

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente XLVII. Gelingt die Aufklärung der Elektronenstrukturen von η^3 -Allylverbindungen der Lanthaniden anhand der Kristallfeld-Parameter von Heteroallylkomplexen?

Hanns-Dieter Amberger^{a,*}, Hauke Reddmann^a, Bernhard Unrecht^a, Frank T. Edelmann^b,
Norman M. Edelstein^c

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

^b Chemisches Institut, Otto-von-Guericke-Universität, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Deutschland

^c Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

Received 27 February 1998

Abstract

The absorption spectra of heteroallylic tris(*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato)neodymium(III) (**1**) have been measured at room and low temperatures. From the spectra obtained, a truncated crystal field (CF) splitting pattern is derived, and simulated by fitting the free parameters of an empirical Hamiltonian. For 77 assignments an r.m.s. deviation of 33 cm⁻¹ is achieved. The parameters derived allow the construction of experimentally-based non-relativistic and relativistic molecular orbital schemes in the f-range. Making use of the calculated wavefunctions and the experimental CF energies of the ground manifold ⁴I_{9/2}, the experimentally determined temperature dependence of μ_{eff}^2 could be reproduced. Compound **1** models the trigonal planar moiety of polymer pseudo trigonal-bipyramidal (η^3 -C₃H₅)₃Nd(μ -C₄H₈O₂)_{2/2} (**2**) to a certain extent. On the basis of the optical analysis of **1**, selected absorption transitions of **2** and model calculations in the framework of the angular overlap model, the CF parameters B₀² and B₀⁴ of **2** are estimated.

Zusammenfassung

Die Absorptionsspektren des heteroallylischen Komplexes Tris(*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato)neodym(III) (**1**) wurden bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen vermessen. Auf der Basis der erhaltenen Spektren wurde das zugrundeliegende Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster ermittelt und durch Anpassung der offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators simuliert. Bei 77 Zuordnungen wurde eine r.m.s.-Abweichung von 33 cm⁻¹ erzielt. Die erhaltenen Parameter gestatten die Aufstellung experimentorientierter nichtrelativistischer und relativistischer Molekülorbitaldiagramme im f-Bereich. Unter Verwendung der berechneten Wellenfunktionen und der experimentellen KF-Energien der Grundmannigfaltigkeit ⁴I_{9/2} konnte die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 reproduziert werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **1** entspricht weitgehend dem trigonal-ebenen Fragment des polymeren trigonal-bipyramidalen (η^3 -C₃H₅)₃Nd(μ -C₄H₈O₂)_{2/2} (**2**). Auf der Grundlage der optischen Analyse von **1**, ausgewählter Absorptionsübergänge von **2** und Modellrechnungen im Rahmen des Angular-overlap-Modells werden die KF-Parameter B₀² und B₀⁴ von **2** abgeschätzt. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

* Corresponding author.

Schlüsselwörter: Neodymium; Benzamidinato ligand; Allyl ligand; Optical spectra; Paramagnetic susceptibility; Crystal field parameters; Molecular orbital schemes

1. Einführung

Die experimentell ermittelten Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster diverser homoleptischer und quasi-homoleptischer Lanthanidorganyle mit η^8 -Cyclooctatetraenyl-, [1,2] (substituierten) η^5 -Cyclopentadienyl- [1,3] und neuerdings mit η^1 -gebundenen (Bis(trimethyl)silyl)methanido-Liganden [4] konnten mittlerweile auf der Grundlage der parametrischen KF-Analyse [5] simuliert werden. Dagegen sind die Elektronenstrukturen der vor zwei Jahrzehnten erstmalig beschriebenen η^3 -Allylkomplexe der Lanthaniden (Ln) [6] auch heute noch unbekannt.

Beschränkt man sich auf homoleptische Ln^{III} -Allylverbindungen, dann sind gegenwärtig anionische Tetrakis- [6] und neutrale Tris(allyl)komplexe bekannt [7]. Im Falle der röntgenographisch untersuchten La- und Nd-Verbindungen haben diese die Stöchiometrien $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ [6], $\{[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]\}$ [7] bzw. $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{2/2}]$ (**2**) [7]. $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ kristallisiert in der monoklinen Punktgruppe $P2_1/a$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle [6], **2** dagegen unter Ausbildung einer polymeren Kettenstruktur, bei der die $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ -Einheiten fortlaufend axial durch Dioxanbrücken verknüpft sind [7] (vgl. Abb. 1).

Bei $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ ist das La-Zentralion von den vier Allylliganden in einer stark verzerrt tetraedrischen Anordnung umgeben [6]: Die La–C-Abstände variieren zwischen 272.2 und 284.2 pm; die Winkel zwischen den mittleren C-Atomen der Allylgruppen liegen zwischen 78.7 und 133.4° [6]. Eine vergleichbare Molekülstruktur dürfte bei der entsprechenden Nd-Verbindung vorliegen.

Im Falle von **2** ist das Nd-Zentralion verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Die drei Allylliganden liegen dabei nahezu planar in der Äquatorebene, und die Sauerstoffatome der Dioxanbrücken besetzen die axialen Positionen [7]. Der gefundene O–Nd–O-Winkel ist mit 154.9° jedoch merklich vom digonalen Winkel verschieden [7].

Diverse Versuche, die Absorptionsspektren von $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ in Form von KBr-Preßlingen oder 2-MeTHF-Lösungen aufzunehmen, führten vorerst nur zu schlecht aufgelösten Signalen [1]. Außerdem dürften diese Spektren wegen der niedrigen Symmetrie dieser Verbindung kaum interpretierbar sein. Im Falle von **2** wurden zwar gut aufgelöste Tieftemperaturabsorptionsspektren (5 K) eines Preßlings erhalten [8], jedoch sind diese Spektren ohne die zusätzlichen Informationen von Polarisationsmes-

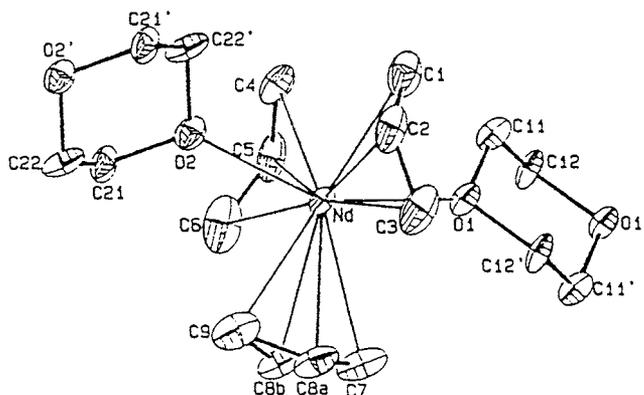


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** [7].

sungen oder bereits gelöster Elektronenstrukturen verwandter Verbindungen kaum interpretierbar.

Die äquatoriale $\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ -Einheit entspricht weitgehend dem monomeren heteroallylischen Tris(*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato)lanthanid(III) $[\text{Ln}(\text{BAOMe})_3]$ (vgl. Abb. 2), und die Einflüsse der quasi-axialen Dioxansauerstoffatome können durch einfache Modellrechnungen im Rahmen des Angular-overlap-Modells (AOM) [9,10] berücksichtigt werden.

Es ist deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit, zunächst die Elektronenstruktur von $\text{Nd}(\text{BAOMe})_3$ (**1**) absorptionsspektroskopisch zu erfassen, das zugrundeliegende KF-Aufspaltungsmuster abzuleiten und dieses

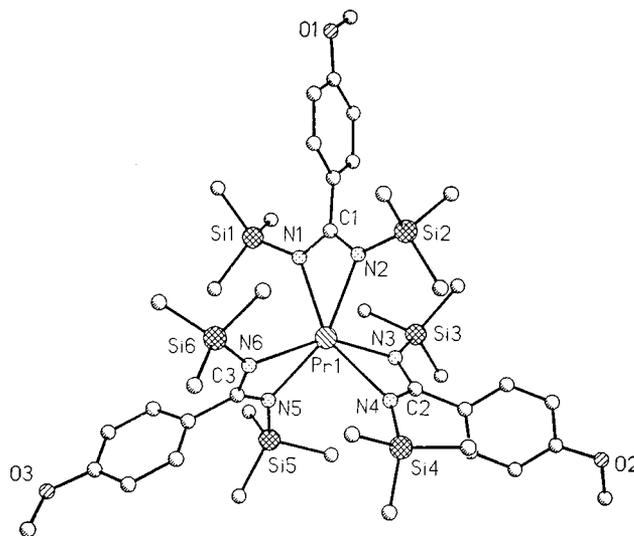


Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{Pr}(\text{BAOMe})_3$ [12].

Tabelle 1

Vergleich des berechneten und des experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von Nd(BAOMe)₃ (alle Werte in cm⁻¹)

Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie
⁴ I _{9/2}	1Γ ₄ ^b ± 5/2 ^c	0	0
⁴ I _{9/2}	1Γ _{5/6} ± 3/2	111	87 ^d
⁴ I _{9/2}	2Γ ₄ ± 7/2	283	228 ^d
⁴ I _{9/2}	2Γ _{5/6} ± 9/2	492	533 ^d
⁴ I _{9/2}	3Γ ₄ ± 1/2	708	
⁴ I _{11/2}	4Γ ₄ ± 1/2	2006	
⁴ I _{11/2}	3Γ _{5/6} ± 3/2	2026	
⁴ I _{11/2}	5Γ ₄ ± 5/2	2089	
⁴ I _{11/2}	6Γ ₄ ± 7/2	2369	
⁴ I _{11/2}	7Γ ₄ ± 11/2	2393	
⁴ I _{11/2}	4Γ _{5/6} ± 9/2	2398	
⁴ I _{13/2}	8Γ ₄ ± 7/2	3941	
⁴ I _{13/2}	5Γ _{5/6} ± 3/2	3985	
⁴ I _{13/2}	9Γ ₄ ± 5/2	3990	
⁴ I _{13/2}	10Γ ₄ ± 1/2	4345	
⁴ I _{13/2}	11Γ ₄ ± 13/2	4358	
⁴ I _{13/2}	6Γ _{5/6} ± 9/2	4358	
⁴ I _{13/2}	12Γ ₄ ± 11/2	4426	
⁴ I _{15/2}	13Γ ₄ ± 7/2	5829	
⁴ I _{15/2}	7Γ _{5/6} ± 9/2	5893	
⁴ I _{15/2}	14Γ ₄ ± 5/2	5966	
⁴ I _{15/2}	8Γ _{5/6} ± 15/2	6335	
⁴ I _{15/2}	9Γ _{5/6} ± 3/2	6469	
⁴ I _{15/2}	15Γ ₄ ± 11/2	6490	
⁴ I _{15/2}	16Γ ₄ ± 1/2	6559	
⁴ I _{15/2}	17Γ ₄ ± 13/2	6710	
⁴ F _{3/2}	10Γ _{5/6} ± 3/2	11305	11309
⁴ F _{3/2}	18Γ ₄ ± 1/2	11524	11576
⁴ F _{3/2}	19Γ ₄ ± 5/2	12301	12316
⁴ F _{3/2}	11Γ _{5/6} ± 3/2	12438	12469
⁴ F _{3/2}	20Γ ₄ ± 1/2	12481	12469
² H _{29/2}	21Γ ₄ ± 7/2	12572	12592
² H _{29/2}	12Γ _{5/6} ± 9/2	12618	12592
² H _{29/2}	22Γ ₄ ± 1/2	12692	12698
² H _{29/2}	13Γ _{5/6} ± 3/2	12841	12835
² H _{29/2}	23Γ ₄ ± 5/2	12856	12835
⁴ F _{7/2}	24Γ ₄ ± 7/2	13280	13259
⁴ F _{7/2}	14Γ _{5/6} ± 3/2	13477	
⁴ F _{7/2}	25Γ ₄ ± 5/2	13494	
⁴ S _{3/2}	15Γ _{5/6} ± 3/2	13523	13523
⁴ S _{3/2}	26Γ ₄ ± 1/2	13550	13559
⁴ F _{7/2}	27Γ ₄ ± 1/2	13707	
⁴ F _{9/2}	16Γ _{5/6} ± 9/2	14605	14609
⁴ F _{9/2}	28Γ ₄ ± 7/2	14614	14609
⁴ F _{9/2}	29Γ ₄ ± 5/2	14766	14771
⁴ F _{9/2}	17Γ _{5/6} ± 3/2	14907	14903
⁴ F _{9/2}	30Γ ₄ ± 1/2	14988	14993
² H _{211/2}	31Γ ₄ ± 11/2	15920	15838
² H _{211/2}	32Γ ₄ ± 5/2	15978	15901
² H _{211/2}	33Γ ₄ ± 7/2	16003	16036
² H _{211/2}	18Γ _{5/6} ± 3/2	16012	16036
² H _{211/2}	19Γ _{5/6} ± 9/2	16060	16088
² H _{211/2}	34Γ ₄ ± 1/2	16068	16150
⁴ G _{5/2}	35Γ ₄ ± 5/2	16777	16781
⁴ G _{5/2}	36Γ ₄ ± 1/2	16984	16945
⁴ G _{5/2}	20Γ _{5/6} ± 3/2	17098	17073
² G _{17/2}	37Γ ₄ ± 5/2	17265	17235
² G _{17/2}	38Γ ₄ ± 7/2	17293	17337
² G _{17/2}	21Γ _{5/6} ± 3/2	17421	17397
² G _{17/2}	39Γ ₄ ± 1/2	17471	17461
⁴ G _{7/2}	40Γ ₄ ± 7/2	18724	18716

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie
⁴ G _{7/2}	41Γ ₄ ± 5/2	18808	18825
⁴ G _{7/2}	22Γ _{5/6} ± 3/2	18935	18896
⁴ G _{7/2}	42Γ ₄ ± 1/2	19009	18972
² K _{13/2}	43Γ ₄ ± 1/2	19084	19131
² K _{13/2}	23Γ _{5/6} ± 3/2	19236	19246
⁴ G _{9/2}	24Γ _{5/6} ± 3/2	19411	19380
⁴ G _{9/2}	44Γ ₄ ± 5/2	19421	19406
⁴ G _{9/2}	25Γ _{5/6} ± 9/2	19443	
⁴ G _{9/2}	45Γ ₄ ± 7/2	19465	
⁴ G _{9/2}	46Γ ₄ ± 1/2	19506	19493
² K _{13/2}	47Γ ₄ ± 5/2	19546	19600
² K _{13/2}	48Γ ₄ ± 7/2	19698	19743
² K _{13/2}	26Γ _{5/6} ± 9/2	19865	
² K _{13/2}	49Γ ₄ ± 11/2	19888	19912
² K _{13/2}	50Γ ₄ ± 13/2	20312	20266
² G _{19/2}	27Γ _{5/6} ± 9/2	20700	20738
² G _{19/2}	51Γ ₄ ± 1/2	20784	20816
² G _{19/2}	52Γ ₄ ± 5/2	20891	20864
² G _{19/2}	28Γ _{5/6} ± 3/2	20894	20894
² D _{13/2}	53Γ ₄ ± 1/2	20940	20942
² D _{13/2}	29Γ _{5/6} ± 3/2	20993	20978
² G _{19/2}	54Γ ₄ ± 7/2	21044	21088
⁴ G _{11/2}	55Γ ₄ ± 1/2	21173	21177
⁴ G _{11/2}	30Γ _{5/6} ± 3/2	21252	21227
⁴ G _{11/2}	56Γ ₄ ± 7/2	21313	21286
² K _{15/2}	57Γ ₄ ± 5/2	21347	
² K _{15/2}	31Γ _{5/6} ± 3/2	21430	21441
² K _{15/2}	58Γ ₄ ± 1/2	21542	21524
⁴ G _{11/2}	59Γ ₄ ± 11/2	21614	21589
² K _{15/2}	60Γ ₄ ± 7/2	21682	
⁴ G _{11/2}	32Γ _{5/6} ± 9/2	21754	21730
⁴ G _{11/2}	61Γ ₄ ± 5/2	21825	
² K _{15/2}	33Γ _{5/6} ± 9/2	21844	21844
² K _{15/2}	62Γ ₄ ± 11/2	21857	21920
² K _{15/2}	63Γ ₄ ± 13/2	21981	21997
² K _{15/2}	34Γ _{5/6} ± 15/2	22347	22336
² P _{1/2}	64Γ ₄ ± 1/2	23131	23143
² D _{15/2}	65Γ ₄ ± 5/2	23529	23485
² D _{15/2}	35Γ _{5/6} ± 3/2	23856	23861
² D _{15/2}	66Γ ₄ ± 1/2	23973	23992
² P _{3/2}	36Γ _{5/6} ± 3/2	25942	25913
² P _{3/2}	67Γ ₄ ± 1/2	26158	26171
⁴ D _{3/2}	37Γ _{5/6} ± 3/2	27498	27525
⁴ D _{3/2}	68Γ ₄ ± 1/2	27644	27624
⁴ D _{5/2}	69Γ ₄ ± 1/2	27687	27739
⁴ D _{5/2}	70Γ ₄ ± 5/2	28138	28129
⁴ D _{5/2}	38Γ _{5/6} ± 3/2	28145	28129
⁴ D _{1/2}	71Γ ₄ ± 1/2	28431	28417
² I _{11/2}	72Γ ₄ ± 1/2	28518	
² I _{11/2}	39Γ _{5/6} ± 3/2	28581	
² I _{11/2}	73Γ ₄ ± 5/2	28785	
² I _{11/2}	74Γ ₄ ± 7/2	29064	
² I _{11/2}	40Γ _{5/6} ± 9/2	29257	
² I _{11/2}	75Γ ₄ ± 11/2	29359	

^a Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.^b Hier wird die Bethesche Γ-Symbolik für die Doppelgruppe D₃ verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ_i sind (bei festgehaltenem *i*) nach steigender Energie geordnet.^c Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen ± M_j grob charakterisiert.^d Dem 'heißen' Übergang ⁴I_{9/2} → ²P_{1/2} entnommen.

durch Anpassung der offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators zu simulieren. Auf der Basis der so erhaltenen KF-Parameter sowie der Ergebnisse von Modellrechnungen im Rahmen des AOM soll dann ein (partieller) KF-Parametersatz abgeleitet werden, der die KF-Aufspaltungseffekte ausgewählter Absorptionsübergänge von **2** beschreibt. Mit Hilfe dieses KF-Parametersatzes sowie eines geeigneten Parametersatzes des freien Ions soll später versucht werden, die bereits ermittelte Sequenz der KF-Zustände von **2** [8] zu simulieren [11].

2. Experimentelles

Mikrokristallines **1** wurde in Anlehnung an Lit. [12] synthetisiert. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan wurden strahlend blaue Kristalle mit Volumina bis zu 0.5 cm³ erhalten. Absorptionsspektren von weitgehend transparenten Kristallen, KBr-Preßlingen, 2-MeTHF-sowie Methylcyclohexanlösungen waren (bei vergleichbaren Temperaturen) jeweils innerhalb experimenteller Fehlergrenzen identisch, so daß die Addition von MeTHF ausgeschlossen werden kann. Da bei tiefen Temperaturen die Absorptionsspektren der glasartig erstarrten MeTHF-Lösungen am besten aufgelöst waren, beziehen sich die hier gezeigten Ausschnitte des 30 K-Absorptionsspektrums auf MeTHF-Lösungen.

Über Einzelheiten der optischen sowie der magnetochemischen Messungen wurde bereits berichtet [2,13].

3. Symmetriebetrachtungen

Von den homoleptischen Benzamidinatokomplexen der Lanthaniden ist bislang nur Pr(BAOMe)₃ röntgenographisch untersucht worden [12]; Es kristallisiert in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Elementarzelle. Das Pr-Zentralion ist in erster Koordinationssphäre von drei heteroallylischen N–C–N-Gruppen umgeben [12] (vgl. Abb. 2). Die Ebenen, die durch die drei N–C–N-Gruppen definiert werden, schließen Winkel von 33°, 31° und 38° mit der Ebene ein, die durch die C-Atome der Heteroallylgruppen aufgespannt wird. Das Pr-Zentralion ist nicht exakt in dieser Ebene lokalisiert, sondern 12 pm außerhalb. Gemäß dieser groben Beschreibung der Molekülstruktur liegt bei Pr(BAOMe)₃ und damit mutmaßlich auch bei **1** ein schwach verzerrtes KF der Symmetrie D₃ vor.

Die Russell–Saunders Multipletts ^{2S+1}L_J (*J* = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2,...) ungeradzahligter f^{*n*}-Systeme zerfallen in einem KF von D₃-Symmetrie in *J* + 1/2 KF-Zustände der Symmetrien Γ₄ und Γ_{5/6} [14]. Bei Vorliegen von

gelöstem oder gepulvertem Material sind sämtliche denkbaren KF-Übergänge zwischen Γ₄- und Γ_{5/6}-Zuständen symmetrieerlaubt [15]. Um die energetisch erfaßten, jedoch experimentell nicht identifizierbaren KF-Zustände von Γ₄- und Γ_{5/6}-Symmetrie dennoch zu separieren, wurden die (nur unscharf definierten) KF-Parameter von Pr(BAOMe)₃ [16] zusammen mit den Parametern des freien Ions von LaCl₃:Nd³⁺ [17] in die Energiematrix des f³-Ions eingesetzt und diese diagonalisiert. Die resultierenden Eigenwerte und Wellenfunktionen gestatten üblicherweise die zweifelsfreie Identifizierung der nur energetisch erfaßten KF-Zustände. Über die Zusammensetzung des Hamilton-Operators des KF für D₃-Symmetrie [H_{KF}(D₃)] wird in Abschnitt 4.2 berichtet.

4. Ergebnisse

4.1. Ableitung des KF-Aufspaltungsmusters von **1**

Die Energien von drei der vier angeregten KF-Folgezustände des Grundmultipletts ⁴I_{9/2} lassen sich dem ‘heißen’ Übergang ⁴I_{9/2} → ²P_{1/2} entnehmen (87, 228, 533 cm⁻¹). Bestätigt werden diese KF-Energien durch die nähere Interpretation der ‘heißen’ Übergänge ⁴I_{9/2} → ⁴F_{3/2} sowie ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2}. Die Zuordnung der KF-Zustände erfolgte gemäß den Ergebnissen der ‘Identifizierungsrechnung’ (vgl. Tabelle 1). Diese Berechnung sagt einen KF-Grundzustand von Γ₄-Symmetrie voraus, der im wesentlichen durch die Wellenfunktion M_J = ± 5/2 beschrieben wird. Vernachlässigt man versuchsweise die Mischung der Wellenfunktionen mit M_J = ± 5/2, ± 1/2 und ± 7/2 (über die KF-Parameter B₃⁴, B₃⁶ und B₆⁰), dann ist mit dem KF-Grundzustand ein μ_{eff}²-Wert von 3.31 BM² verbunden [18]. Die Extrapolation der μ_{eff}²-gegen-T-Kurve von **1** für *T* = 0 führt zu ca. 3.0 BM² (vgl. Abb. 5), was mit dem berechneten idealisierten Wert gut übereinstimmt.

Die Energien der KF-Folgezustände höherer Multipletts konnten im Bereich 10000–28000 cm⁻¹ ohne größere Schwierigkeiten erfaßt und durch die oben geschilderte ‘Identifizierungsanalyse’ weitgehend zweifelsfrei zugeordnet werden (vgl. Abb. 3 und 4).

4.2. Simulation des KF-Aufspaltungsmusters

Die offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators H = H_{FI} + H_{KF}(D₃) wurden dem experimentell ermittelten KF-Aufspaltungsmuster von **1** angepaßt (vgl. Tabelle 1). H_{FI} berücksichtigt dabei die Wechselwirkungen innerhalb des freien Ions und H_{KF}(D₃) den Einfluß eines KF von D₃-Symmetrie. H_{FI} ist in Lit. [5] näher spezifiziert, und H_{KF}(D₃) hat das folgende Aussehen:

Tabelle 2

Der für $\text{Nd}(\text{BAOMe})_3$ repräsentative Parametersatz (alle Werte in cm^{-1})

Parameter	
F^2	70514
F^4	51937
F^6	34983
ζ_{4f}	879
α	21.16
β	-650 ^a
γ	1586
T^2	377
T^3	40
T^4	63
T^6	-292
T^7	358
T^8	354
M^0	1.97
M^2	1.1
M^4	0.75
P^2	255
P^4	191
P^6	127
B_0^2	-1445
B_0^4	-771
B_0^6	+1591
B_3^4	-2061
B_3^6	+705
B_6^6	+104
$N_{\nu}/\sqrt{4\pi}$	1304

^a Eingeklammerte Werte wurden während der Anpassungsprozeduren auf den Werten von $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ [17] konstant gehalten.

$$H_{\text{KF}}(\text{D}_3) =$$

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

Die B_q^k stehen dabei für die anzupassenden KF-Parameter und die $C_q^{(k)}$ für die Tensoroperatoren [19]. Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden die H_{FT} -Parameter β , γ , T^i , M^k , und P^k auf die

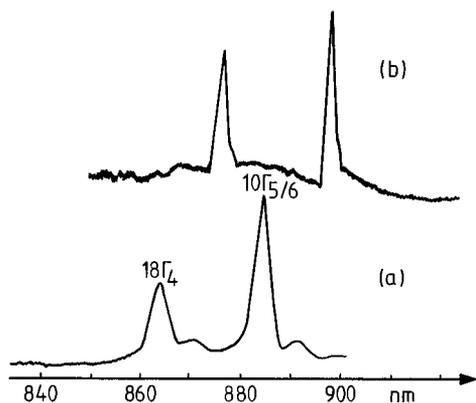


Abb. 3. Vergleich der Absorptionsspektren von **1** und **2** im Bereich des Überganges $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$: (a) Lösungsspektrum von **1** (ca. 30 K); (b) Pillenspektrum von **2** (ca. 5 K).

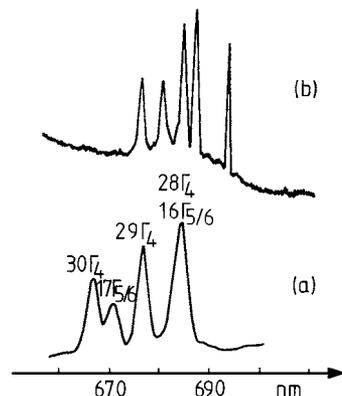


Abb. 4. Vergleich der Absorptionsspektren von **1** und **2** im Bereich des Überganges $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$: (a) Lösungsspektrum von **1** (ca. 30 K); (b) Pillenspektrum von **2** (ca. 5 K).

entsprechenden Werte von $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ festgelegt [17]; die restlichen Parameter wurden variiert. Bei 77 Anpassungen wurde ein r.m.s.-Wert von 33 cm^{-1} erzielt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 2 angegeben.

4.3. Simulation der magnetochemischen Befunde

Auf der Grundlage der Van-Vleck-Beziehung wurde die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 berechnet. Bei Verwendung der berechneten Wellenfunktionen der Anpassung und der experimentellen KF-Energien der Grundmannigfaltigkeit $^4I_{9/2}$ wurde gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten erzielt (vgl. Abb. 5).

5. Diskussion

Die KF-Aufspaltungsmuster diverser Molekülkomplexe des Nd^{III} konnten wir mit r.m.s.-Werten zwischen

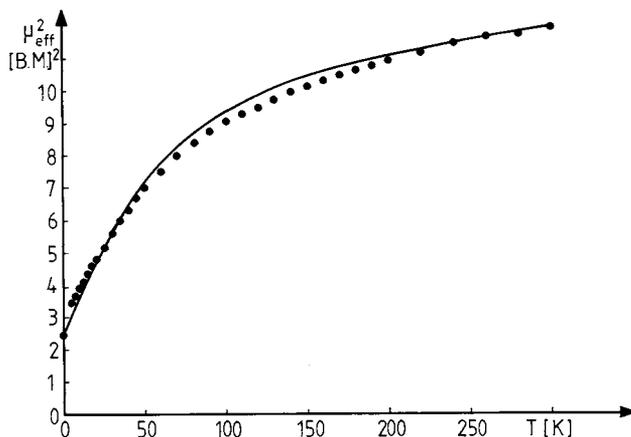


Abb. 5. Vergleich der Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 : ... gemessene Werte; — berechnete Werte.

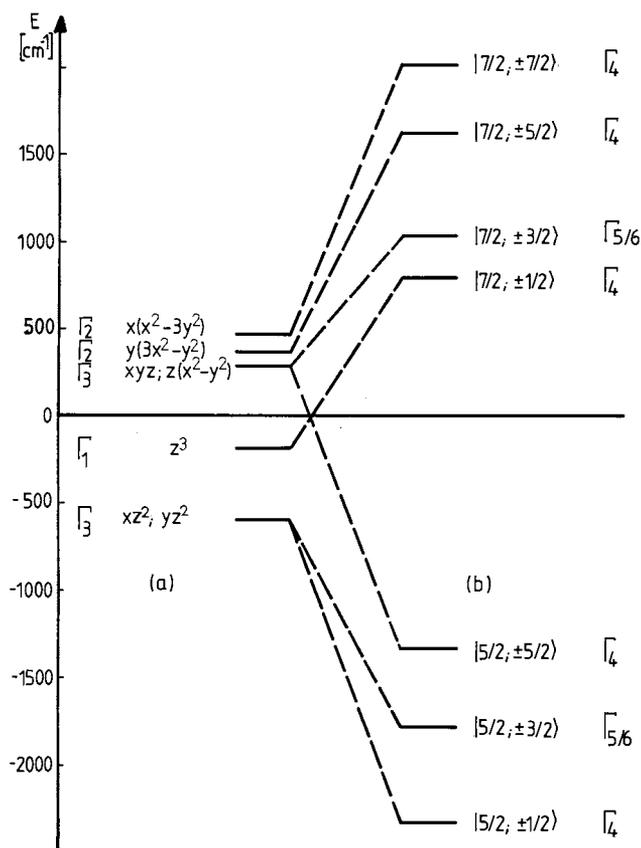


Abb. 6. Experimentorientierte MO-Schemata von **1** im f-Bereich: (a) nichtrelativistisch; (b) relativistisch.

20 und 35 cm^{-1} anpassen. Der hier erzielte vergleichsweise große r.m.s.-Wert von 33 cm^{-1} läßt sich bevorzugt durch die merkliche Abweichung von der idealisierten D_3 -Symmetrie des KF erklären.

Der Parameter $N_{\nu}/\sqrt{4\pi} = \sum_{(k,q)} \sqrt{(B_q^k)^2/(2k+1)}$ wird als ein Maß für die Ligandenfeldstärke betrachtet [20]. Die Einsetzung der hier gefundenen Parameter führt zu $N_{\nu}/\sqrt{4\pi} = 1304 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist größer als der von $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}$ (1117 cm^{-1}) [21], aber kleiner als der von $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (1352 cm^{-1}) [22]. Dies läßt sich durch die kleineren Ln–N-Abstände der Silylamidokomplexe erklären (durchschnittlich 248.7 pm bei $\text{Pr}(\text{BAOMe})_3$ [12]; $231(4) \text{ pm}$ bei $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [23]).

Da der Slater-Parameter $F^2(\text{FI})$ des gasförmigen freien Nd^{3+} -Ions nicht bekannt ist, kann der nephelauxetische Parameter β (ein Maß für die Kovalenz) von Nd^{III} -Komplexen nicht durch Bildung des Quotienten $\beta = F^2(\text{Komplex})/F^2(\text{FI})$ bestimmt werden. Deshalb werden bei Nd^{III} -Verbindungen die Energiedifferenzen zwischen dem Multiplett ${}^2P_{1/2}$ und dem energetischen Schwerpunkt der KF-Folgezustände der Grundmannigfaltigkeit ${}^4I_{9/2}$ gebildet und die gefundenen Werte in einer empirischen Reihe angeordnet. Die

bei **1** ermittelte Energiedifferenz von 22837 cm^{-1} (es wurde dabei der Raumtemperaturwert von $64\Gamma_4$ (${}^2P_{1/2}$) und die experimentell ermittelten KF-Energien von $1\Gamma_{5/6}$ (${}^4I_{9/2}$), $2\Gamma_4$ (${}^4I_{9/2}$) und $2\Gamma_{5/6}$ (${}^4I_{9/2}$) verwendet; im Falle von $3\Gamma_4$ (${}^4I_{9/2}$) wurde dagegen vom entsprechenden berechneten Wert Gebrauch gemacht) ist deutlich größer als die niedrigsten bisher gefundenen Werte: $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (22555 cm^{-1} [22]), $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_3$ (22595 cm^{-1} [1]), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ (22634 cm^{-1} [24]), $\text{Nd}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}'_2-2,6)_3$ (22680 cm^{-1} [25]) oder $\text{Cp}_3\text{NdCNC}_6\text{H}_{11}$ (22715 cm^{-1} [26]), so daß bei **1** eine geringere Kovalenz als bei diesen Verbindungen vorliegen sollte.

Die Einsetzung der KF-Parameter von **1** in die Energiematrix des spinfreien f^1 -Systems (das einem KF der Symmetrie D_3 ausgesetzt ist) und ihre Diagonalisierung führt zu dem experimentorientierten nichtrelativistischen Molekülorbital(MO)-Schema der f-Orbitale [27,28]. Verwendet man dagegen die Energiematrix des spinbehafteten f^1 -Systems und setzt zusätzlich ζ_{4f} von **1** ein, dann entsprechen die Eigenwerte dem relativistischen MO-Schema im f-Bereich. Als Meßlatte für eventuelle spätere nichtrelativistische oder relativistische Modellrechnungen werden die entsprechenden MO-Schemata in Abb. 6 veranschaulicht.

6. Schlussfolgerungen bezüglich der KF-Parameter B_0^2 und B_0^4 von **2**

Insbesondere die beobachteten KF-Aufspaltungen energetisch isolierter Multipletts mit den Gesamtdrehimpulsquantenzahlen $J=3/2$ und $5/2$ geben wertvolle Hinweise auf KF-Parameter ungeradzahligere f^n -Systeme. Bei Vorliegen von trigonal-bipyramidaler (D_{3h}) Symmetrie des effektiven KF werden die gefundenen Aufspaltungen dieser Multipletts im Rahmen eines Störansatzes 1. Ordnung durch die KF-Parameter B_0^2 bzw. B_0^2 und B_0^4 beschrieben [19].

Beim f^3 -System **2** sind diverse Absorptionsübergänge zu angeregten Mannigfaltigkeiten mit $J=3/2$ oder $5/2$ durch eine energetisch niedrig gelegene Charge-transfer-Bande verdeckt [8,11], so daß für eine erste Abschätzung der KF-Parameter B_0^2 und B_0^4 nur die Übergänge ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ und ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ verbleiben. Da letzterer jedoch hypersensitiv ist [29], sollte er weniger für eine KF-Analyse geeignet sein. Aufgrund der Mischung der Mannigfaltigkeiten mit $J=9/2$ (über die interelektronische Wechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung) wird das Multiplett ${}^4F_{9/2}$ zufällig durch die KF-Parameter B_0^6 und B_0^6 kaum beeinflusst [30], so daß bei **2** die beobachtete KF-Aufspaltung von ${}^4F_{9/2}$ im wesentlichen durch B_0^2 und B_0^4 verursacht wird.

In Abb. 3 werden die 'kalten' Übergänge ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ von **1** und **2** verglichen. Die KF-Aufspaltung des Multipletts ${}^4F_{3/2}$ beträgt 267 cm^{-1} bei **1** und 273 cm^{-1} bei **2**.

Da im Falle von **1** $B_0^2 = 1445 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, sollte für **2** ein B_0^2 -Wert von ca. $|1477| \text{ cm}^{-1}$ repräsentativ sein. Auf alleiniger absorptionspektroskopischer Grundlage kann nicht festgestellt werden, ob B_0^2 positiv oder (wie bei **1**) negativ ist. Um dennoch eine Entscheidung zugunsten eines der beiden Vorzeichen herbeizuführen, haben wir Berechnungen im Rahmen des AOM [9,10] durchgeführt (diese einfache Näherung hat sich kürzlich im Falle von $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ als erfolgreich erwiesen [31]). Es wurde dabei strenge D_3 -Symmetrie des effektiven KF angenommen und der Diederwinkel zwischen den Ebenen der NCN-Gruppen und der Äquatorebene einheitlich auf 34° festgelegt. Für überwiegende σ -Wechselwirkung zwischen N-Atomen und f-Orbitalen ergab sich—wie auch auf experimenteller Grundlage—ein negatives B_0^2 . Anschließend wurden die heteroallylischen NCN-Gruppierungen (ähnlich wie die Allylliganden bei **2**) in die Äquatorebene gelegt und B_0^2 erneut abgeschätzt. Nimmt man vereinfachend an, daß die AOM-Parameter bei dieser Drehung konstant bleiben, dann ergibt sich nun ein noch negativerer Wert für B_0^2 . Kürzlich haben wir anhand der Verbindungsreihen Cp_3Ln , $\text{Cp}_3\text{Ln}\cdot\text{NCCH}_3$ und $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ sowie $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $(\text{THF})_3\text{Li}(\mu\text{-Cl})\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$ die Wirkung axialer Liganden auf die KF-Parameter B_q^k im Rahmen des AOM abgeschätzt [28,31]: Zusätzliche axiale Liganden verursachen demnach positivere Werte von B_0^2 . Die experimentell gefundene vergleichbare KF-Aufspaltung des Multipletts $^4F_{3/2}$ bei **1** und **2** ist gemäß den oben erwähnten Modellrechnungen offenbar darauf zurückzuführen, daß—im Falle von B_0^2 —die Drehung der Liganden in die Äquatorebene und die Ersetzung des Benzamidinato- durch die Allylliganden Effekte bewirken, die durch die Einführung der beiden axialen Liganden nahezu kompensiert werden. B_0^2 von **2** ist demnach (wie das von **1**) negativ.

Im Rahmen der Näherung eines KF-Ansatzes 1. Ordnung (hier wird lediglich die Wirkung des KF auf ein einzelnes isoliertes Multiplett betrachtet und die Wechselwirkung mit weiteren Multipletts vernachlässigt) ist die Totalaufspaltung von $^4F_{9/2}$ unabhängig von B_0^4 [30]. Aus diesem Grund wurde auf die Energieseparation des energetisch höchsten und des zweitniedrigsten KF-Zustandes ausgewichen ($\Delta E = 232 \text{ cm}^{-1}$ [8]). Gemäß dem KF-Ansatz 1. Ordnung und unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren aufgrund des Intermediate-coupling-Schemas [30] gilt: $\Delta E = -0.11567B_0^2 - 0.089789B_0^4 = 232 \text{ cm}^{-1}$. Legt man B_0^2 auf -1477 cm^{-1} fest, dann resultiert $B_0^4 = -681 \text{ cm}^{-1}$.

Im gegenwärtigen Stadium sind realistisch erscheinende Schätzwerte von B_0^2 und B_0^4 bekannt. Die Werte der beiden restlichen KF-Parameter B_0^6 und B_0^8 sowie der Parameter des freien Ions sollten durch eine

nähere KF-Analyse des Absorptionsspektrums von **2** unter Berücksichtigung der gesamten f^3 -Konfiguration zu ermitteln sein [11].

Acknowledgements

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr R. Taube und Herrn Dr S. Maiwald für die Überlassung von $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ und **2**. Außerdem danken H.-D. Amberger und F.T. Edelmann der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. This work was supported in part by the Director, Office of Energy Research, Office of basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US Department of Energy under contract no. DE-ACO3-765F00098.

References

- [1] S. Jank, Dissertation, Hamburg, 1998.
- [2] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, F.T. Edelmann, *Mol. Phys.* 88 (1996) 1439.
- [3] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Alloys Compounds* 250 (1997) 387.
- [4] B. Unrecht, H.-D. Amberger, Rare Earths '98, Freemantle, WA, Australia, 25–30 October, 1998.
- [5] W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak, J.B. Mann, in: S.P. Sinha (Ed.), *Systematics and Properties of the Lanthanides*, Reidel, Dordrecht, 1982, p. 389.
- [6] R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* 445 (1993) 85, und dort angegebene Literaturzitate.
- [7] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* 513 (1996) 49.
- [8] B. Unrecht, Diplomarbeit, Hamburg, 1998.
- [9] C.K. Jørgensen, R. Pappalardo, H.H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1422.
- [10] C.E. Schäffer, C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 9 (1965) 401.
- [11] H. Reddmann, B. Unrecht, H.-D. Amberger, S. Maiwald, R. Taube, in Vorbereitung.
- [12] M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F.T. Edelmann, H.-D. Amberger, *Chem. Ber.* 125 (1992) 2171.
- [13] K. Rajnak, E. Gamp, R. Shinomoto, N.M. Edelstein, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5943.
- [14] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz, *Properties of the Thirty-Two Point Groups*, MIT Press, Cambridge, MA, 1963.
- [15] J.L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, NBS Monograph 19, Washington DC, 1961.
- [16] C. Hagen, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, U. Pegelow, G.V. Shalimoff, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 462 (1993) 69.
- [17] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 , ANL-Report, unveröffentlicht.
- [18] B. Unrecht, S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, *J. Alloys Compounds* 250 (1997) 383.
- [19] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York, 1965, p. 164.

- [20] F. Auzel, O.L. Malta, *J. Phys. (Paris)* 44 (1983) 201.
- [21] H. Schultz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, G. Shalimoff, N.M. Edelstein, Rare Earths '92, Kyoto, Japan, 1–5 June, 1992, Poster PIK-14.
- [22] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, N.M. Edelstein, *Mol. Phys.* 90 (1997) 1013.
- [23] T. Fjeldberg, R.A. Andersen, *J. Mol. Struct.* 129 (1985) 93.
- [24] N. Chang, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 4044.
- [25] B. Unrecht, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [26] H.-D. Amberger, H. Schultze, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta* 42A (1986) 657.
- [27] N.M. Edelstein, in: T.J. Marks, R.D. Fischer (Eds.), *Organometallics of the f-Elements*, Reidel, Dordrecht, 1979, p. 58.
- [28] S. Jank, H.-D. Amberger, *Acta Phys. Pol.* 90 (1996) 21.
- [29] C.K. Jørgensen, B.R. Judd, *Mol. Phys.* 8 (1964) 281.
- [30] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1968.
- [31] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Spectrochim. Acta*, im Druck.