

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente[☆]

LI. Synthese, Kristall-, Molekül- und Elektronenstruktur von $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$

Hartmut Schulz^a, Hauke Reddmann^a, Hanns-Dieter Amberger^{a,*},
Basil Kanellakopulos^b, Christos Apostolidis^c, Jean Rebizant^c, Norman M. Edelstein^d

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

^b Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany

^c European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Postfach 2340, D-76125 Karlsruhe, Germany

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

Eingegangen am 19. Juni 2000; akzeptiert am 15. September 2000

Herrn Prof. Dr. R.D. Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet.

Abstract

$\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ (**1**) crystallizes in the orthorhombic space group *Pbcn* with $a = 13.961(2)$ Å, $b = 8.484(2)$ Å, $c = 14.840(2)$ Å, $Z = 4$, $R = 0.0359$, $R_w = 0.0408$ for 1191 data and $I > 3\sigma(I)$. Like in the case of the La, Ce and Pr derivatives the Nd^{3+} central ion of compound **1** is pseudo trigonal bipyramidally coordinated by three η^5 -bonded Cp rings in the equatorial plane (Nd–ring centre distances 2.561 Å, 2.554 Å) and two acetonitrile groups in the axial positions (Nd–N = 2.764(5) Å). The absorption spectra of extremely sensitive **1** (pellets), the much more stable optically diluted $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ (**2**) (Single crystals), $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$ (**3**) (Single crystals) and $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$ (**4**) (pellets) were recorded at room and low temperatures. From the spectra obtained, truncated crystal field splitting patterns of complexes **2** and **4** were derived, and simulated by fitting the parameters of an empirical Hamiltonian. For 56 and 55 assignments, respectively, reduced r.m.s. deviations of 32.3 cm^{-1} and 20.9 cm^{-1} are achieved for **2** and **4**. From the parameters used the experimentally based non-relativistic and relativistic molecular orbital schemes in the f range are set up for **2** and **4**. On the basis of the calculated wavefunctions and eigenvalues obtained from the fits, the spectroscopic splitting factors (extracted from the EPR spectrum) of **2** and the temperature dependence of μ_{eff}^2 of **1** and **4** can be explained. The existence of $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2\text{:Tb}^{3+}$ (**5**) is proved by the luminescence spectrum of this complex. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Neodymium; Cyclopentadienyl ligands; Crystal and molecular structures; Physical properties; Crystal field analysis; Molecular orbital schemes

Zusammenfassung

$\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ (**1**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit $a = 13.961(2)$ Å, $b = 8.484(2)$ Å, $c = 14.840(2)$ Å, $Z = 4$, $R = 0.0359$, $R_w = 0.0408$ bei 1191 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$. Wie im Falle der entsprechenden La-, Ce- und Pr-Derivate ist das Nd^{3+} -Zentralion bei Verbindung **1** pseudo-trigonal-bipyramidal von drei η^5 -gebundenen Cp-Ringen in der Äquatorebene (Nd–Ringschwerpunktstände 2.561 Å, 2.554 Å) und zwei axialen Acetonitrilgruppen (Nd–N = 2.764(5) Å) koordiniert. Die Absorptionsspektren des extrem empfindlichen **1** (Preßlinge), des erheblich stabileren optisch verdünnten

[☆] L. Mitteilung siehe [1]

* Corresponding author. Tel.: +49-40-42838 3524; fax: +49-40-42838 2893.

E-mail address: fc3a501@uni-hamburg.de (H.-D. Amberger).

$\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ (**2**) (größere Einkristalle), von $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$ -Einkristallen (**3**) sowie von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$ -Preßlingen (**4**) wurden bei Raumtemperatur und im Tieftemperaturbereich aufgenommen. Auf der Grundlage der erhaltenen Spektren wurden partielle Kristallfeld-Aufspaltungsmuster der Komplexe **2** und **4** abgeleitet und durch Anpassung der offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators simuliert. Bei 56 und 55 Zuordnungen konnten reduzierte r.m.s.-Abweichungen von 32.3 cm^{-1} bzw. 20.9 cm^{-1} für **2** und **4** erzielt werden. Die verwendeten Parameter gestatten die Aufstellung der experimentorientierten nicht-relativistischen und relativistischen Molekülorbitalschemata von **2** und **4** im f-Bereich. Auf der Grundlage der berechneten Wellenfunktionen und Eigenwerte der Anpassungen können die (dem EPR-Spektrum entnommenen) spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren von **2** und die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 von **1** und **4** erklärt werden. Die Existenz von $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2\cdot\text{Tb}^{3+}$ (**5**) wird durch das Lumineszenzspektrum dieses Komplexes bewiesen. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Einführung

Die Anwendung der ‘solid angle sum’-Regel auf Bis(acetonitril)-Addukte der Grundkörper Cp_3Ln ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$) ergab, daß nur $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$ (**3**) stabil, die mit $\text{Ln} = \text{Ce}–\text{Eu}$ metastabil und die mit $\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Lu}$ überhaupt nicht mehr existent sein sollten [2,3]. Diese Vorhersage entspricht weitgehend unseren Beobachtungen: Einkristalle von **3** können z.B. jahrelang unter trockener He-Atmosphäre aufbewahrt werden, ohne daß die Kristallflächen ihren Glanz verlieren. Unter den gleichen Bedingungen werden die Kristallflächen der entsprechenden Pr-Verbindung innerhalb von Wochen, die des Nd-Komplexes innerhalb von Tagen trübe [4,5]; diverse Versuche, $\text{Cp}_3\text{Tb}(\text{NCCH}_3)_2$ zu synthetisieren, führten lediglich zu $\text{Cp}_3\text{Tb}\cdot\text{NCCH}_3$ [6].

Durch Abkühlung eines frisch präparierten (in einer Ampulle unter He-Atmosphäre eingeschmolzenen) $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ (**1**)-Einkristalls auf ca. 90 K konnten wir den oben geschilderten Zersetzungsprozeß verzögern und **1** zumindestens absorptionsspektroskopisch charakterisieren [5]. Auf der Grundlage dieses Absorptionsspektrums konnte ein noch sehr unvollständiges Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster abgeleitet und durch Anpassung der offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators simuliert werden [5]. Da die Molekülstruktur von **1** damals nicht bekannt war, gingen wir im Rahmen der KF-Analyse ad hoc davon aus, daß bei **1**-ähnlich wie bei den entsprechenden La-, Ce- und Pr-Verbindungen [2]–ein effektives KF der Pseudosymmetrie D_{3h} vorliegt.

Es ist deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit

- die frühere ad hoc-Annahme eines effektiven KF's der Symmetrie D_{3h} durch eine abgeschlossene Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** zu verifizieren,
- durch Aufnahme von Absorptionsspektren eines KBr-Preßlings von **1** sowie eines $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ -Einkristalls (**2**) bei variabler Temperatur das bislang noch sehr unvollständige KF-Aufspaltungsmuster von **1** zu erweitern und durch dessen Simulation zu einem verlässlicheren Parametersatz zu gelangen, auf dessen Grundlage

realistische experimentorientierte Molekülorbital(MO)-Schemata im f-Bereich aufgestellt werden können,

- zusätzlich auch das KF-Aufspaltungsmuster von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$ (**4**) abzuleiten und zu parametrisieren, um die vorhergesagten Trends der KF-Parameter [4] beim Gang von der trigonal-ebenen basenfreien Verbindung $(^i\text{Bu}-\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{Nd}$ über das trigonal-pyramidale Monoaddukt **4** zum trigonal-bipyramidalen Bis(acetonitril)-Addukt **1** zu verifizieren,
- durch Dotierung einer Matrix von **3** mit Ln^{3+} -Ionen höherer Ordnungszahl die gegenwärtig erreichte Grenze $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$ [7] zu f'-Systemen mit $n > 5$ auszudehnen und die Existenz dieser Verbindungen spektroskopisch zu belegen.

2. Experimentelles

Die Präparation von $\text{Cp}_3\text{Ln}\cdot\text{NCCH}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) erfolgte in Anlehnung an die in Lit. [2] angegebene Syntheseprozedur.

Um $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ zu synthetisieren, wurde in einem Schlenkrohr durch Extraktion mit Pentan erhaltenes kristallines Cp_3Nd mit frisch destilliertem Acetonitril überschichtet, welches vorher durch Kochen am Rückfluß über CaH_2 absolutiert wurde. Die zunächst als Suspension vorliegende Mischung wird langsam erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht. Das geschlossene Schlenkrohr wird in ein mit heißem Wasser gefülltes Dewar-Gefäß gebracht und stehen gelassen. Dabei fallen beim langsamen Abkühlen blau-violette prismenförmige Einkristalle von bis zu 12 mm Länge aus. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und die Kristalle unter Argon mit Pentan, das vorher mit Acetonitril gesättigt wurde, gewaschen. (Ausbeute: 40–45% bezogen auf das verwendete NdCp_3). Durch langsame Entfernung des Acetonitrils aus der Mutterlauge im schwachen Argonstrom konnten weitere Mikrokristalle des 1:2-Adduktes erhalten werden (40–50%), so daß praktisch die gesamte Ausbeute fast quantitativ ist. Beim Lagern unter Inertgas verlieren die Kristalle mit der Zeit Acetonitril, wodurch sie verwittern. Bringt man jedoch in das Schlenkrohr einige Mikroliter absolu-

tiertes Acetonitril, so bleiben die Einkristalle zeitlich unbegrenzt unverändert.

Größere Einkristalle von **3** und **2** (sowie grobkristallines Material von **5**, vide infra) wurden vollkommen analog hergestellt. Die Qualität dieser Kristalle wurde mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops überprüft (bei gekreuzten Polarisatoren und orthoskopischer Einstellung). Nur solche Einkristalle, die 'gerade Auslöschung' zeigten, wurden für weitere physikalische Messungen herangezogen.

Ein für röntgenographische Untersuchungen geeigneter Einkristall der Größe $0.25 \times 0.35 \times 0.40$ mm wurde in eine Lindemann-Kapillare verbracht (die 2 μ l absolutisiertes Acetonitril enthält) und dort versiegelt. Die Aufnahme der Intensitätsdaten erfolgte mit Hilfe eines Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphit-

monochromator (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm). Die Rechnungen zur Strukturaufklärung wurden im Programmsystem SDP-Plus auf einer μ VAX-II-Rechenanlage durchgeführt. Zur Intensitätskontrolle wurden drei Reflexe pro Stunde gemessen und nach jeweils 400 Reflexen die Orientierung überprüft. Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Methode und der Differenz-Fourier-Technik gelöst [8]. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die H-Atome sind in Idealpositionen mit C–H = 0.95 Å berechnet worden. Die Atomformfaktoren wurden Lit. [9] entnommen. Messparameter und kristallographische Daten von **1** sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Für die Absorptionsmessungen im UV-Vis-NIR-Bereich sowie für die lumineszenz- und raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden Einkristalle von **2** (mit der Maximalgröße $9.8 \times 1.5 \times 1.1$ mm) bzw. grobkristallines Material von **5** unter trockener He-Atmosphäre in Ampullen eingeschmolzen. Größere Einkristalle von **1** wurden dagegen (unter He-CH₃CN-Atmosphäre) in geeignete Glasröhrchen verbracht und diese mit vorher angefertigten passenden Glasstopfen verklebt. Die Absorptionsmessungen der Einkristalle erfolgten mit Hilfe eines Absorptionsspektrometers des Typs Cary 17 der Firma Varian und die raman- bzw. lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen unter Verwendung des Spektrometers U 1000 der Firma Jobin Yvon sowie eines Ar⁺-Lasers (Spectra Physics Modell 2016-04S). Als Kryostaten standen ein Transferkryostat Helitran LT-3-110 der Firma Air Products und ein Badkryostat zur Verfügung. Bei Kühlung mit fl. He erreichten die Proben im Transferkryostaten eine Minimaltemperatur von ca. 50 K, und im Badkryostaten (nach längerer Wartezeit) eine von ca. 5 K.

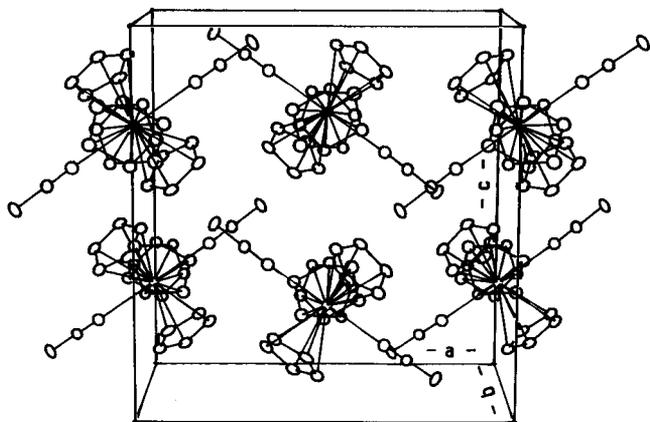
Da es nicht gelang, größere Cp₃Nd-NCCH₃-Einkristalle zu züchten, wurden mikrokristallines **4** (und versuchsweise auch **1**) in Form von KBr-Preßlingen absorptionspektroskopisch untersucht. Wurde die Verreibung von **1** und KBr bei Raumtemperatur durchgeführt, waren die Absorptionsspektren der Preßlinge von **1** und **4** identisch; wurde sie dagegen in einem auf ca. 77 K gekühlten Schlenkrohr vorgenommen, war das Absorptionsspektrum vergleichbar mit denen der Einkristalle von **1** bzw. **2**.

Entsprechende infrarotspektroskopische Untersuchungen von **1** bestätigen diesen Befund: Bei Raumtemperatur angefertigte Teflon-, CsI- und KBr-Preßlinge zeigten, daß **1** während des Pressens Acetonitril verliert, dessen Menge mit der Preßzeit zunimmt, ein Hinweis, daß **1** im Gegensatz zu seinen La-, Ce-, und Pr-Homologen relativ instabil ist. Ein IR-Spektrum von **1** konnte erst erhalten werden, nachdem die Präparation des Preßlings (Verreiben der Mischung im Schlenkrohr) bei der Temperatur des flüssigen Stick-

Tabelle 1
Kristallographische Daten von Cp₃Nd(NCCH₃)₂^a

Summenformel	C ₁₉ H ₂₁ N ₂ Nd
Molmasse (g mol ⁻¹)	421.63
Kristallfarbe und -form	blau-violette Prismen
Kristalldimension (mm)	0.25 × 0.35 × 0.40
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)
Gitterkonstanten (Å)	
<i>a</i>	13.961(2)
<i>b</i>	8.484(2)
<i>c</i>	14.840(2)
Zellvolumen (Å ³)	1757.8(9)
<i>Z</i>	4
Ber. röntgenographische Dichte (g cm ⁻³)	1.593
Linearer Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	29.63 (Mo-K α)
Meßtemperatur (K)	295
2 θ / ω scans	
θ -Bereich (°)	2.0 < θ < 25.0
Quadrant	<i>h</i> = -17/0; <i>k</i> = -10/+10; <i>l</i> = 0/+16
Gemessene Reflexe	3355
Intensitätskontrolle	3 Reflexe, Frequenz: 2 Stunden
Decay-Korrekturen(min/max)	1.0000/1.0189
Absorptionskorrekturen (Ψ -scans) (°)	6 Reflexe, 4.03 < θ < 13.29
Transmissionsfaktor (min/max)	0.8143/0.9992
Restelektronendichte (min/max) (e ⁻ Å ⁻³)	-0.723/+0.656
Verfeinerungen	
Verfeinerung von <i>F</i>	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1544 (<i>R</i> _{int} 1.69%)
Verwendete Reflexe	1191; <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)
Shift-Fehler	0.01
<i>F</i> 000	836

^a Nicht-H-Atome: Nd und C anisotrop, mit Ausnahme des Cp-Ringes (C8···C12). H-Atome: berechnet mit C–H 0.95 Å und B = 5.0 Å². $R = \sum \{|F_o| - |F_c|\} / \sum |F_o| = 0.0359$. $R_w = \{\sum [|F_o| - |F_c|]^2 / \sum |F_o|^2\}^{1/2} = 0.0408$. $GOF = \{\sum_w [|F_o| - |F_c|]^2 / \sum_w |N_o - N_c|^2\}^{1/2} = 2.772$.

Abb. 1. Kristallstruktur von $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$.

stoffs durchgeführt wurde. Für diese Messungen wurden die FT-IR-Geräte Perkin-Elmer 1700X und Nova Cygni 120 verwendet.

Die EPR-Spektren wurden mit Hilfe des Gerätes Varian E 101 aufgenommen. Technische Einzelheiten der Suszeptibilitätsmessungen wurden bereits in Lit. [10] angegeben.

Tabelle 2

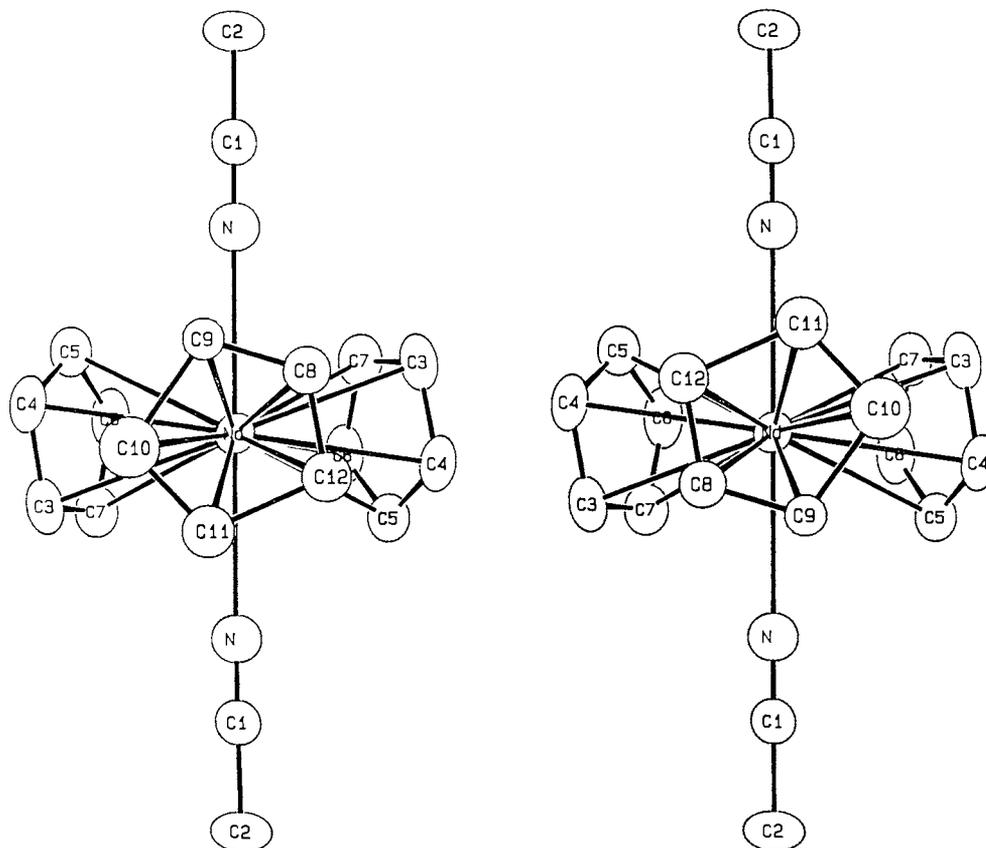
Fraktionelle Atomkoordinaten von **1** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z
Nd	0.5	0.59790(7)	0.25
N	0.3394(5)	0.5924(9)	0.1412(5)
C1	0.2748(6)	0.568(1)	0.0972(6)
C2	0.1925(7)	0.531(1)	0.0404(7)
C3	0.6634(7)	0.669(1)	0.1479(6)
C4	0.5923(7)	0.634(1)	0.0816(6)
C5	0.5248(6)	0.757(1)	0.0825(6)
C6	0.5545(7)	0.866(1)	0.1478(6)
C7	0.6396(7)	0.814(1)	0.1888(6)
C8	0.426(1)	0.296(1)	0.263(1)
C9	0.458(1)	0.299(2)	0.177(1)
C10	0.571(1)	0.299(2)	0.183(1)
C11	0.593(1)	0.297(2)	0.276(1)
C12	0.492(1)	0.295(2)	0.328(1)
ZenA	0.5949	0.7478	0.1297
ZenB	0.5081	0.2972	0.2454

3. Ergebnisse

3.1. Strukturelle Befunde von $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$

Die Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten von **1** ist in der Tabelle 1 angegeben, und die Kristall- sowie

Abb. 2. Molekülstruktur von $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$ mit Veranschaulichung der beiden Alternativpositionen von Ring B.

Molekülstrukturen in den Abb. 1 und 2 veranschaulicht. Die fraktionellen Atomkoordinaten von **1** sind in der Tabelle 2 und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Tabelle 3 angeführt. Betrachtet man die Nd–Zen-Abstände von **1** mit 2.56 Å bzw. 2.55 Å, so ist dieser Wert erwartungsgemäß aufgrund der Lanthanidenkontraktion der kleinste in allen bisher kristallographisch untersuchten $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ -Verbindungen (Ln = La, Pr, Nd). Während der Ab-

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1** (Standardabweichungen in Klammern)^a

Ring A		Ring B	
<i>Abstände (Å)</i>			
Nd–N	2.764(5)		
Nd–C3	2.805(6)	Nd–C8	2.77(1)
Nd–C4	2.828(5)	Nd–C9	2.82(2)
Nd–C5	2.848(5)	Nd–C10	2.90(1)
Nd–C6	2.836(5)	Nd–C11	2.89(1)
Nd–C7	2.823(5)	Nd–C12	2.82(2)
C3–C4	1.429(8)	C8–C9	1.35(2)
C4–C5	1.401(7)	C9–C10	1.59(2)
C5–C6	1.402(8)	C10–C11	1.41(2)
C6–C7	1.406(8)	C11–C12	1.61(2)
C7–C3	1.406(8)	C12–C8	1.35(2)
Nd–ZenA	2.561	Nd–ZenB	2.554
N–C1	1.133(6)		
C1–C2	1.460(7)		
<i>Winkel (°)</i>			
N–Nd–N'	178.1		
N–Nd–ZenA	91.2(2)	N–Nd–ZenB	90.2(2)
N–Nd–ZenA'	89.7(2)		
ZenA–Nd–ZenA'	120.4		
ZenA–Nd–ZenB'	122.5		
Nd–N–C1	170.4(7)	N–C1–C2	178.0(7)
C3–C4–C5	107.9(5)	C8–C9–C10	106(1)
C4–C5–C6	107.2(5)	C9–C10–C11	105(2)
C5–C6–C7	110.1(5)	C10–C11–C12	107(2)
C6–C7–C3	106.6(6)	C11–C12–C8	104(1)
C7–C3–C4	108.3(6)	C12–C8–C9	117(2)

^a Gestrichene Elemente befinden sich bei 1–x, y, 1/2–z.

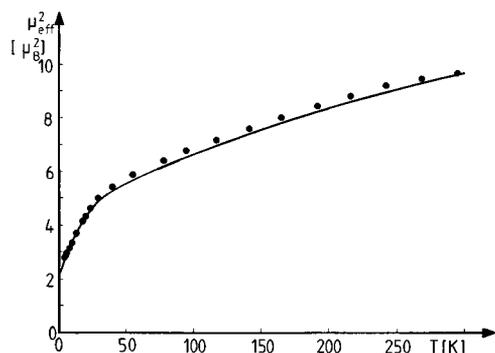


Abb. 3. Vergleich der Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 : ... gemessene Werte von $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$; — berechnete Werte von $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$.

stand Ln–Zen mit zunehmender Kernladungszahl und damit abnehmenden Ionenradius von La^{3+} zu Nd^{3+} monoton abnimmt (La: 2.63, Ce: 2.59, Pr: 2.57 [2]; Nd: 2.55 Å), nimmt der Ln–N-Abstand von La (2.785(8) Å) zu Ce (2.749(6) Å) ab, steigt bei der Pr-Verbindung wieder an (2.752(6) Å) und erreicht bei **1** einen Wert von 2.764(5) Å. Die sterische Hinderung durch die kürzeren Ln–Zen-Abstände hat offenbar einen größeren Ln–N-Abstand zur Folge, der die beobachtete Instabilität von **1** unterstreicht. Die Annahme, daß der größere Nd–N-Abstand die Instabilität von **1** erklärt, wird durch die Beobachtung bekräftigt, daß das 1:2-Addukt Tris(tri-*t*-butylmethoxy)neodym mit Acetonitril, mit einem wesentlich kürzerem Nd–N-Abstand (2.641/2.627 Å), stabil und leicht zu synthetisieren ist [11].

Die Struktur von **4** ist bis jetzt nicht aufgeklärt. Bei dem Übergang von der (mutmaßlichen) ψ -tetraedrischen (1:1-Addukt) zur ψ -trigonal-bipyramidalen (1:2-Addukt) Geometrie dürfte der Ln–N-Abstand größer werden, was sich unter anderem in den Energien der $\nu_{\text{C=N}}$ -Schwingungen von **1** und **4** äußern sollte. Bei **1** tritt diese bei 2266.0 cm^{-1} und die durch Fermi-Resonanz verstärkte Kombinationsschwingung ($\nu_3 + \nu_4$) bei 2299.0 cm^{-1} auf. Bei **4** sind die Signale dieser Schwingungen bei 2268.3 cm^{-1} bzw. 2296.3 cm^{-1} zu verzeichnen. Diese Werte bewegen sich im Rahmen anderer $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ - bzw. $\text{Cp}_3\text{Ln}\cdot\text{NCCH}_3$ -Komplexe (Ln = La, Ce, Pr) [2]. Die Wellenzahldifferenz der $\Delta\nu_{\text{C=N}}$ -Schwingung von **4** und **1** von 2.3 cm^{-1} deutet darauf hin, daß der Nd–N-Abstand bei **4** etwa 0.08 bis 0.10 Å kleiner als bei **1** sein sollte.

Bei den entsprechenden Komplexen des Lanthans mit Propionitril beträgt der La–N-Abstand bei $\text{Cp}_3\text{La}\cdot\text{NCC}_2\text{H}_5$ 2.657(5) Å und im Falle von $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCC}_2\text{H}_5)_2$ 2.759(9) Å [12]. Die $\nu_{\text{C=N}}$ -Schwingung ist hier beim 1:1-Addukt bei 2264.1 cm^{-1} und beim 1:2-Komplex bei 2261.9 cm^{-1} zu verzeichnen [13].

3.2. Magnetochemische Befunde

Von 52.54 mg des gepulverten Komplexes **1** wurde die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 zwischen 4.2 K und 295.6 K bestimmt.

Die Extrapolation der quasi-linearen μ_{eff}^2 -gegen- T -Kurve im Bereich $4.2 \text{ K} \leq T \leq 22 \text{ K}$ führt für $T = 0 \text{ K}$ zu einem μ_{eff}^2 -Wert von ca. $2.4 \mu_{\text{B}}^2$ (vgl. Abb. 3). Vernachlässigt man vorerst den KF-Parameter B_6^6 (der Wellenfunktionen mit $\Delta M_J = \pm 6$ mischt), dann sind mit den ungestörten Wellenfunktionen $M_J = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$ und $\pm 9/2$ des Grundmultipletts $^4I_{9/2}$ μ_{eff}^2 -Werte von 6.74, 1.19, 3.31, 6.48 und $10.71 \mu_{\text{B}}^2$ verbunden [14]. Demnach ist der experimentell gefundene Wert von ca. $2.4 \mu_{\text{B}}^2$ am ehesten mit $M_J = \pm 5/2$ zu korrelieren. Gemäß Lit. [15,16] liegt bei **1** dann ein KF-Grundzustand von Γ_7 -Symmetrie vor.

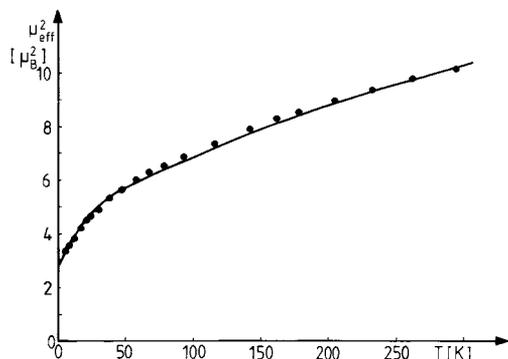


Abb. 4. Vergleich der Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 : ● ● ● gemessene Werte von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$; — berechnete Werte von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$.

Der geradenartige steile Anstieg der μ_{eff}^2 -gegen- T -Kurve im Tieftemperaturbereich deutet auf starke Zeeman-Wechselwirkungen zweiter Ordnung zwischen dem KF-Grundzustand mit $M_J = \pm 5/2$ und einem ca. 50 cm^{-1} höher gelegenen KF-Zustand mit $\Delta M_J = \pm 1$ hin. Gemäß Lit. [15,16] ist $M_J = \pm 3/2$ mit Γ_9 - und $M_J = \pm 7/2$ mit Γ_7 -Symmetrie zu korrelieren. Eine vorläufige Analyse des Absorptionsspektrums von **1** hat ergeben, daß die erstere Situation zutrifft [5].

Bei Raumtemperatur bewegen sich die μ_{eff}^2 -Werte in der Gegend von 9.67 μ_B^2 . Sie sind damit erheblich kleiner als die von $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Nd}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ (10.82 μ_B^2 [14]; pz = Pyrazol-1-yl) oder $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Nd}(\text{Dioxan})_{2/2}$ (12.90 μ_B^2 [17]). Dies gestattet den Schluß, daß die KF-Aufspaltung des Grundmultipletts $^4I_{9/2}$ bei **1** deutlich größer sein dürfte als die der beiden oben genannten Verbindungen.

Im Gegensatz zum Paar $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2/\text{Cp}_3\text{Pr}\cdot\text{NCCH}_3$ [4] unterscheiden sich die magnetischen Eigenschaften von **1** und **4** nur geringfügig (vgl. Abb. 3 und 4). Offenbar besitzen die beiden Verbindungen vergleichbare energetische Sequenzen und Wellenfunktionen der KF-Zustände.

In der trockenen Atmosphäre eines Handschuhkastens wurde ein Einkristall von **2** fein zerrieben und anschließend EPR-spektroskopisch untersucht. Das während der Pulverisierung mutmaßlich partiell zersetzte Material wies im Aufnahmebereich $0.9 \leq |g| \leq 3.5$ (g = spektroskopischer Aufspaltungsfaktor) anstelle der bei axialsymmetrischen Verbindungen erwarteten zwei jedoch drei Signale (mit g -Werten von $|g_1| = 2.253$, $|g_2| = 1.652$ und $|g_3| = 1.072$) auf.

3.3. Optische Befunde

3.3.1. Das Absorptionsspektrum von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$

Wie bereits im Abschnitt 'Experimentelles' erwähnt, wurden zur Aufnahme der UV-Vis-NIR-Spektren von **1** KBr-Pillen, größere optisch unverdünnte Einkristalle

unter He- CH_3CN - sowie größere optisch verdünnte Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ unter trockener He-Atmosphäre vermessen. Es zeigte sich, daß die Spektren der verdünnten Einkristalle bei weitem am besten aufgelöst sind und daß der Übergang von der unverdünnten zur verdünnten Spezies eine nahezu vernachlässigbare Verschiebung der Bandenlagen bewirkt. Die folgenden Ausführungen sowie die Bandenlagen der Tabelle 5 beziehen sich deshalb bevorzugt auf das Absorptionsspektrum von **2**. Nur in den wenigen Fällen, bei denen die Signalintensitäten des optisch verdünnten Komplexes **2** zu gering waren, wurde von den Bandenlagen des unverdünnten Einkristalls **1** Gebrauch gemacht.

Dem 'heißen' Übergang $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ lassen sich in eindeutiger Weise drei angeregte KF-Niveaus ca. 50, 408 und 895 cm^{-1} über dem KF-Grundzustand entnehmen (vgl. Lit. [5], Abb. 1). Die Energie des noch fehlenden vierten KF-Niveaus konnte auch aus 'heißen' Übergängen in anderen Spektralbereichen nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

Ähnlich wie bei $\text{Cp}_3\text{Ce}(\text{NCCH}_3)_2$ [6] wurde versucht, sowohl dieses fehlende KF-Niveau als auch die KF-Aufspaltungsmuster der niedrig gelegenen Multipletts (im Bereich bis 7000 cm^{-1}) FIR-, MIR-, NIR- und ramanpektroskopisch (elektronischer Raman-Effekt) direkt zu erfassen. Ein Vergleich der bei variabler Temperatur aufgenommenen FIR-, MIR-, NIR- und Raman-Spektren von **1**, **2** und **3** (sowie **4**) ließ jedoch keine eindeutigen f-f-Übergänge erkennen. Interessanterweise haben die hier anhand transparenter Einkristalle aufgenommenen Signale der CH-Kombinationsschwingungen erheblich geringere Halbhöhenbreiten (10–15 cm^{-1}) als die der in der Literatur angegebenen diverser gepulverter Cp-Verbindungen der d- und f-Elemente [18].

Im Gegensatz zu den entsprechenden Pr-Komplexen [4] weisen sowohl Einkristalle von **1** als auch von **2** bei Verwendung sämtlicher Erregerlinien eines Ar^+ -Lasers (selbst bei tiefen Temperaturen) im Meßbereich zwischen der Wellenzahl der Erregerlinie und ca. 11300 cm^{-1} keine Fluoreszenzsignale von f-f-Natur auf.

Dagegen konnten im Bereich zwischen 11000 und 28000 cm^{-1} sowohl im 5 K- als auch im 50 K-Spektrum zahlreiche 'kalte' Signale im Absorptionsspektrum beobachtet werden.

Aufgrund der Trübung des He-Bads durch zahlreiche kleine Gasblasen war jedoch im 5 K-Spektrum – verglichen mit dem 50 K-Spektrum – ein ungünstiges Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu verzeichnen. Das bei 5 K aufgenommene Spektrum dient deshalb nur der Separation von 'kalten' und 'heißen' Signalen; die Ableitung der Bandenlagen und die Ableitung des zugrundeliegenden KF-Aufspaltungsmusters erfolgt jedoch anhand des 50 K-Spektrums.

3.3.2. Auswahlregeln und Auswertungsschema

Die Multipletts freier ungeradzahligter f^n -Systeme zerfallen in einem KF der Symmetrie D_{3h} in Zustände der Symmetrien Γ_7 , Γ_8 und Γ_9 [15,16,19]. Bei Verwendung gepulverten Materials (KBr-Preßling) gelten zwischen diesen Zuständen die in der Tabelle 4 angegebenen Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolstrahlung. Wegen der ungünstigen Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle (vgl. Abb. 1) kann der lineare Dichroismus transparenter Einkristalle von **1** prinzipiell nicht bestimmt werden. Auch bei Verwendung orientierter Einkristalle und linear polarisierter oder unpolarisierter Strahlung gelten deshalb die Auswahlregeln der Tabelle 4.

In dem bei ca. 5 K aufgenommenen Absorptionsspektrum von **2** ist lediglich der KF-Grundzustand von Γ_7 -Symmetrie und im 50 K-Spektrum zusätzlich der ca. 50 cm^{-1} über dem Grundzustand gelegene erste angeregte Zustand von Γ_9 -Symmetrie (vide infra) thermisch populiert. Bei Vorliegen einer derartigen Situation gestatten die Auswahlregeln der Tabelle 4 die Separation der Übergänge zu Endzuständen von Γ_7 - und Γ_8 - oder Γ_9 -Symmetrie: Übergänge zu angeregten Γ_8 - oder Γ_9 -Zuständen entsprechen einem Signalpaar, das ca. 50 cm^{-1} separiert ist, und bei Übergängen zu angeregten Γ_7 -Zuständen ist nur eine 'heiße Bande' zu verzeichnen, da die entsprechende 'kalte' symmetrieverboten ist.

Die angeregten Γ_8 - und Γ_9 -Zustände können nicht auf experimenteller Basis separiert werden, so daß hier auf rechnerische Methoden zurückgegriffen werden muß: Durch Einsetzung des noch sehr vorläufigen Parametersatzes von **1** [5] in die Energiematrix des f^3 -Systems (das einem KF der Symmetrie D_{3h} ausgesetzt ist) und deren anschließende Diagonalisierung konnten die angeregten Γ_8 - und Γ_9 -Zustände in den meisten Fällen zweifelsfrei identifiziert werden (vgl. Tabelle 5).

Bei früheren Arbeiten über ungeradzahligere f^n -Systeme der Symmetrie D_{3h} [5,7,20] haben wir die in Lit. [19] angegebene Korrelation zwischen Γ_i und M_J übernommen; hier (und bereits in [17]) machen wir von der Konvention der Lit. [15,16] Gebrauch.

Tabelle 4

Auswahlregeln für Übergänge mit erzwungenem elektrischen Dipolcharakter ungeradzahligere f^n -Systeme, die Kristallfeldern der Symmetrie C_{3v} bzw. D_{3h} ausgesetzt sind

C_{3v}	Γ_4	$\Gamma_{5/6}$	D_{3h}	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_4	+ ^a	+	Γ_7	–	+	+
$\Gamma_{5/6}$	+	+	Γ_8	+	–	+
			Γ_9	+	+	+

^a + erlaubt, – verboten.

3.3.3. Anwendung auf den hypersensitiven Bereich

Üblicherweise werden bei Ln-Verbindungen Übergänge zwischen $2S+1L_J$ -Multipletts mit $\Delta S=0$, $\Delta L = \pm 2$ und $\Delta J = \pm 2$ als 'hypersensitiv' bezeichnet. Im Falle von Nd^{III} -Verbindungen wäre demnach der Übergang $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$ hypersensitiv. Da insbesondere bei metallorganischen Nd^{III} -Komplexen eine starke Mischung der Multipletts $4G_{5/2}$ und $4G_{7/2}$ sowie $2G_{17/2}$ vorliegt, kann bei **2** auch der Bereich 600–580 nm zu einem gewissen Grad als 'hypersensitiv' betrachtet werden.

Die bislang KF-theoretisch analysierten metallorganischen Nd^{III} -Komplexe wiesen insbesondere für die KF-Folgezustände von $4G_{5/2}$ gravierende Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Energien auf [5,14,17,21,22]. Da erstere nur anhand (glasartig erstarrten) gelösten oder gepulverten Materials niedriger Symmetrie gewonnen wurden, konnten die beobachteten Banden nicht auf experimenteller Basis den einzelnen denkbaren Übergängen zugeordnet werden. Es wurde deshalb ad hoc angenommen, daß die beobachtete Sequenz der KF-Energien auch im hypersensitiven Bereich der beobachteten entspricht [5,14,17,21,22]. Wegen der hohen ψ - D_{3h} -Symmetrie und den damit verbundenen strengeren Auswahlregeln sollte deshalb bei **2** eine gewisse Zuordnung der KF-Zustände im hypersensitiven Bereich und damit eine Überprüfung der obigen ad hoc-Annahme möglich sein.

Die Anwendung der Auswahlregeln (s. Tabelle 4) auf den Übergang $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$ läßt im 5 K-Absorptionsspektrum zwei starke und im 50 K-Spektrum drei zusätzliche Banden von (erzwungenem) elektrischen Dipol-Charakter erwarten. Dies entspricht voll und ganz den experimentellen Befunden, denn im 5 K-Spektrum sind zwei Signale bei 16799 cm^{-1} sowie 16932 cm^{-1} (Bande 2 bzw. 5 in Abb. 5) und im 50 K-Spektrum drei zusätzliche Banden bei 16749 , 16844 sowie 16884 cm^{-1} (Signale 1, 3, 4 in Abb. 5) zu verzeichnen. Die 'heißen' Signale 1 und 4 sind ca. 50 cm^{-1} von den 'kalten' Banden 2 und 5 separiert, so daß gemäß dem Auswertungsschema (vide supra) die Endzustände der Übergänge 2 und 5 von Γ_8 - oder Γ_9 -Symmetrie sind. Das 'heiße' Signal 3 hat im 5 K-Spektrum kein 'kaltes' Gegenstück, mithin sollte der entsprechende Endzustand von Γ_7 -Symmetrie eine Energie von ca. 16894 cm^{-1} haben. Während die KF-Rechnung die Niveaus $18\Gamma_7$, $20\Gamma_9$ und $18\Gamma_8$ bei 16887 , 16893 und 17055 cm^{-1} vorhersagt, wurden sie experimentell bei 16894 , 16799 und 16932 cm^{-1} gefunden (vgl. Tabelle 5). Offenbar produziert die KF-Rechnung für die Mannigfaltigkeit $4G_{5/2}$ nicht nur stark abweichende KF-Energien, sondern sogar eine inkorrekte Sequenz der KF-Zustände.

Der Übergang $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{7/2}/2G_{17/2}$ sollte im 5 K-Spektrum zwei und im 50 K-Spektrum sechs Banden von (induziertem) elektrischen Dipolcharakter entsprechen. Aufgrund der Kopplung der C–C–C-Deformations-

Tabelle 5

Vergleich des berechneten und des experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$. Alle Werte in cm^{-1}

Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie		
$^4\text{I}_{9/2}$ ^a	$1\Gamma_7$ ^b	$\pm 5/2$ ^c	0	0	$^2\text{G}_{17/2}$	$19\Gamma_7$	$\pm 5/2$	17365	(17343) ^e
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_9$	$\pm 3/2$	45	50 ^d	$^2\text{G}_{17/2}$	$21\Gamma_9$	$\pm 3/2$	17392	17361
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_8$	$\pm 1/2$	359		$^2\text{G}_{17/2}$	$19\Gamma_8$	$\pm 1/2$	17435	17450
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_9$	$\pm 9/2$	396	408 ^d	$^2\text{G}_{17/2}$	$20\Gamma_7$	$\pm 7/2$	17440	(17504) ^e
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_7$	$\pm 7/2$	904	895 ^d	$^4\text{G}_{7/2}$	$21\Gamma_7$	$\pm 5/2$	18744	(18717) ^e
$^4\text{I}_{11/2}$	$2\Gamma_8$	$\pm 1/2$	2122		$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_9$	$\pm 3/2$	18930	18879
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_7$	$\pm 5/2$	2128		$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_7$	$\pm 7/2$	18986	18976 ^e
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_9$	$\pm 3/2$	2136		$^4\text{G}_{7/2}$	$20\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19048	19139
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_8$	$\pm 11/2$	2204		$^2\text{K}_{13/2}$	$21\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19247	19275
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_7$	$\pm 7/2$	2499		$^4\text{G}_{9/2}$	$23\Gamma_7$	$\pm 5/2$	19321	(19313) ^e
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_9$	$\pm 9/2$	2536		$^2\text{K}_{13/2}$	$23\Gamma_9$	$\pm 3/2$	19356	19380
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_7$	$\pm 5/2$	4033		$^4\text{G}_{9/2}$	$24\Gamma_7$	$\pm 7/2$	19418	
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_9$	$\pm 3/2$	4059		$^4\text{G}_{9/2}$	$24\Gamma_9$	$\pm 3/2$	19438	19424
$^4\text{I}_{13/2}$	$4\Gamma_8$	$\pm 13/2$	4099		$^4\text{G}_{9/2}$	$22\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19472	19475
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_8$	$\pm 1/2$	4120		$^4\text{G}_{9/2}$	$25\Gamma_9$	$\pm 9/2$	19603	19604
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_7$	$\pm 7/2$	4394		$^2\text{K}_{13/2}$	$23\Gamma_8$	$\pm 13/2$	19644	19654
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_9$	$\pm 9/2$	4497		$^2\text{K}_{13/2}$	$25\Gamma_7$	$\pm 5/2$	19732	(19712) ^e
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_8$	$\pm 11/2$	4567		$^2\text{K}_{13/2}$	$24\Gamma_8$	$\pm 11/2$	19840	19838
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_7$	$\pm 5/2$	5786		$^2\text{K}_{13/2}$	$26\Gamma_7$	$\pm 7/2$	19863	
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_9$	$\pm 3/2$	5882		$^2\text{K}_{13/2}$	$26\Gamma_9$	$\pm 9/2$	19933	19943
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_9$	$\pm 15/2$	6097		$^2\text{G}_{19/2}$	$27\Gamma_7$	$\pm 5/2$	20070	20708 ^e
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_8$	$\pm 1/2$	6135		$^2\text{D}_{13/2}$	$27\Gamma_9$	$\pm 3/2$	20875	20881
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_7$	$\pm 7/2$	6626		$^2\text{G}_{19/2}$	$28\Gamma_9$	$\pm 3/2$	20930	20982
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_9$	$\pm 9/2$	6713		$^2\text{G}_{19/2}$	$28\Gamma_7$	$\pm 7/2$	21008	
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_8$	$\pm 11/2$	6752		$^2\text{D}_{13/2}$	$25\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21021	21022
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_8$	$\pm 13/2$	6900		$^2\text{G}_{19/2}$	$29\Gamma_9$	$\pm 9/2$	21063	21071
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_9$	$\pm 3/2$	11415	11388	$^4\text{G}_{11/2}$	$29\Gamma_7$	$\pm 5/2$	21126	
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_8$	$\pm 1/2$	11577	11609	$^2\text{G}_{19/2}$	$26\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21139	21146
$^4\text{F}_{5/2}$	$9\Gamma_7$	$\pm 5/2$	12355	12365 ^e	$^2\text{K}_{15/2}$	$30\Gamma_9$	$\pm 3/2$	21304	21286
$^4\text{F}_{5/2}$	$11\Gamma_9$	$\pm 3/2$	12501	12488	$^4\text{G}_{11/2}$	$30\Gamma_7$	$\pm 7/2$	21358	(21314) ^e
$^2\text{H}_{29/2}$	$10\Gamma_7$	$\pm 7/2$	12508	12526	$^2\text{K}_{15/2}$	$27\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21417	21414
$^4\text{F}_{5/2}$	$11\Gamma_8$	$\pm 1/2$	12589		$^4\text{G}_{11/2}$	$31\Gamma_9$	$\pm 3/2$	21494	
$^2\text{H}_{29/2}$	$12\Gamma_9$	$\pm 9/2$	12649	12660	$^4\text{G}_{11/2}$	$28\Gamma_8$	$\pm 11/2$	21599	21608
$^2\text{H}_{29/2}$	$12\Gamma_8$	$\pm 1/2$	12729	12704	$^4\text{G}_{11/2}$	$32\Gamma_9$	$\pm 9/2$	21623	21637
$^2\text{H}_{29/2}$	$13\Gamma_9$	$\pm 3/2$	12898	12964	$^4\text{G}_{11/2}$	$29\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21629	21674
$^2\text{H}_{29/2}$	$11\Gamma_7$	$\pm 5/2$	12958		$^2\text{K}_{15/2}$	$31\Gamma_7$	$\pm 5/2$	21655	
$^4\text{F}_{7/2}$	$12\Gamma_7$	$\pm 7/2$	13353	13327 ^e	$^2\text{K}_{15/2}$	$33\Gamma_9$	$\pm 15/2$	21770	21759
$^4\text{F}_{7/2}$	$14\Gamma_9$	$\pm 3/2$	13448	13433	$^2\text{K}_{15/2}$	$30\Gamma_8$	$\pm 13/2$	21829	21797
$^4\text{S}_{3/2}$	$15\Gamma_9$	$\pm 3/2$	13625	13632	$^2\text{K}_{15/2}$	$32\Gamma_7$	$\pm 7/2$	21892	
$^4\text{S}_{3/2}$	$13\Gamma_8$	$\pm 1/2$	13626	13632	$^2\text{K}_{15/2}$	$34\Gamma_9$	$\pm 9/2$	21940	21881
$^4\text{F}_{7/2}$	$13\Gamma_7$	$\pm 5/2$	13644		$^2\text{K}_{15/2}$	$31\Gamma_8$	$\pm 11/2$	21990	21965
$^4\text{F}_{7/2}$	$14\Gamma_8$	$\pm 1/2$	13676	13724	$^2\text{P}_{1/2}$	$32\Gamma_8$	$\pm 1/2$	23167	23145
$^4\text{F}_{9/2}$	$16\Gamma_9$	$\pm 9/2$	14662	14655	$^2\text{D}_{15/2}$	$33\Gamma_7$	$\pm 5/2$	23704	
$^4\text{F}_{9/2}$	$15\Gamma_8$	$\pm 1/2$	14800	14742	$^2\text{D}_{15/2}$	$35\Gamma_9$	$\pm 3/2$	23845	
$^4\text{F}_{9/2}$	$14\Gamma_7$	$\pm 7/2$	14832		$^2\text{D}_{15/2}$	$33\Gamma_8$	$\pm 1/2$	23954	
$^4\text{F}_{9/2}$	$17\Gamma_9$	$\pm 3/2$	14833	14858	$^2\text{P}_{3/2}$	$36\Gamma_9$	$\pm 3/2$	26022	
$^4\text{F}_{9/2}$	$15\Gamma_7$	$\pm 5/2$	14866		$^2\text{P}_{3/2}$	$34\Gamma_8$	$\pm 1/2$	26078	
$^2\text{H}_{211/2}$	$16\Gamma_8$	$\pm 11/2$	15935	15928	$^4\text{D}_{3/2}$	$35\Gamma_8$	$\pm 1/2$	27501	
$^2\text{H}_{211/2}$	$16\Gamma_7$	$\pm 7/2$	15959		$^4\text{D}_{3/2}$	$37\Gamma_9$	$\pm 3/2$	27648	
$^2\text{H}_{211/2}$	$18\Gamma_9$	$\pm 3/2$	15982	15972	$^4\text{D}_{5/2}$	$34\Gamma_7$	$\pm 5/2$	27838	
$^2\text{H}_{211/2}$	$17\Gamma_7$	$\pm 5/2$	16057		$^4\text{D}_{5/2}$	$36\Gamma_8$	$\pm 1/2$	27848	
$^2\text{H}_{211/2}$	$17\Gamma_8$	$\pm 1/2$	16059	16063	$^4\text{D}_{5/2}$	$38\Gamma_9$	$\pm 3/2$	28035	
$^2\text{H}_{211/2}$	$19\Gamma_9$	$\pm 9/2$	16101	16139	$^4\text{D}_{1/2}$	$37\Gamma_8$	$\pm 1/2$	28278	
$^4\text{G}_{5/2}$	$18\Gamma_7$	$\pm 5/2$	16887	(16894) ^f	$^2\text{I}_{11/2}$	$35\Gamma_7$	$\pm 7/2$	28861	
$^4\text{G}_{5/2}$	$20\Gamma_9$	$\pm 3/2$	16893	(16799)	$^2\text{I}_{11/2}$	$39\Gamma_9$	$\pm 3/2$	28916	
$^4\text{G}_{5/2}$	$18\Gamma_8$	$\pm 1/2$	17055	(16932)	$^2\text{I}_{11/2}$	$36\Gamma_7$	$\pm 5/2$	28968	

^a Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.^b Hier wird die Bethesche Γ -Symbolik für die Doppelgruppe D'_{3h} 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 $\pm M_J$ grob charakterisiert.^d Dem 'heißen' Übergang $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ entnommen.^e Aus 'heißen' Übergängen des 50 K-Spektrums gefolgert.^f Eingeklammerte Werte wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt.

schwingung ($\nu \approx 630 \text{ cm}^{-1}$) mit KF-Folgezuständen des Multipletts ${}^4G_{5/2}$ können im Erwartungsbereich des Überganges ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} {}^2G_{17/2}$ vibronische Übergänge vergleichbarer Intensität auftreten [23], welche die Zuordnung der Signale zusätzlich erschweren. Auf die umfangreiche Argumentation, welche letztendlich zu dem in der Tabelle 5 angegebenen KF-Aufspaltungsmuster dieses Multipletts führt, wird hier verzichtet.

3.3.4. Das Absorptionsspektrum von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$ und dessen Auswertung

Bei **4** dürfte – ähnlich wie bei $\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{NCCH}_3$ [24,25] – ein effektives KF der Pseudosymmetrie C_{3v} vorliegen. Die resultierenden KF-Zustände des f^3 -Systems **4** sind dann von Γ_4 - bzw. $\Gamma_{5/6}$ -Symmetrie. Bei Verwendung gepulverten oder gelösten Materials sind sämtliche denkbaren Übergänge zwischen den oben genannten Zuständen symmetrieeerlaubt [15,16].

Gut aufgelöste Absorptionsspektren von Preßlingen erhält man nur dann, wenn die Korngröße der untersuchten Verbindung erheblich geringer als die zu absorbierende Wellenlänge ist. Im Falle von **4** ist diese Bedingung offenbar nur für $\lambda > 700 \text{ nm}$ gut erfüllt, denn hier liegen typische Halbhöhenbreiten kleiner als 40 cm^{-1} vor, und die Zahl der gefundenen Übergänge entspricht in diesem Bereich im wesentlichen der erwarteten. Zwischen 540 nm und 495 nm stehen jedoch

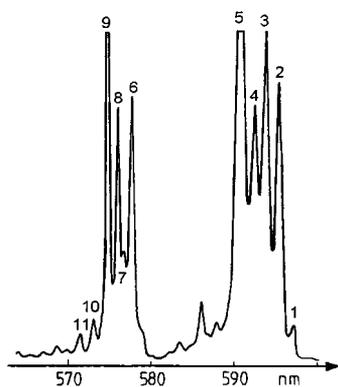


Abb. 5. Das Absorptionsspektrum von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ im Bereich $570\text{--}600 \text{ nm}$ (ca. 50 K)

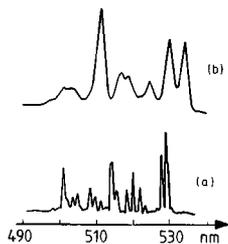


Abb. 6. Vergleich der Absorptionsspektren von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ und $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$ im Bereich $490\text{--}535 \text{ nm}$: (a) $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$, ca. 50 K ; (b) $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$, ca. 13 K .

neun deutlichen Banden mit Halbhöhenbreiten von ca. 100 cm^{-1} (s. Abb. 6) 17 erwartete ‘kalte’ Übergänge gegenüber, im Bereich zwischen 485 nm und 450 nm sollten 21 ‘kalte’ Übergänge beobachtbar sein, jedoch sind nur fünf breitere, teilweise mit undeutlichen Schultern versehene Banden sowie sechs schwächere Signale zu verzeichnen, und der bei ca. 430 nm erwartete Schlüsselübergang ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, der bei Nd^{III} -Verbindungen häufig zur Ableitung des KF-Aufspaltungsmuster der Grundmannigfaltigkeit ${}^4I_{9/2}$ herangezogen wird [5], ist überhaupt nicht beobachtbar. Dem ‘heißen’ hypersensitiven Übergang ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ ist jedoch zu entnehmen, daß bei **4** offenbar angeregte KF-Niveaus existieren, die ca. 70 , 320 und 650 cm^{-1} vom KF-Grundzustand separiert sind. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Absorptionsspektren von **4** und $\text{Cp}_3\text{La}\cdot\text{NCCH}_3$ sind im MIR- und NIR-Bereich im wesentlichen identisch, so daß – wenigstens bei dieser Temperatur – keine f-f-Übergänge zu Folgezuständen der Multipletts ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ und ${}^4I_{15/2}$ festgestellt werden konnten (vgl. Tabelle 6).

Da die Absorptionsspektren von **4**, $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [21] und $(\text{Cp}-d_5)_3\text{Nd}\cdot\text{THF}-d_8$ [22] einander sehr ähneln, lehnt sich die Zuordnung der beobachteten Übergänge von **4** eng an die der beiden oben genannten Komplexe an.

3.4. Simulation der KF-Aufspaltungsmuster

Die Parameter eines empirischen Hamilton-Operators $H = H_{\text{FI}} + H_{\text{KF}}$ wurden den experimentell ermittelten KF-Aufspaltungsmustern von **2** und **4** angepaßt. H_{FI} berücksichtigt dabei die Wechselwirkungen innerhalb des freien Ions und H_{KF} die Störung des KF. Die einzelnen Komponenten von H_{FI} werden in Lit. [26] detailliert beschrieben, und im Falle der hier interessierenden effektiven Kristallfelder von D_{3h} - und C_{3v} -Symmetrie haben $H_{\text{KF}}(D_{3h})$ und $H_{\text{KF}}(C_{3v})$ das folgende Aussehen [27]:

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

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

Mit B_q^k werden dabei die anzupassenden KF-Parameter und mit $C_q^{(k)}$ die Tensoroperatoren bezeichnet [27]. Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden α sowie β von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{MeTHF}$ übernommen [22] und γ , T^i , M^k , und P^k auf die entsprechenden Werte von $\text{LaCl}_3\cdot\text{Nd}^{3+}$ festgelegt [28]; die restlichen Parameter wurden variiert. Bei 56 bzw. 55 Zuordnungen konnten r.m.s.-Abweichungen von 32.3 bzw. 20.9 cm^{-1} erzielt werden.

Tabelle 6

Vergleich des berechneten und des experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$. Alle Werte in cm^{-1}

Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie
$^4\text{I}_{9/2}$ ^a	$1\Gamma_4$ ^b	$\pm 5/2$ ^c	0	$^2\text{G}_{17/2}$	$37\Gamma_4$	$\pm 5/2$	17253
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	54	$^2\text{G}_{17/2}$	$21\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	17339
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_4$	$\pm 1/2$	340	$^2\text{G}_{17/2}$	$38\Gamma_4$	$\pm 1/2$	17379
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	673	$^2\text{G}_{17/2}$	$39\Gamma_4$	$\pm 7/2$	17416
$^4\text{I}_{9/2}$	$3\Gamma_4$	$\pm 7/2$	846	$^4\text{G}_{7/2}$	$40\Gamma_4$	$\pm 5/2$	18719
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_4$	$\pm 1/2$	2091	$^4\text{G}_{7/2}$	$41\Gamma_4$	$\pm 7/2$	18911
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	2139	$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	18951
$^4\text{I}_{11/2}$	$5\Gamma_4$	$\pm 5/2$	2164	$^4\text{G}_{7/2}$	$42\Gamma_4$	$\pm 1/2$	19042
$^4\text{I}_{11/2}$	$6\Gamma_4$	$\pm 11/2$	2434	$^2\text{K}_{13/2}$	$43\Gamma_4$	$\pm 1/2$	19114
$^4\text{I}_{11/2}$	$7\Gamma_4$	$\pm 7/2$	2483	$^2\text{K}_{13/2}$	$23\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	19228
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	2528	$^4\text{G}_{9/2}$	$44\Gamma_4$	$\pm 5/2$	19332
$^4\text{I}_{13/2}$	$8\Gamma_4$	$\pm 5/2$	4034	$^4\text{G}_{9/2}$	$24\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	19354
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	4053	$^4\text{G}_{9/2}$	$45\Gamma_4$	$\pm 1/2$	19392
$^4\text{I}_{13/2}$	$9\Gamma_4$	$\pm 1/2$	4104	$^2\text{K}_{13/2}$	$46\Gamma_4$	$\pm 5/2$	19417
$^4\text{I}_{13/2}$	$10\Gamma_4$	$\pm 7/2$	4321	$^4\text{G}_{9/2}$	$25\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	19518
$^4\text{I}_{13/2}$	$11\Gamma_4$	$\pm 13/2$	4461	$^4\text{G}_{9/2}$	$47\Gamma_4$	$\pm 7/2$	19552
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	4478	$^2\text{K}_{13/2}$	$48\Gamma_4$	$\pm 7/2$	19678
$^4\text{I}_{13/2}$	$12\Gamma_4$	$\pm 11/2$	4565	$^2\text{K}_{13/2}$	$26\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	19869
$^4\text{I}_{15/2}$	$13\Gamma_4$	$\pm 7/2$	5798	$^2\text{K}_{13/2}$	$49\Gamma_4$	$\pm 11/2$	19972
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	5902	$^2\text{K}_{13/2}$	$50\Gamma_4$	$\pm 13/2$	20087
$^4\text{I}_{15/2}$	$14\Gamma_4$	$\pm 1/2$	6114	$^2\text{G}_{19/2}$	$27\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	20761
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_{5/6}$	$\pm 15/2$	6393	$^2\text{G}_{19/2}$	$51\Gamma_4$	$\pm 7/2$	20774
$^4\text{I}_{15/2}$	$15\Gamma_4$	$\pm 5/2$	6580	$^2\text{G}_{19/2}$	$52\Gamma_4$	$\pm 5/2$	20957
$^4\text{I}_{15/2}$	$16\Gamma_4$	$\pm 11/2$	6757	$^2\text{G}_{19/2}$	$28\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	20960
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	6760	$^2\text{D}_{13/2}$	$29\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	21013
$^4\text{I}_{15/2}$	$17\Gamma_4$	$\pm 13/2$	6818	$^2\text{K}_{15/2}$	$53\Gamma_4$	$\pm 1/2$	21062
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	11303	$^2\text{G}_{19/2}$	$54\Gamma_4$	$\pm 1/2$	21086
$^4\text{F}_{3/2}$	$18\Gamma_4$	$\pm 1/2$	11643	$^4\text{G}_{11/2}$	$55\Gamma_4$	$\pm 5/2$	21134
$^4\text{F}_{5/2}$	$19\Gamma_4$	$\pm 5/2$	12302	$^2\text{K}_{15/2}$	$30\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	21218
$^2\text{H}_{29/2}$	$20\Gamma_4$	$\pm 7/2$	12459	$^2\text{D}_{13/2}$	$56\Gamma_4$	$\pm 1/2$	21290
$^2\text{H}_{29/2}$	$11\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	12475	$^2\text{K}_{15/2}$	$57\Gamma_4$	$\pm 7/2$	21354
$^4\text{F}_{5/2}$	$12\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	12580	$^4\text{G}_{11/2}$	$31\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	21386
$^4\text{F}_{5/2}$	$21\Gamma_4$	$\pm 1/2$	12620	$^2\text{K}_{15/2}$	$58\Gamma_4$	$\pm 5/2$	21436
$^2\text{H}_{29/2}$	$22\Gamma_4$	$\pm 1/2$	12757	$^4\text{G}_{11/2}$	$59\Gamma_4$	$\pm 1/2$	21549
$^2\text{H}_{29/2}$	$13\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	12904	$^4\text{G}_{11/2}$	$60\Gamma_4$	$\pm 11/2$	21583
$^2\text{H}_{29/2}$	$23\Gamma_4$	$\pm 5/2$	12959	$^4\text{G}_{11/2}$	$32\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	21618
$^4\text{F}_{7/2}$	$24\Gamma_4$	$\pm 7/2$	13234	$^4\text{G}_{11/2}$	$61\Gamma_4$	$\pm 7/2$	21745
$^4\text{F}_{7/2}$	$25\Gamma_4$	$\pm 5/2$	13503	$^2\text{K}_{15/2}$	$33\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	21757
$^4\text{F}_{7/2}$	$14\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	13539	$^2\text{K}_{15/2}$	$62\Gamma_4$	$\pm 11/2$	21879
$^4\text{S}_{3/2}$	$15\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	13618	$^2\text{K}_{15/2}$	$63\Gamma_4$	$\pm 13/2$	22052
$^4\text{S}_{3/2}$	$26\Gamma_4$	$\pm 1/2$	13637	$^2\text{K}_{15/2}$	$34\Gamma_{5/6}$	$\pm 15/2$	22170
$^4\text{F}_{7/2}$	$27\Gamma_4$	$\pm 1/2$	13724	$^2\text{P}_{1/2}$	$64\Gamma_4$	$\pm 1/2$	23182
$^4\text{F}_{9/2}$	$16\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	14555	$^2\text{D}_{15/2}$	$65\Gamma_4$	$\pm 5/2$	23480
$^4\text{F}_{9/2}$	$28\Gamma_4$	$\pm 7/2$	14729	$^2\text{D}_{15/2}$	$35\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	23895
$^4\text{F}_{9/2}$	$29\Gamma_4$	$\pm 5/2$	14841	$^2\text{D}_{15/2}$	$66\Gamma_4$	$\pm 1/2$	24075
$^4\text{F}_{9/2}$	$17\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	14885	$^2\text{P}_{3/2}$	$36\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	25989
$^4\text{F}_{9/2}$	$30\Gamma_4$	$\pm 1/2$	14901	$^2\text{P}_{3/2}$	$67\Gamma_4$	$\pm 1/2$	26220
$^2\text{H}_{11/2}$	$31\Gamma_4$	$\pm 11/2$	15932	$^4\text{D}_{3/2}$	$37\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	
$^2\text{H}_{11/2}$	$18\Gamma_{5/6}$	$\pm 9/2$	15967	$^4\text{D}_{3/2}$	$68\Gamma_4$	$\pm 1/2$	
$^2\text{H}_{11/2}$	$32\Gamma_4$	$\pm 7/2$	15970	$^4\text{D}_{5/2}$	$69\Gamma_4$	$\pm 1/2$	
$^2\text{H}_{11/2}$	$33\Gamma_4$	$\pm 1/2$	16044	$^4\text{D}_{5/2}$	$70\Gamma_4$	$\pm 5/2$	
$^2\text{H}_{11/2}$	$19\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	16076	$^4\text{D}_{5/2}$	$38\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	
$^2\text{H}_{11/2}$	$34\Gamma_4$	$\pm 5/2$	16092	$^4\text{D}_{1/2}$	$71\Gamma_4$	$\pm 1/2$	
$^4\text{G}_{5/2}$	$35\Gamma_4$	$\pm 5/2$	16834	$^2\text{I}_{11/2}$	$72\Gamma_4$	$\pm 1/2$	
$^4\text{G}_{5/2}$	$20\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	16950	$^2\text{I}_{11/2}$	$39\Gamma_{5/6}$	$\pm 3/2$	
$^4\text{G}_{5/2}$	$36\Gamma_4$	$\pm 1/2$	17122	$^2\text{I}_{11/2}$	$73\Gamma_4$	$\pm 5/2$	

^a Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.^b Hier wird die Bethesche Γ -Symbolik für die Doppelgruppe C'_{3h} 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 $\pm M_J$ grob charakterisiert.^d Dem 'heißen' Übergang $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ entnommen.

3.5. Interpretation der magnetochemischen und EPR-spektroskopischen Befunde

Auf der Grundlage der berechneten Wellenfunktionen und Eigenwerte wurde die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 für **1** und **4** berechnet, wobei eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden experimentellen Werten erzielt wurde (s. Abb. 3 und 4).

Die Wellenfunktionen von **2** führen zu berechneten Beträgen der spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren von $|g_{\parallel}| = 0.931$ und $|g_{\perp}| = 2.133$ für den KF-Grundzustand und $|g_{\parallel}| = 1.187$ für den bei Meßtemperatur möglicherweise zusätzlich thermisch populierte ersten angeregten Zustand. Im Falle des bei der Pulverisierung mutmaßlich zusätzlich entstandenen magnetisch verdünnten **4** errechnen sich für den KF-Grundzustand $|g_{\parallel}| = 0.597$ und $|g_{\perp}| = 2.326$; für den ersten angeregten Zustand ergibt sich $|g_{\perp}| = 1.560$.

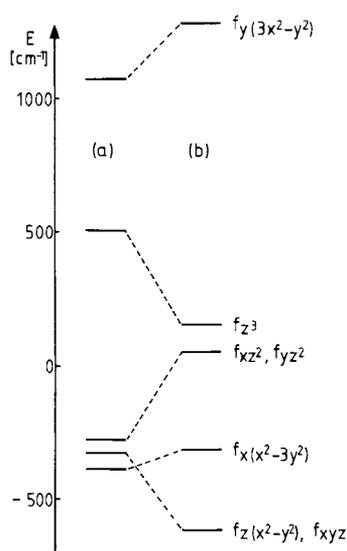


Abb. 7. Experimentbezogene nicht-relativistische MO-Schemata im f Bereich (a) von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$; (b) von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$.

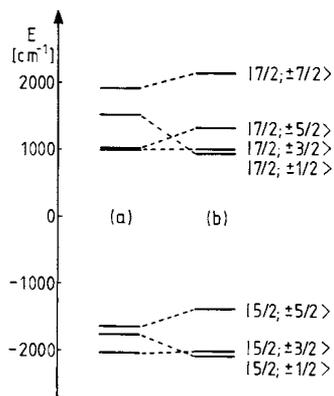


Abb. 8. Experimentbezogene relativistische MO-Schemata im f Bereich (a) von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$; (b) von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$.

Der beobachtete Wert $|g_{\perp}| = 2.253$ wäre demnach am zwanglosesten mit g_{\perp} des KF-Grundzustands (2.133), und $|g_{\parallel}| = 1.072$ mit g_{\parallel} des KF-Grundzustands (0.931) sowie mit g_{\parallel} des ersten angeregten Zustands (1.187) von **2** vereinbar. Der numerische experimentelle Wert $|g_{\perp}| = 1.652$ ließe sich allenfalls durch g_{\parallel} des ersten angeregten Zustandes (1.560) von **4** erklären; allerdings ist hier die Auswahlregel $\Delta M_J = \pm 1$ (Voraussetzung für das Auftreten eines EPR-Signals) nicht erfüllt.

3.6. Aufstellung der experimentorientierten MO-Schemata

Die Einsetzung der KF-Parameter von **2** bzw. **4** in die Energiematrix des spinfreien und die Einsetzung der KF- und Spin-Bahn-Kopplungsparameter von **2** bzw. **4** in die Energiematrix des spinbehafteten f¹-Systems führt – nach deren Diagonalisierung – zu den in den Abb. 7 und 8 veranschaulichten experimentorientierten nicht-relativistischen bzw. relativistischen MO-Schemata. Entsprechende Ergebnisse quantenchemischer Modellrechnungen liegen unseres Wissens derzeit noch nicht vor.

3.7. Optische Spektren von $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$)

Die oben genannten optisch verdünnten Komplexe konnten vorläufig nicht in Form größerer transparenter Einkristalle synthetisiert werden. Das resultierende grobkristalline Material wurde in Ampullen versiegelt und lumineszenzspektroskopisch untersucht. Bei Verwendung der intensiveren Erregerlinien eines Ar^+ -Lasers konnten nur im Falle von $\text{Ln} = \text{Tb}$ (**5**) Lumineszenzsignale beobachtet werden (deren Bandenlagen typisch für die Übergänge ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) sind) [28]. Ein Vergleich der einzelnen Gruppen der Lumineszenzübergänge von $\text{Cp}_3\text{Tb}\cdot\text{NCCH}_3$, $\text{Cp}_3\text{Tb}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3$, $\text{Cp}_3\text{Tb}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ und **5** zeigt, daß die Lumineszenzspektren der drei zuerst genannten Monoaddukte nahezu identisch sind, bei **5** jedoch ein vollkommen anderer Spektrentyp vorliegt. Dies wird besonders deutlich durch den Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ belegt: Bei ψ -trigonal-pyramidal koordinierten $\text{Cp}_3\text{Tb}\cdot\text{B}$ -Komplexen werden fünf [29] und bei ψ -trigonal-bipyramidalem **5** drei Banden für den Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ erwartet [15,16] und auch gefunden (vgl. Abb. 9), so daß wir davon ausgehen, spektralreines **5** lumineszenzspektroskopisch untersucht zu haben.

Aufgrund der geringen Extinktion der in Form von KBr-Preßlingen aufgenommenen Absorptionsspektren der $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2\text{:Ln}^{3+}$ -Komplexe ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$) konnten nur sehr ungünstige Signal-zu-Rauschen-Verhältnisse erzielt werden; mithin kann die Existenz der oben erwähnten optisch verdünnten Komplexe auf absorptionsspektroskopischer Basis nicht zweifelsfrei belegt werden.

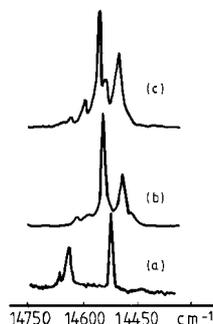


Abb. 9. Vergleich der Lumineszenzübergänge ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ von: (a) $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2\text{:Tb}^{3+}$, ca. 90 K; (b) $\text{Cp}_3\text{Tb}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3$, ca. 90 K; (c) $\text{Cp}_3\text{Tb}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$, ca. 30 K.

4. Diskussion

Berücksichtigt man die Kontraktion der Ln^{3+} -Ionen von $\text{Ln} = \text{La}$ über Ce und Pr zu Nd , dann bewegt sich die räumliche Struktur von **1** im üblichen Rahmen der $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ -Komplexe. Die frühere Spekulation bei der Interpretation des Absorptionsspektrums von **1**, daß eine ähnliche Struktur wie bei den entsprechenden La-, Ce- und Pr-Derivaten vorliegen sollte [5], wird hiermit auf eine fundierte experimentelle Basis gestellt.

Im gegenwärtigen Stadium hat es den Anschein, daß bei metallorganischen Nd^{III} -Komplexen [5,14,17,21,22] das experimentell ermittelte KF-Aufspaltungsmuster im Bereich des Multipletts ${}^4G_{5/2}$ und der höheren Multipletts in der Nähe der Charge-transfer-Bande schlecht rechnerisch reproduziert wird. Im Falle von **2**, wo strengere Auswahlregeln vorliegen, scheint sogar die Sequenz der KF-Zustände von ${}^4G_{5/2}$ fehlerhaft berechnet zu werden; bei **4** existieren dagegen keinerlei Symmetrieverbote, so daß hier ohne weitere Zuordnungsmöglichkeiten die berechnete Sequenz der experimentellen gleichgesetzt wurde. Es ist deshalb naheliegend, anhand optischer Polarisationsmessungen an orientierten $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{EME}$ -Einkristallen (EME = Essigsäuremethylester) das KF-Aufspaltungsmuster des Multipletts ${}^4G_{5/2}$ eines Monoaddukts des Grundkörpers Cp_3Nd abzuleiten und mit den Ergebnissen der Anpassungsrechnungen von **4** zu vergleichen [30].

Der Parameter

$$N_v/\sqrt{4\pi} = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{(B_k^q)^2}{2k+1}}$$

wird als ein Maß für die Ligandenfeldstärke betrachtet [31]. Mit den KF-Parametern von **2** und **4** ergeben sich $N_v/\sqrt{4\pi}$ -Werte von 1128 und 1193 cm^{-1} . Diese Ligandenfeldstärken sind denen der Paare $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2\text{:Pr}^{3+}/\text{Cp}_3\text{Pr}\cdot\text{NCCH}_3$ (1229 cm^{-1} [32] bzw. 1185 cm^{-1} [4]) und $\text{Cp}_3\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}(\text{NCCH}_3)_2/$

$\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{NCCH}_3$ (1222 cm^{-1} bzw. 1324 cm^{-1} [7]) vergleichbar.

Die Anwendung des angular overlap-Modells [33] auf das Paar $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2/\text{Cp}_3\text{Pr}\cdot\text{NCCH}_3$ hat ergeben, daß beim Bisaddukt der KF-Parameter B_0^2 weniger negativ und B_0^4 sowie B_0^6 größer sein sollten als beim Monoaddukt [4]. Außerdem sollte der Parameter B_3^6 des Bisadduktes nur geringfügig negativer sein als der des Monoadduktes, und die bei der letzteren Verbindung zusätzlich zu berücksichtigenden KF-Parameter B_3^4 und B_3^6 sollten gleiches Vorzeichen besitzen [4]. Alle diese Voraussagen werden durch das Paar **4/2** erfüllt (vgl. Tabelle 7).

Der Erfolg dieses einfachen Modells bei der Vorhersage der Trends der KF-Parameter beim Übergang vom Mono- zum Bisaddukt läßt die Ergebnisse entsprechender Modellrechnungen [34] für das gegenwärtig von uns analysierte KF-Aufspaltungsmuster des ψ -trigonal-ebenen basenfreien Komplexes (${}^i\text{Bu-C}_5\text{H}_4$)₃Nd als glaubhaft erscheinen. Danach sollten dort B_0^2 deutlich negativer und B_0^4 sowie B_0^6 merklich kleiner sein als bei dem ψ -trigonal-bipyramidalen Komplex **2**.

Gemäß elektrostatischen Überlegungen sollte das axiale Orbital f_{z^3} durch die Einführung eines und im verstärkten Maße durch die Einführung von zwei axialen Liganden energetisch destabilisiert werden [16]. Diese Erwartung wird durch die experimentbezogenen nicht-relativistischen MO-Diagramme von **2** und **4** bestätigt.

5. Kristallographischen Daten

Die kristallographischen Daten der beschriebenen Struktur sind als 'supplementary publication' No. CCDC-144180 für **1** beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, www: http://ccdc.cam.ac.uk).

Anerkennung

Herrn B. Powietzka (ITC-CPV) danken wir für die ausführlichen Messungen der paramagnetischen Suszeptibilitäten. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie. 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.

Tabelle 7

Der für $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ und $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$ repräsentative Parametersatz. Zu Vergleichszwecken sind auch die entsprechenden Parametersätze von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ und $\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{NCCH}_3$ angegeben. Alle Werte in cm^{-1}

Parameter	$\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$	$\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{NCCH}_3$	$\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2^a$	$\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{NCCH}_3^a$
F^2	70294	70501	77002	76230
F^4	52083	51301	56124	56187
F^6	35251	35841	39832	39636
ζ_{4f}	875	874.5	1155	1148
α	(21.35) ^b	(21.35)	(21.6)	(21.6)
β	(-680.22)	(-680.22)	(-724)	(-724)
γ	(1586)	(1586)	(1700)	(1700)
T^2	(377)	(377)	(291)	(291)
T^3	(40)	(40)	(13)	(13)
T^4	(63)	(63)	(34)	(34)
T^6	(-292)	(-292)	(-193)	(-193)
T^7	(358)	(358)	(288)	(288)
T^8	(354)	(354)	(354)	(354)
M^0	(1.97)	(1.97)	(2.4)	(2.4)
M^2	(1.1)	(1.1)	(1.34)	(1.34)
M^4	(0.75)	(0.75)	(0.91)	(0.91)
P^2	(255)	(255)	(341)	(341)
P^4	(191)	(191)	(256)	(256)
P^6	(127)	(127)	(171)	(171)
B_0^2	-594	-1582	-953	-1627
B_0^4	1868	910	1882	1291
B_0^6	1528	733	1903	1306
B_3^4		579		769
B_3^6		878		490
B_6^6	-2032	-1970	-2038	-2190
$Nv/\sqrt{4\pi}$	1128	1193	1222	1324

^a Lit. [7] entnommen.

^b Eingeklammerte Werte wurden während der Anpassungsprozeduren auf den Werten von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{MeTHF}$ [21] 62w. $\text{LaCl}_3\cdot\text{Sm}^{3f}$ [28] konstant gehalten.

Literatur

- [1] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, J. Organomet. Chem. 604 (2000) 296.
- [2] X.-F. Li, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, Inorg. Chim. Acta 100 (1985) 183.
- [3] R.D. Fischer, X.-F. Li, J. Less-Common Met. 112 (1985) 303.
- [4] C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Klenze, H. Reddmann, H. Schulz, H.-D. Amberger, J. Organomet. Chem. 426 (1992) 307.
- [5] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, J. Organomet. Chem. 440 (1992) 317.
- [6] S. Jank, Diplomarbeit, Hamburg, 1995.
- [7] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, J. Organomet. Chem. 461 (1993) 69.
- [8] Enraf-Nonius SDP-Plus, Structure Determining Package, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, 1987.
- [9] International Tables of X-Ray-Crystallography, vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- [10] C. Aderhold, F. Baumgärtner, B. Kanellakopulos, Z. Naturforsch. Teil A 33 (1978) 1268.
- [11] W.A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, Chem. Ber. 125 (1992) 1971.
- [12] M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, Inorg. Chim. Acta 139 (1987) 211.
- [13] C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, unveröffentlichte Ergebnisse 1986.
- [14] B. Unrecht, S. Jank, H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, J. Alloys Comp. 250 (1997) 383.
- [15] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz, Properties of the Thirty-Two Point Groups, MIT Press, Cambridge, MA, 1963, Tabelle 71, S. 74.
- [16] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in: K.A. Gschneidner Jr., LeRoy Eyring (Hrsg.), Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, Amsterdam 1996, Appendix 6, S. 262.
- [17] H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopulos, S. Maiwald, R. Taube, J. Organomet. Chem. 584 (1999) 310.
- [18] A.F. Reid, D.E. Scaife, P.C. Wailes, Spectrochim. Acta 20 (1964) 1257.
- [19] S. Hüfner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds, Academic Press, New York, 1978, Tabelle 23, S. 85.
- [20] C. Qian, B. Wang, N.M. Edelstein, H. Reddmann, C. Hagen, H.-D. Amberger, J. Alloys Comp. 207–208 (1994) 87.
- [21] H.-D. Amberger, H. Schultze, N.M. Edelstein, Spectrochim. Acta A 42 (1986) 657.
- [22] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff, N.M. Edelstein, J. Organomet. Chem. 411 (1991) 331.
- [23] H.-D. Amberger, H. Schultze, Spectrochim. Acta A 43 (1987) 1301.
- [24] J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, Acta Crystallogr. Sect. C 46 (1990) 2076.
- [25] M. Adam, H. Schultze, R.D. Fischer, J. Organomet. Chem. 429 (1992) C1.
- [26] W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak, J.B. Mann, in: S.P. Sinha (Hrsg.), Systematics and Properties of the Lanthanides, Reidel, Dordrecht, 1982, S. 389.
- [27] B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, Wiley, New York, 1965, S. 164.

- [28] 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 1977, unveröffentlicht.
- [29] H.G. Brittain, J.H. Meadows, W.J. Evans, *Organometallics* 2 (1983) 1661.
- [30] H. Schulz, C. Hagen, H. Reddmann, H.-D. Amberger, in *Vorbereitung*.
- [31] F. Auzel, O.L. Malta, *J. Phys. Paris* 44 (1983) 201.
- [32] H.-D. Amberger, H. Schulz, H. Reddmann, S. Jank, N.M. Edelstein, C. Qian, B. Wang, *Spectrochim. Acta A* 52 (1996) 429.
- [33] C.E. Schäffer, C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 9 (1965) 401.
- [34] S. Jank, H.-D. Amberger, *Acta Phys. Pol.* 90 (1996) 21.