschiedlichen Ladungsdichte zwischen dem Zentralion und dem Koordinationsatom der Base, da die " Cp_3Ln "-Gerüsteinheit aufgrund ihrer Rotation um die C_3 -Achse des Moleküls als eine isotrope Größe angesehen werden kann. Die Unterschiede in der Ladungsdichte beruhen auf der sich ändernden f-Elektronenkonfiguration innerhalb der Lanthanoidenreihe. Bestätigt wird dieser Befund durch die Auftragung der Elektronenpolarisierbarkeiten α_{e1} der Komplexe als Funktion der Ordnungsbzw. der f-Elektronenzahl q des Zentralion (Abb. 2, untere Kurve).

Die Polarisierbarkeiten (α_{e1}) der diamagnetischen Verbindungen des Lanthans und Luthetiums mit den Elektronenkonfigurationen $[\text{Xe}]4f^0$ und $[\text{Xe}]4f^{14}$ liegen zusammen mit der Polarisierbarkeit des dreiwertigen Gadoliniums, das eine halbgefüllte f-Elektronenschale mit kugelsymmetrischer Elektronendichteverteilung (^8S -Grundzustand) besitzt, auf einer Geraden. Die

Tabelle 3

Gemessenes Dipolmoment (μ_{Add}) und um den f-Elektronenanteil korrigiertes Dipolmoment (μ_{korrt}), Ladung Q, Partialladung ($q_{\text{f-EI}}$) und Partialmoment des f-Elektroneneinflusses ($\mu_{\text{f-EI}}$) der $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ -Addukte^a

Ln	μ_{Add} (D)	$Q = (\mu_{\text{Add}}\alpha^{-1/3})$ 10^{20} (C)	$\Delta Q = (\mu_{\text{Add}}\alpha^{-1/3})_{\text{La}} - (\mu_{\text{Add}}\alpha^{-1/3})_{\text{Ln}}$ 10^{20} (C)	$q_{\text{f-EI}}$ 10^{20} (C)	$r_{\text{Ln-O}}$ ^a (pm)	$\Delta\mu_{\text{f-EI}}$ (D)	μ_{korrt} (D)
La	7.60	6.062	0.000	0.000	257.1	0.000	7.600
Ce	7.65	6.037	0.025	-0.028	255.3	-0.020	7.630
Pr	7.57	5.959	0.103	-0.004	255.5	-0.003	7.567
Nd	7.54	5.939	0.123	-0.037	254.1	-0.028	7.512
Pm	-	-	-	-	-	-	-
Sm	7.41	5.803	0.259	-0.033	251.2	-0.025	7.358
Eu	7.50	5.865	0.157	-0.123	250.2	-0.092	7.408
Gd	7.20	5.644	0.418	+0.044	249.4	+0.033	7.233
Tb	7.36	5.698	0.364	-0.063	248.1	-0.047	7.313
Dy	7.40	5.741	0.346	-0.135	248.0	-0.100	7.300
Ho	7.18	5.569	0.493	-0.041	245.3	-0.030	7.150
Er	7.27	5.625	0.437	-0.150	243.6	-0.109	7.161
Tm	7.34	5.632	0.430	-0.211	242.8	-0.154	7.186
Yb	7.20	5.534	0.527	-0.167	241.0	-0.121	7.079
Lu	6.89	5.314	0.748	0.000	239.2	0.000	6.890

^a Als Abstände zwischen Zentralion und koordinierter Base wurden die aus der Literatur bekannten bzw. vorausgesagten Abstände in den $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{THF}$ -Addukten [2,4–9] verwendet. In beiden Fällen ist das Koordinationsatom ein Sauerstoffatom.

übrigen Verbindungen weichen aufgrund des Tetradeneffektes von diesem linearen Verlauf ab. Für das Auftreten des Tetradeneffektes in der Ladungsverteilung im Molekül kommt nur das Bindungsmoment $\mu_{\text{Ln-B}}$ zwischen dem Zentralion und dem koordinierenden Atom der Base als einzige variable Größe in Frage.

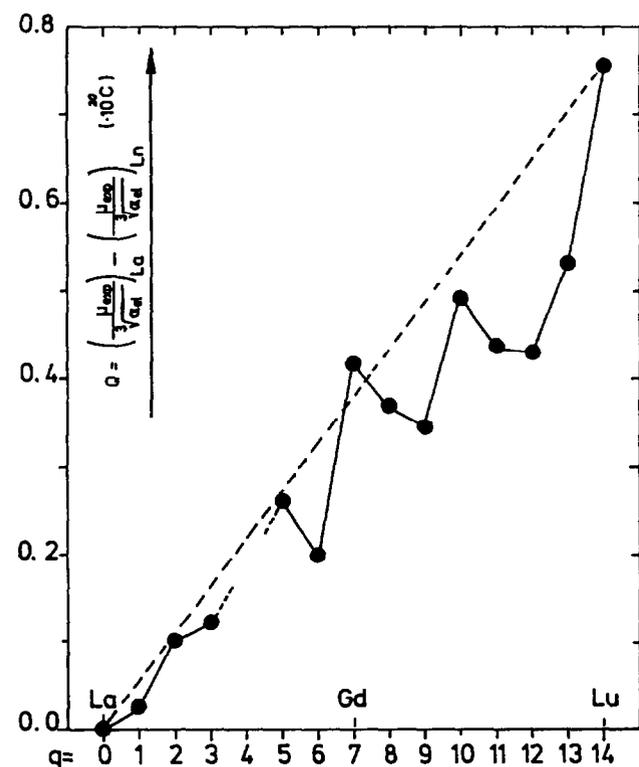


Abb. 4. Die Quotienten $Q = (\mu_{\text{exp}}\alpha^{-1/3})_{\text{La}} - (\mu_{\text{exp}}\alpha^{-1/3})_{\text{Ln}}$ als Funktion der Anzahl q der 4f-Elektronen des Zentralions.

Der Einfluß der f-Elektronen ("Tetradeneffekt") auf die Ladungsverteilung und die Elektronenpolarisierbarkeit kann, wie für die $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{THF}$ -Addukte ausführlich diskutiert wurde [2], empirisch quantitativ erfaßt werden. Dazu wird der Quotient $\mu\alpha^{-1/3}$ aus dem Dipolmoment und der Kubikwurzel der Elektronenpolarisierbarkeit gebildet und gegen den entsprechenden Quotienten der diamagnetischen Lanthanverbindung normiert. Die graphische Auftragung des normierten Quotienten $\Delta Q = \{(\mu\alpha^{-1/3})_{\text{La}} - (\mu\alpha^{-1/3})_{\text{Ln}}\}$ gegen die f-Elektronenzahl q (Abb. 4) verdeutlicht eine mehr oder weniger starke Abweichung der Quotienten der einzelnen Addukte von der die diamagnetischen Lanthan- und Luthetiumverbindung verbindenden Geraden.

Die Abweichungen können als ein direktes Maß für den Einfluß der f-Elektronen auf die Ladungsverteilung im Molekül betrachtet und entsprechend einer partiellen Ladung $q_{\text{f-EI}}$ zugeschrieben werden (Tab. 3, Spalte 4).

Zur vollständigen Quantisierung des f-Elektroneneinflusses werden die $q_{\text{f-EI}}$ -Werte mit dem entsprechenden Abstand zwischen dem Koordinationsatom der Base (TEP) und dem Zentralion $r_{\text{M-O(P)}}$ multipliziert (als Näherung wurden die Abstände in den ebenfalls über Sauerstoff koordinierten THF-Addukten [2,4–9] Dipolmoment μ_{korrt} (Tab. 3, Spalte 6), das den Beitrag der f-Elektronen beinhaltet eingesetzt. Das Produkt entspricht einem Partialmoment $\mu_{\text{f-EI}}$ (Tab. 3, Spalte 5), das den f-Elektronen zugeordnet wird. Die vektorielle Summe der experimentell bestimmten Dipolmomente und der entsprechenden Partialmomente $\mu_{\text{f-EI}}$ ergibt ein korrigiertes moment μ_{korrt} . Die den f-Elektronen des Zentralions zugeschriebenen Partialmomente $\mu_{\text{f-EI}}$ sind für die stärker koordinierten

Lewis-Base-Addukte, z.B. $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ merklich größer als für die schwächer koordinierten homologen THF-Addukte {z.B. für Eu: $\mu_{f,\text{EL}} = -0.092$ D (TEP) und -0.04 D (THF); für Tm: -0.154 D (TEP) und -0.03 D (THF)}.

Im Gegensatz zu den experimentell bestimmten Dipolmomenten streuen die korrigierten Dipolmomente als Funktion der f-Elektronenzahl um eine Gerade; die Streuung ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß für die Korrektur die Abstände $r_{\text{Ln-O}}$ der Komplexreihe $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{THF}$ verwendet wurden.

5. ^1H -NMR-Untersuchungen

Die Komplexreihe $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$ ist ein ideales Untersuchungsobjekt für die NMR-Spektroskopie, weil die Liganden drei Kernarten besitzen, die dieser Methode zugänglich sind: ^1H , ^{31}P und ^{13}C . Eine vollständige Aufnahme und Auswertung aller dieser Spektren müßte wertvolle Informationen sowohl über die Komplexstruktur in Lösung als auch über den Spintransfer vom Ln-Ion auf die Liganden liefern können. Hier wird vorerst nur über die ^1H -Spektren berichtet.

Alle Spektren wurden bei 250 MHz an einem Bruker AC 250 NMR-Spektrometer, versehen mit einer Bruker Temperiereinheit bei 300 K bzw. im Temperaturbereich 320–220 K aufgenommen. Als Lösungsmittel diente CD_3Cl (99% D, Fa. Merck). Als innerer Standard wurde TMS verwendet. Zur Berechnung der paramagnetischen Verschiebung Δ^{iso} wurde die chemische, auf TMS bezogene Verschiebung δ^{iso} auf die chemische Verschiebung δ^{dia} des entsprechenden diamagnetischen La- (für die leichteren Lanthanoide bis Gd) bzw. Lu-Komplexes (für die schwereren) gemäß Gl. 3 bezogen:

$$\Delta^{\text{iso}} = \delta^{\text{iso}} - \delta^{\text{dia}} \quad (3)$$

5.1. Die paramagnetische Verschiebung

Die paramagnetische Verschiebung eines NMR-Signals (Δ^{iso}) setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem dipolaren oder Pseudokontakt-Term (Δ^{dip}) und dem Fermi-Kontakt-Term (Δ^{con}) (Gl. 4):

$$\Delta^{\text{iso}} = \Delta^{\text{dip}} + \Delta^{\text{con}} \quad (4)$$

Während der Pseudokontakt-Term allen magnetisch-dipolaren Wechselwirkungen des betrachteten Kerns mit dem anisotropen Magnetfeld der Valenzelektronenhülle des Metallions im untersuchten Komplex Rechnung trägt, berücksichtigt der Fermikontakt-Term die Delokalisierung der Spindichte von

ungepaarten Elektronen vom Metallion zum betrachteten Ligandenkern [20–22].

Der Pseudokontakt-Anteil ist eine Funktion eines Anisotropie-Terms $D(CF, T)$, der eine Funktion der Kristallfeldaufspaltung (CF) des Grundmultipletts des Metallions und der absoluten Temperatur darstellt, und eines Geometriefaktors $G(r_j, \theta_j)$ [23–27]. Wird der Anisotropieterm durch die magnetische Suszeptibilität χ und der Geometriefaktor durch die molekularen internen Koordinaten r_j (Abstand Zentralion-betrachteter Kern) und θ_j (Winkel zwischen r_j und der Hauptsymmetrieachse) ausgedrückt, dann ergibt sich im axialsymmetrischen Fall Gl. 5 [28–32]:

$$\Delta^{\text{dip}} = -D \cdot G = -1/3N_L \cdot (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \cdot (3 \cos^2\theta - 1)/r^3 \quad (5)$$

(N_L = Loschmidt-Zahl)

Falls das Curie-Gesetz gültig ist, läßt sich auch setzen:

$$\chi = N_L \cdot \beta^2 \cdot J(J+1) \cdot g^2/3kT \quad (6)$$

In dieser Gleichung bedeuten β und g die magnetischen Kernkonstanten und J die Spin-Bahn-Quantenzahl.

Es hat verschiedentlich Bemühungen gegeben, diesen Verschiebungsanteil durch Berechnung des Anisotropieterms und Bestimmung des Geometriefaktors aus Strukturdaten zu ermitteln [33–36]. Dabei wurden teilweise durchaus befriedigende Ergebnisse erzielt, etwa mit den ^1H -Verschiebungen der Reihe $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \gamma\text{pic}$ ($\gamma\text{pic} = \gamma\text{-Picolin}$) [37].

Auch ohne aufwendige Rechnung läßt sich für den Anisotropieterm aus Gl. 5 ein Zahlenwert erhalten, wenn man sichergestellt hat, daß die paramagnetische Verschiebung eines Kerns ausschließlich dipolaren Ursprungs ist und wenn man einen zuverlässigen Wert für den Geometriefaktor gewinnen kann. Letzteres ist allerdings häufig dann nur mit großem Fehler möglich, wenn die Raumkoordinaten des betreffenden Kerns über viele mögliche Rotamere gemittelt werden müssen [38,39].

Der Fermi-Kontakt-Anteil, Δ^{con} , der gemäß Gl. 7 der temperaturabhängigen, gemittelten z-Komponente des Elektronenspindichte-Vektors $\langle s_z \rangle$ am Ort des paramagnetischen Zentralions und dem isotropen Hyperfein-Kopplungsparameter A^{iso} proportional ist, der seinerseits ein Maß für die übertragene Spindichte am Kernort darstellt (Gl. 8),

$$\Delta^{\text{con}} = A^{\text{iso}} \langle S_z \rangle / g_N \cdot \beta_N \quad (7)$$

$$A^{\text{iso}} = 8\pi/3 \cdot g_N \cdot \beta_N \cdot |\psi^2| \quad (8)$$

läßt sich theoretisch schwerer berechnen ($|\psi^2|$ ist dabei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Elektronen am Kernort).

Tabelle 4

¹H-NMR-Daten der Cp₃Ln · TEP-Komplexe bei 300 K in CDCl₃ als Lösungsmittel (δ-Werte in ppm gegen TMS, positive Werte nach tiefem Feld, ν_{1/2} in Hz)^a

Ln ³⁺	δ(Cp) (ppm)	ν _{1/2} (Cp) (Hz)	δ(CH ₂) (ppm)	ν _{1/2} (CH ₂) (Hz)	δ(CH ₃) (ppm)	ν _{1/2} (CH ₃) (Hz)
La	6.02	1.35	4.25	Quartett	1.49	Triplet
Ce	6.62	14.4	0.57	28.4	-0.02	18.9
Pr	12.15	9.2	-12.25	46.7	-5.15	22.3
Nd	2.47	33.3	-5.41	113.1	-2.38	46.0
Pm	-	-	-	-	-	-
Sm	11.38	11.5	2.20	21.1	0.68	15.0
Eu	14.44	17.2	42.11	224.1	16.28	240.0
Gd	ca. 7.5	sehr breit	ca. 0.9	sehr breit	ca. 1.3	sehr breit
Tb	75.7	380.4	-74.60	88.1	-29.75	49.5
Dy	179.7	604.5	-146.0	132.3	-57.2	87.6
Ho	120.2	225.1	-100.3	50.0	-39.86	22.9
Er	22.23	385.4	-4.47	60.4	-2.05	22.9
Tm	-32.58	81.3	43.89	40.6	17.02	29.2
Yb	-34.81	59.9	8.91	26.6	14.99	13.0
Lu	6.14	1.14	4.04	Quartett	1.44	Triplet

^a Das Vorzeichen der paramagnetischen Verschiebung (positiv zu hohem Feld) ist durch die Gln. 5 und 8 festgelegt und nicht durch Vereinbarungen wie im Fall der "normalen" NMR-Verschiebung (positiv zu tiefem Feld). Leider entsteht dadurch eine unglückliche Inkonsistenz der Daten, die leicht zu Fehlern führen kann.

Ausdrücke für $\langle s_z \rangle$ wie Gl. 9, wobei der Landé-Faktor g_J mit den Quantenzahlen S , L und J nach Gl. 10 zusammenhängt:

$$\langle s_z \rangle = -g_J \cdot (g_J - 1) \cdot J(J+1) \cdot \beta_N / 3kT \quad (9)$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (10)$$

sind zu sehr vereinfacht, weil sie keine niedrig liegenden angeregten Zustände berücksichtigen, und weil sie die J - J -Kopplung sowie die Erhöhung der Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ in der Reihe vom Ce³⁺ bis zum Yb³⁺ außer acht lassen. Meist wird der Kontaktanteil eines bestimmten Kerns gemäß Gl. 4 als Differenz aus der experimentellen paramagnetischen Verschiebung und dem rechnerisch nach Gl. 5 bestimmten dipolaren Anteil ermittelt [40]. Reddmann [37] hat die Pro-

blematik dieser Methode der Trennung von dipolarem und Kontaktanteil eingehend beleuchtet. Meist kann das Ergebnis des so ermittelten Kontaktanteils nur als Abschätzung gelten.

Der Kontaktanteil kann bei Komplexen der f-Übergangsmetallionen beträchtliche Werte annehmen, worauf schon vielfach, auch bei Cyclopentadienylkomplexen hingewiesen wurde (eine Übersicht z.B. in [41]). Er nimmt mit zunehmender Bindungszahl, die der betrachtete Kern vom paramagnetischen Zentrum entfernt ist, schnell ab. Außerdem ist der Transfer von ungepaarter Spindichte auf Protonen generell kleiner als auf C-Atome; trotzdem spielt er bei den Ringprotonen der Cp₃Ln-Komplexe, die nur zwei Bindungen vom Metallion entfernt sind, eine erhebliche Rolle. Dagegen spielt er bei den Ethylprotonen, die durch

Tabelle 5

Die paramagnetische Verschiebungen (in ppm) der Ethylprotonen in den Cp₃Ln · TEP-Komplexen bei 300 K (positive Werte nach hohem Feld); Geometriefaktoren G (in 10^{21} cm^{-3}) für diese Protonen im Pr- und Dy-Komplex aus Strukturdaten (siehe Text); Anisotropiefaktoren D (in 10^{-27} cm^3) nach Gl. 4 bestimmt (siehe Text)

Ln ³⁺	Δ^{iso}		$\frac{\Delta^{\text{iso}}(\text{CH}_2)}{\Delta^{\text{iso}}(\text{CH}_3)}$	G (10^{21} cm^{-3})		D (10^{-27} cm^3)			Δ^{dip} rel. [41]
	CH ₂	CH ₃		CH ₂	CH ₃	CH ₂	CH ₃	Mittel	
Ce	3.68	1.51	2.43			-0.535	-0.553	-0.544	-6.3
Pr	16.50	6.64	2.48	6.876	2.737	-2.400	-2.427	-2.414	-11.0
Nd	9.66	3.87	2.50			-1.406	-1.414	-1.410	-4.2
Sm	2.05	0.81	2.53			-0.298	-0.296	-0.297	-0.7
Eu	-37.85	-14.79	2.56			5.505	5.404	5.454	4.0
Gd	0	0	-			0	0	0	0
Tb	78.64	31.18	2.52			-11.47	-11.54	-11.504	-86.0
Dy	150.00	58.63	2.56	6.865	2.703	-21.89	-21.69	-21.79	-100.0
Ho	104.30	41.30	2.53			-15.22	-15.28	-15.25	-39.0
Er	8.52	3.48	2.44			-1.242	-1.288	-1.265	33.0
Tm	-39.84	-15.59	2.56			5.813	5.768	5.790	53.0
Yb	-34.86	-13.56	2.57			5.086	5.017	5.051	22.0

mehr als vier Bindungen vom Metall getrennt sind, sicherlich keine Rolle mehr.

5.2. Die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der Ethylphosphat-Protonen

Je ein Signal für die CH_2 - und die CH_3 -Protonen (deren Zuordnung aufgrund der Intensitätsverhältnisse eindeutig ist) beweist die Äquivalenz der drei Ethylgruppen. Die Werte der Verschiebungen (bezogen auf TMS) und die dazugehörigen Halbwertsbreiten für die gesamte Lanthanoidreihe bei 300 K finden sich in Tab. 4.

Da das Verhältnis $\Delta^{\text{iso}}(\text{CH}_2)/\Delta^{\text{iso}}(\text{CH}_3)$, das aus den Daten bei 300 K gebildet wurde (Tab. 5), für die gesamte Reihe mit Ausnahme des Gadolinium-Komplexes konstant ist (Mittelwert 2.52), ist es sehr wahrscheinlich, daß die isotrope Verschiebung dieser Protonen rein dipolarer Natur ist. (Das Gadolinium darf mit seinem symmetrischen S-Grundterm keine Anisotropie besitzen und somit auch nicht zu dipolaren Verschiebungen Anlaß geben).

Trägt man die paramagnetischen Verschiebungen der CH_2 - und CH_3 -Protonen gegen die f-Elektronenzahl des Zentralions auf, dann erhält man den üblichen Kurvenverlauf mit vier Maxima bzw. Minima (Abb. 5), wie er schon mehrfach von uns [42] und anderen Au-

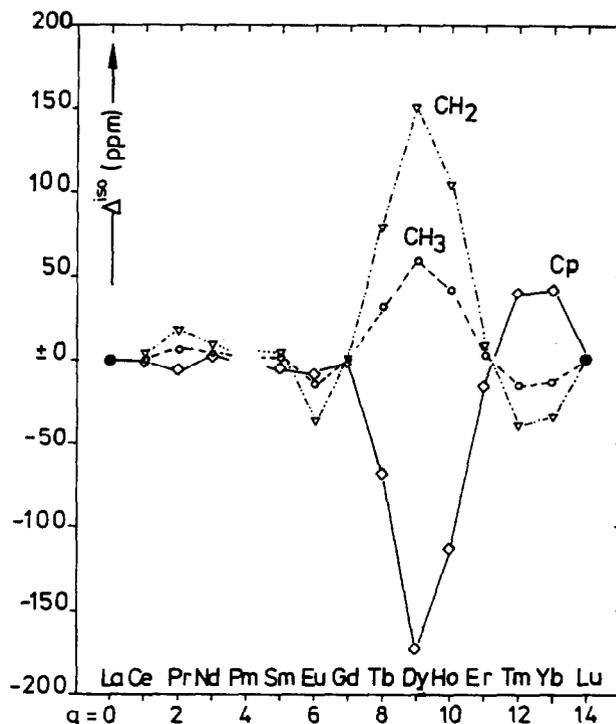


Abb. 5. Paramagnetische $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen Δ^{iso} der $\text{Cp}_3\text{Ln}\cdot\text{TEP}$ -Komplexe in CDCl_3 , bezogen auf die entsprechenden Kerne im diamagnetischen Komplex $\text{Cp}_3\text{La}\cdot\text{TEP}$ bzw. $\text{Cp}_3\text{Lu}\cdot\text{TEP}$ (s. Text) bei $T = 300\text{ K}$.

Tabelle 6

$^1\text{H-NMR}$ -Daten des $\text{Cp}_3\text{Pr}\cdot\text{TEP}$ - und des $\text{Cp}_3\text{Dy}\cdot\text{TEP}$ -Komplexes im Temperaturbereich 220 K bis 320 K (δ -Werte in ppm gegen TMS; Lösungsmittel CDCl_3)

T (K)	$\delta(\text{Cp})$ (ppm)	$\nu_{1/2}(\text{Cp})$ (Hz)	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	$\nu_{1/2}(\text{CH}_2)$ (Hz)	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	$\nu_{1/2}(\text{CH}_3)$ (Hz)
(a) $\text{Cp}_3\text{Pr}\cdot\text{TEP}$						
220	17.8	–	– 23.01	–	– 9.00	–
230	16.78	–	– 21.05	–	– 8.23	–
240	15.86	19.70	– 19.11	240.74	– 7.59	72.97
250	15.10	17.71	– 17.52	189.70	– 7.06	55.23
260	14.38	15.67	– 16.16	137.55	– 6.57	43.56
270	13.75	13.76	– 14.96	105.48	– 6.14	37.54
280	13.15	13.55	– 13.86	87.13	– 5.73	31.40
290	12.60	12.91	– 12.84	73.26	– 5.35	28.14
300	12.10	12.93	– 11.91	64.30	– 5.01	25.21
310	11.62	13.34	– 10.98	53.37	– 4.66	22.51
320	11.20	13.34	– 10.19	45.66	– 4.37	21.57
(b) $\text{Cp}_3\text{Dy}\cdot\text{TEP}$						
220	–	–	–	–	– 98.70	381.0
230	271.40	1335	–	–	– 90.95	84.0
240	254.65	878	– 222.38	168	– 84.88	68.0
250	238.58	798	– 205.79	138	– 78.97	61.0
260	223.64	755	– 190.48	130	– 73.45	53.0
270	204.15	–	– 170.10	–	– 66.07	–
280	199.48	664	– 165.87	114	– 64.51	51.0
290	188.62	610	– 154.85	130	– 60.48	61.0
300	178.55	588	– 144.82	145	– 56.79	84.0
310	169.47	565	– 135.64	176	– 53.38	130.0
320	161.20	557	– 127.53	252	– 50.36	191.0

Tabelle 7

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung Δ^{iso} , der dipolaren und Kontakt-Beiträge Δ^{dip} und Δ^{con} für die CH_2 -, CH_3 - und Cp-Protonen im Komplex $Cp_3Pr \cdot TEP$ zwischen 220 und 320 K, sowie die errechneten Anisotropiefaktoren D; die verwendeten Geometriefaktoren finden sich in den Tabellen 5 und 10

T (K)	CH_2		CH_3		Cp			
	Δ^{dip} (ppm)	D (10^{-27} cm^3)	Δ^{dip} (ppm)	D (10^{-27} cm^3)	D_{mittel} (10^{-27} cm^3)	Δ^{dip} (ppm)	Δ^{iso} (ppm)	Δ^{con} (ppm)
320	14.44	-2.100	5.86	-2.142	-2.121	-11.99	-5.18	6.81
310	15.23	-2.215	6.15	-2.248	-2.231	-12.61	-5.60	7.01
300	16.16	-2.350	6.50	-2.375	-2.362	-13.35	-6.08	7.27
290	17.09	-2.485	6.85	-2.500	-2.492	-14.08	-6.58	7.50
280	18.11	-2.634	7.22	-2.639	-2.637	-14.90	-7.13	7.77
270	19.21	-2.794	7.63	-2.788	-2.791	-15.77	-7.73	8.04
260	20.41	-2.968	8.06	-2.946	-2.957	-16.71	-8.36	8.35
250	21.77	-3.166	8.55	-3.125	-3.145	-17.78	-9.08	8.69
240	23.36	-3.397	9.08	-3.318	-3.357	-18.98	-9.84	9.13
230	25.30	-3.679	9.72	-3.552	-3.165	-20.43	-10.76	9.64
220	27.67	-3.964	10.49	-3.833	-3.898	-22.03	-11.78	10.25

toren beobachtet worden war [28]. Dieser Kurvenverlauf, der vom Anisotropiefaktor D, d.h. im wesentlichen von dem Term $(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ (Gl. 5) bestimmt wird, läßt sich gut mit theoretischen Werten für die einzelnen Lanthanoid(III)-Ionen (z.B. den in [41] angegebenen) korrelieren (Tab. 5).

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung wurde exemplarisch für den Komplex je eines leichteren (Pr) und eines schwereren (Dy) Lanthanoidions im Bereich 220–320 K gemessen. Die Daten finden sich in den Tabn. 7–8. Erwartungsgemäß ergeben sich im Diagramm Δ gegen $1/T$ nur schwach gekrümmte, nahezu lineare Kurven, welche die Gültigkeit des Curie-Weiß-Gesetzes beweisen. Bei den tieferen Temperaturen ist eine gewisse Linienverbreiterung des Signals festzustellen, jedoch ist diese nicht als Folge von dynamischen Effekten anzusehen (Verlangsamung von internen Rotationen auf der NMR-Zeitskala). Es ist vielmehr anzunehmen, daß sie mit

der temperaturabhängigen Elektron-Spin-Gitterrelaxationszeit T_{1e} zusammenhängt (Abb. 6).

Um numerische Werte für die Anisotropiefaktoren D gemäß Gl. 5 zu erhalten, benötigen wir die Geometriefaktoren für die Ethylprotonen. Diese können aus der Molekülstruktur des TEP-Moleküls als koordinativ gebundenem Liganden im Komplex $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TEP$, dessen Struktur von uns röntgenographisch aufgeklärt wurde [1], ermittelt werden. Dazu wurde folgendes postuliert:

(a) Die Ln–O–P-Anordnung liegt wie in den Komplexen $Cp_3Ln \cdot NCR$ [3] und $Cp_3Ln \cdot CNR$ [20] auf der C_3 -Hauptsymmetrieachse des Moleküls.

(b) Die Ln–O-Abstände entsprechen den Abständen in den homologen $Cp_3Ln \cdot OC_4H_8$ -Verbindungen (Pr–O = 255 pm [5]; Dy–O = 242 pm [2,9]).

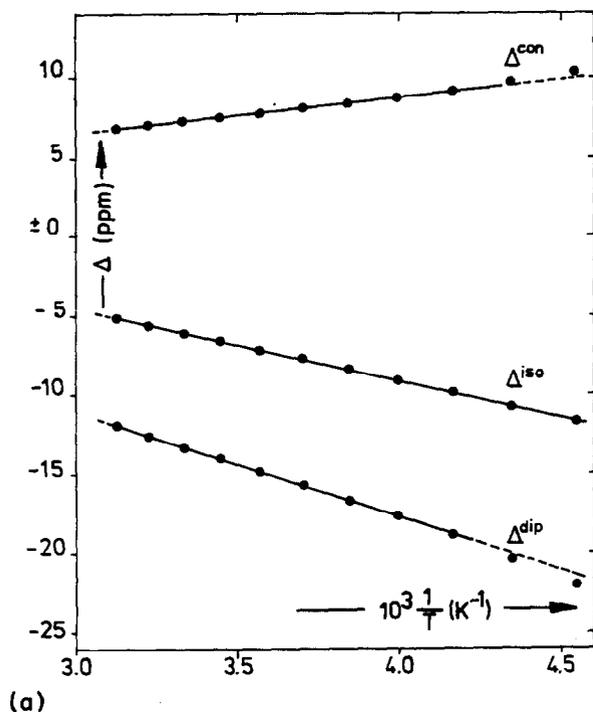
(c) Aus sterischen Gründen liegt in Lösung dieselbe Konformation wie im Festkörper vor, bei der die Methylgruppen voneinander abgewandt sind (Abb. 7)),

Tabelle 8

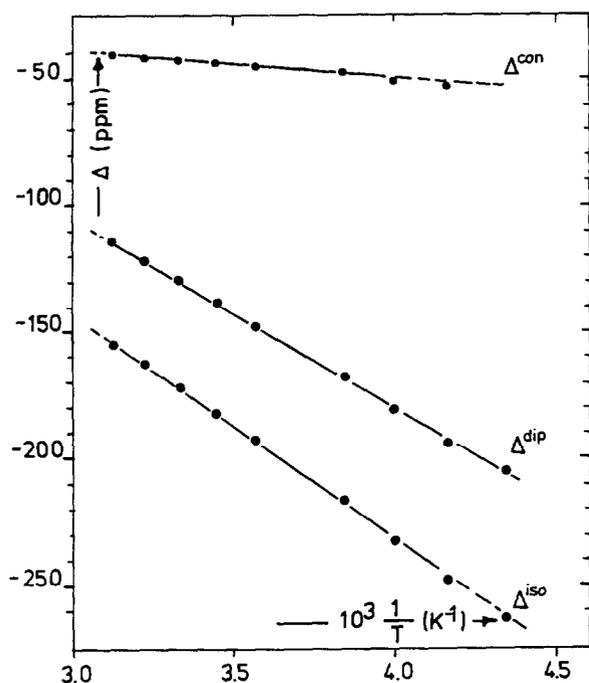
Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung Δ^{iso} , der dipolaren und Kontakt-Beiträge Δ^{dip} und Δ^{con} für die CH_2 -, CH_3 - und Cp-Protonen im Komplex $Cp_3Dy \cdot TEP$ zwischen 220 K und 320 K, sowie die errechneten Anisotropiefaktoren D; die verwendeten Geometriefaktoren finden sich in den Tabellen 5 und 10

T (K)	CH_2		CH_3		Cp			
	Δ^{dip} (ppm)	D (10^{-27} cm^3)	Δ^{dip} (ppm)	D (10^{-27} cm^3)	D_{mittel} (10^{-27} cm^3)	Δ^{dip} (ppm)	Δ^{iso} (ppm)	Δ^{con} (ppm)
320	131.8	-19.227	51.85	-19.112	-19.169	-114.9	-155.2	-40.3
310	139.9	-20.410	54.87	-20.300	-20.355	-121.9	-163.4	-41.5
300	149.1	-21.749	58.28	-21.562	-21.655	-129.8	-172.5	-42.7
290	159.1	-23.213	61.97	-22.927	-23.070	-138.3	-182.6	-44.3
280	170.1	-24.820	66.00	-24.418	-24.619	-147.6	-193.5	-45.9
260	194.7	-28.411	74.94	-27.725	-28.068	-168.2	-217.6	-49.4
250	210.0	-30.645	80.46	-29.768	-30.206	-181.1	-232.6	-51.5
240	226.6	-33.065	86.37	-31.954	-32.509	-194.9	-248.6	-53.7
230	234.4 ^a	-34.200	92.44	-34.200	-34.200	-205.0	-265.4	-60.4
220	253.7 ^a	-37.010	100.04	-37.010	-	-	-	-

^a Starke Linienverbreiterung.



(a)



(b)

Abb. 6. Paramagnetische Verschiebung Δ^{iso} , Pseudo-Kontakt-Term Δ^{dip} und Fermi-Kontakt-Term Δ^{con} als Funktion der reziproken absoluten Temperatur: (a) $\text{Cp}_3\text{Pr}\cdot\text{TEP}$; (b) $\text{Cp}_3\text{Dy}\cdot\text{TEP}$.

d.h. daß die Rotation der Ethylgruppe um die O–C-Bindung behindert ist.

Die Winkel O=P–O, P–O–C, O–C–C, O–C–H und C–C–H sowie die Abstände O=P, P–O, O–C, C–C und C–H im koordinierten TEP-Molekül wurden den

kristallographischen Daten des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{TEP}$ -Komplexes [1] entnommen. Die mit diesen Annahmen und Strukturdaten berechneten Abstände $r_{\text{Ln-H}}$ und Winkel θ zwischen der dreizähligen Symmetrieachse und $r_{\text{Ln-H}}$ sind zusammen mit den sich daraus ergebenden Geometriefaktoren G für die CH_2 - und CH_3 -Protonen der beiden repräsentativen Pr- und Dy-Komplexe der Tabelle 9 zu entnehmen. Mit Hilfe der Geometriefaktoren und der dipolaren Verschiebung können jetzt gemäß Gl. 5 die Anisotropiefaktoren bestimmt werden. In Tabelle 5 finden sich diese Werte für die Komplexe der gesamten Lanthanoidreihe bei 300 K. Dabei wurden für die erste Hälfte der Reihe (Ce–Eu) die Geometriefaktoren des Pr-Komplexes verwendet, für die zweite Hälfte (Tb–Yb) diejenigen des Dy-Komplexes.

Die Zahlenwerte der Anisotropiefaktoren stimmen gut mit den früher von uns für ähnliche Cp-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide Ce, Pr, Nd, Sm und Eu [20,21,43] gefundenen Werten überein (in [21]) ist uns beim $\text{Cp}_3\text{Eu}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ -Komplex allerdings aus den schon erwähnten Gründen ein Vorzeichenfehler unterlaufen).

5.3. Die ^1H -NMR-Verschiebung der Cyclopentadienyl-Protonen

Die paramagnetischen Verschiebungen der Cp-Protonen tragen meist, aber nicht immer das denen der Ethylprotonen entgegengesetzte Vorzeichen, und auch die Verschiebungsstärke ist derjenigen der Ethylprotonen keineswegs proportional (Tab. 10). Zwar ließe sich das entgegengesetzte Vorzeichen zwanglos mit dem entgegengesetzten Vorzeichen des Geometriefaktors erklären, es kann jedoch auch von dem mit Sicherheit vorhandenen Kontaktanteil herrühren. Dieser kann nun mit Gl. 4 leicht ermittelt werden, nachdem der dipolare Anteil der Cp-Protonenverschiebung mit Hilfe des Geometriefaktors und der magnetischen Anisotropie bestimmt wurde (Gl. 5).

Der Geometriefaktor der Cp-Protonen wurde bestimmt, indem für $\cos^2\theta$ der für die Einheit "Cp₃U", die der "Cp₃Ln"-Einheit in den Cp₃Ln-Komplexen

Tabelle 9

Werte für $\cos^2\theta$ und die Abstände $r_{\text{Ln-H}}$, sowie die sich daraus ergebenden Geometriefaktoren für die CH_2 -, CH_3 - und Cp-Protonen der $\text{Cp}_3\text{Ln}\cdot\text{TEP}$ -Komplexe (Ln=Pr und Dy)

Ln^{3+}	^1H von	$\cos^2\theta$	$r_{\text{Ln-H}}$ (pm)	$G\cdot 10^{21}$ (cm^3)
Pr	CH_2	0.587	480	6.876
	CH_3	0.578	645	2.737
	Cp	0.263	332	-5.652
Dy	CH_2	0.575	473	6.854
	CH_3	0.575	473	2.703
	Cp	0.263	326	-5.995

Tabelle 10

Die paramagnetischen Verschiebungen (in ppm) der Cp-Protonen in den $Cp_3Ln \cdot TEP$ -Komplexen bei 300 K (positive Werte nach hohem Feld); Geometriefaktoren G (in 10^{21} cm^3) für diese Protonen im Pr- und Dy-Komplex aus Strukturdaten (siehe Text); die Aufteilung von Δ^{iso} in die dipolaren und Kontakt-Anteile Δ^{dip} und Δ^{con} erfolgte nach den Gln. 11 und 12 (siehe Text) mithilfe der Anisotropieparameter D aus Tabelle 5

Ln^{3+}	Δ^{iso} (ppm)	G (10^{21} cm^3)	Δ^{dip} (ppm)	Δ^{con} (ppm)	Δ^{con} rel. [41]
Ce	-0.60		-3.07	2.47	-3.4
Pr	-6.13	-5.652	-13.64	7.51	-10.4
Nd	3.55		-7.97	11.52	-15.7
Sm	-5.36		-1.68	-3.58	-0.2
Eu	-8.42		30.83	-39.25	37.4
Gd	-1.50		0	-1.50	110.3
Tb	-69.61		-68.97	-0.64	111.4
Dy	-173.6	-5.995	-130.6	-43.00	100.0
Ho	-114.0		-91.42	-22.61	79.3
Er	-16.10		-7.58	-8.52	53.8
Tm	38.71		34.71	4.00	28.7
Yb	40.93		30.28	10.65	9.1

isostrukturell ist, früher bestimmte Wert 0.263 [20,21,38,39,42–44] verwendet wurde. Die Abstände Pr–Cp und Dy–Cp sind den kristallographischen Daten der homologen THF-Addukte entnommen [2].

Die auf diese Weise ermittelten dipolaren Verschiebungen der Cp-Protonen (Tab. 10) zeigen erwartungsgemäß den analogen, der Anisotropie proportionalen Verlauf wie die der CH_2 - und CH_3 -Protonen, nur mit umgekehrtem Vorzeichen.

Die nach Gl. 4 ermittelten, ebenfalls in Tab. 10 aufgelisteten Kontaktverschiebungen der Cp-Protonen besitzen zum Teil erhebliche Werte, besonders bei Eu, Dy und Ho. Die Beobachtung bei Eu deckt sich mit früheren Beobachtungen am vergleichbaren Komplex $Cp_3Eu \cdot CNC_6H_{11}$ [21].

Für die beiden ausgewählten Komplexe mit Pr und Dy wurde die Temperaturabhängigkeit von Δ^{iso} mit den Teilverschiebungen Δ^{dip} und Δ^{con} für den Temperaturbereich zwischen 220 K und 320 K in den Abb. 6a und 6b aufgetragen. Es ergibt sich in beiden Fällen ein dem Curie-Weiß-Gesetz entsprechender Verlauf.

Der Vergleich der Δ^{con} -Werte mit den theoretischen Werten, die im wesentlichen dem Term $g_J(g_J - 1)J(J + 1)$ aus Gl. 9 entsprechen (nach [41]), ist längst nicht so gut wie bei den dipolaren Verschiebungsanteilen. Insbesondere die Werte für Eu, Gd und Tb liegen erheblich außerhalb einer befriedigenden Proportionalität. Offensichtlich ist diese Behandlung doch, wie eingangs wegen der vereinfachten Grundvoraussetzungen schon vermutet, zu sehr simplifiziert. Jedenfalls beweist allein die Tatsache, daß die paramagnetische Verschiebung der Cp-Protonen der Lanthanoidkomplexe einen erheblichen Kontaktanteil enthält, daß ein Transfer von Elektronendichte ungepaarter Elektronen auf diese Protonen stattfindet.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit konnten wir zeigen, daß aus präzisen dielektrischen Untersuchungen, aus denen sich die Ladungsverteilung in einer Komplexverbindung ergibt, wichtige Informationen über deren Stabilität und Struktur in Lösung zu gewinnen sind.

So zeigen die elektrischen Partialmomente zwischen Zentralion und Ligand in den 1:1-Addukten der Lanthanoid-Triscyclopentadienide mit Triethylphosphat, $Cp_3Ln \cdot TEP$, ähnlich hohe Werte wie in den Trialkylphosphat-Addukten des Uranylions, $UO_2(NO_3)_2 \cdot TAP$ [1], was durchaus plausibel ist.

Die ermittelten Partialmomente zwischen Base und Zentralion ermöglichen zusammen mit den Elektronenpolarisierbarkeiten auch die Ermittlung des Beitrags der f-Elektronen zur Ladungsverteilung. Dieser Beitrag ist zwar klein, steigt aber, wie ein Vergleich mit den homologen THF-Addukten zeigt [2], mit steigender Koordinationsstärke an.

Ein wichtiger Befund ist, daß Informationen über die Ladungsverteilung von einem Lanthanoid-Komplex auf einen anderen f-Elektronen-Komplex mit ähnlichem Liganden, z.B. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TEP$ übertragen werden können. So wäre auch denkbar, daß Erkenntnisse über das Koordinationsverhalten von Modellverbindungen wie $Cp_2LnX \cdot B$ oder Cp_3AnX ($An = \text{Aktinoid(IV)ion}$) auf Komplexe von Schwermetallen der f-Reihe mit biologisch relevanten Liganden wie Aminosäuren und Oligopeptiden angewendet werden könnten.

Diese Ergebnisse werden gestützt durch die 1H -NMR-Daten der Ethyl- und Cp-Protonen, deren paramagnetische Verschiebungen einen zum Teil erheblichen

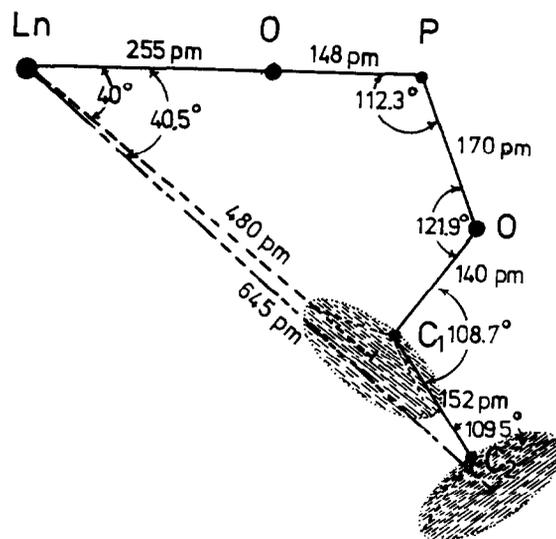


Abb. 7. Konformation der Ethylgruppe in den Komplexen $Cp_3Ln \cdot TEP$.

lichen Kontaktanteil besitzen. Damit wird der Transfer von ungepaarter Spindichte vom Metallion auf nahe stehende Ligandenkerne bewiesen. Es ist zu erwarten, daß eine Vermessung der ^{13}C - und ^{31}P -Resonanzen in den Cp- und TEP-Liganden zusätzliche Informationen über Stärke und Mechanismus des Spin-Transfers liefern kann.

Literatur

- [1] B. Kanellakopulos, E. Dornberger, R. Maier, B. Nuber, H.-G. Stammler und M.L. Ziegler, *Z. anorg. allg. Chem.*, 619 (1993) 1.
- [2] R. Maier, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis und B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 275.
- [3] R. Maier, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1989; KfK-Bericht 4623, 1989.
- [4] R.D. Rogers, J.L. Atwood, A. Emad, D.J. Sikora und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 383.
- [5] Fan Yuguo, Lü Punzhe, Jin Zhongsheng und Cheng Wenqi, *Scientia Sinica*, 27B (1984) 993.
- [6] R.D. Rogers, vann Bynum, J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 65.
- [7] F. Benetello, G. Bombieri, C. Bisi Castellani, W. Jahn und R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, 95 (1984) L7.
- [8] Chaozhou Ni, Daoli Deng und Changtao Qian, *Inorg. Chim. Acta*, 110 (1985) L7.
- [9] Zhongwen Ye, Shaowu Wang und Yongfei Yu, *Inorg. Chim. Acta*, 177 (1990) 97.
- [10] M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis und B. Kanellakopulos, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 2322.
- [11] J.H. Burns und W.H. Baldwin, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 361.
- [12] G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, S.N. Platts und D.L. Wilkinson, *Austr. J. Chem.*, 40 (1987) 907.
- [13] J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis und B. Kanellakopulos, *Acta Cryst.*, C46 (1990) 2076.
- [14] H. Schulz, H. Schultze, H. Reddmann, M. Link und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 139.
- [15] D.F. Peppard, G.W. Mason und S. Levey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 2065; 31 (1969) 2271.
- [16] D.F. Peppard, C.A.A. Bloomquist, E.P. Horwitz, S. Levey und G.W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 339.
- [17] C.K. Jørgensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3127.
- [18] L.J. Nugent, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3485.
- [19] S.P. Sinha, *Structure and Bonding*, 30 (1970) 1–62, und darin zit. Literatur.
- [20] R. v. Ammon und B. Kanellakopulos, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76 (1972) 995.
- [21] R. v. Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer und V. Formacek, *Z. Naturforsch.*, 28b (1973) 200.
- [22] R.D. Fischer in G.N. LaMar, W.DeW. Horrocks, R.H. Holm (Hrsg.), *NMR Spectroscopy of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York, London, 1973, S. 522.
- [23] R.M. Golding und M.P. Halton, *Austr. J. Chem.*, 25 (1972) 2577.
- [24] R.M. Golding, R.O. Pascual und B.R. McGarvey, *J. Magn. Res.*, 46 (1982) 30.
- [25] C.N. Reilley, B.W. Wood und J.F. Desreux, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 2110.
- [26] B. Bleaney, *J. Magn. Res.*, 8 (1972) 91.
- [27] B. Bleaney, C.M. Dobson, B.A. Levine, R.B. Martin, R.J.P. Williams und A.V. Xavier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 791.
- [28] C.M. Dobson, R.J.P. Williams und A.V. Xavier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2662.
- [29] W.DeW. Horrocks, Jr. und J.P. Sipe III, *Science*, 77 (1972) 994.
- [30] W.DeW. Horrocks, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3022.
- [31] W.DeW. Horrocks, Jr., *J. Magn. Res.*, 26 (1977) 333.
- [32] W.DeW. Horrocks, Jr., J.P. Sipe III und D.R. Sudnick, in R.E. Sievers (Hrsg.), *Nuclear Magnetic Shift Reagents*, Academic Press, New York, 1973, S. 53.
- [33] B.R. McGarvey und R.J. Kurland, in G.N. LaMar, W.DeW. Horrocks und R.H. Holm (Hrsg.), *NMR Spectroscopy of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York, London, 1973, S. 555.
- [34] B.R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 962.
- [35] B.R. McGarvey, *J. Magn. Res.*, 33 (1979) 445.
- [36] W. Wagner, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1974.
- [37] H. Reddmann, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1992.
- [38] R. v. Ammon und B. Kanellakopulos, *Radiochimica Acta*, 11 (1969) 162.
- [39] R. v. Ammon, R.D. Fischer und B. Kanellakopulos, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 45.
- [40] L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat in B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Legendziewicz, W. Streck (Hrsg.), *Proceed. Intern. Symp. on Rare Earths Spectroscopy*, World Scientific, 1985, S. 80.
- [41] R.D. Fischer in T.J. Marks, I.L. Fragalà (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Boston, Lancaster, 1985, S. 277.
- [42] R. v. Ammon und R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 737.
- [43] R. v. Ammon, R.D. Fischer und B. Kanellakopulos, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1072.
- [44] R. v. Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer und P. Laubereau, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 219.