



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 656 (2002) 18–26

Journal  
of Organo  
metallic  
Chemistry

www.elsevier.com/locate/jorgchem

# Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente LII. Magnetochemische, optische und magnetooptische Charakterisierung von $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Tm}\cdot\text{THF}^{\star}$

Hanns-Dieter Amberger<sup>a,\*</sup>, Hauke Reddmann<sup>a</sup>, Stefan Jank<sup>a</sup>, Lixin Zhang<sup>a</sup>,  
Norman M. Edelstein<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Germany  
<sup>b</sup> Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

Eingegangen am 26. November 2001; akzeptiert am 26. März 2002

## Abstract

The absorption and magnetic circular dichroism spectra of the tetrahydrofuran adduct derived from tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)thulium(III) ( $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{THF}$ ) were measured at low temperatures. The absorption spectra exhibit partly severe differences compared with the previously communicated band maxima and relative intensities of sublimed material. The observed more intense groups of signals comprise purely electronic f–f- as well as weaker vibronic transitions (where low frequency skeleton vibrations are coupling). Both types of bands could be separated by comparing these groups of signals with those of additional weaker vibronic transitions at higher frequencies (which have to be associated with the  $\nu\text{-CC}$  vibration). In case of the multiplet  $^3\text{F}_3$  the resulting crystal field states are identified on an experimental as well as a calculated basis. Besides, the temperature dependence of  $\mu_{\text{eff}}^2$  of the base adducts  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{THF}$ ,  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{MeTHF}$  and  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$  was determined and is compared with the result of a model calculation. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

## Zusammenfassung

Die Absorptions- und magnetischen Zirkulardichroismus-Spektren des Tetrahydrofuran-Adduktes von Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)thulium(III) ( $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{THF}$ ) wurden bei tiefen Temperaturen vermessen, wobei teilweise gravierende Unterschiede zu früher mitgeteilten Bandenlagen und relativen Intensitäten sublimierten Materials gefunden wurden. Die beobachteten intensiveren Signalgruppen umfassen sowohl rein elektronische f–f- als auch schwächere vibronische Übergänge (wobei niederfrequente Skelettschwingungen koppeln). Beide Bandentypen können teilweise durch Vergleich dieser Signalgruppen mit weiteren höherfrequenten schwächeren vibronischen Übergängen (die auf Kopplungen der  $\nu\text{-CC}$ -Schwingung zurückzuführen sind) separiert werden. Im Falle des Multipletts  $^3\text{F}_3$  werden die resultierenden Kristallfeld-Zustände sowohl auf experimenteller als auch auf rechnerischer Basis identifiziert. Außerdem wurde die Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$  der Basenaddukte  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{THF}$ ,  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{MeTHF}$  und  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$  gemessen und mit dem Ergebnissen einer Modellrechnung verglichen. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Schlüsselwörter:** Thulium; Cyclopentadienyl ligand; Physical properties; Vibronic coupling; Crystal field analysis

## 1. Einführung

Ursprünglich herrschte allgemein die Ansicht, daß die erste kristallfeldtheoretische Analyse der Elektronenstruktur einer metallorganischen f-Elementverbindung am ehesten anhand der mutmaßlich höhersymmetrischen (pseudo-trigonal-ebenen)  $f^{12}$ -Systeme Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)thulium(III) ( $\text{Cp}_3\text{Tm}$ ) oder

\* LI. 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).

(MeCp)<sub>3</sub>Tm gelingen könne, da hier symmetriebedingt eine vergleichsweise geringe Anzahl offener Kristallfeld(KF)-Parameter einer ausreichenden Zahl experimentell erfaßbarer KF-Niveaus gegenübersteht [2]. Eine erste absorptionspektroskopische Untersuchung von Cp<sub>3</sub>Tm (gelöst in Benzol) bei Raumtemperatur [3] sowie spätere Tieftemperatur-Absorptionsmessungen sublimierter (MeCp)<sub>3</sub>Tm- und Cp<sub>3</sub>Tm-Filme durch Pappalardo gaben noch zu Hoffnungen Anlaß, da insbesondere die Spektren der beiden letzteren Verbindungen aufgrund des Wegfalls 'heißer' Übergänge sehr bandenarm sind [4]. Eine KF-theoretische Analyse (im Rahmen eines Störansatzes 1. Ordnung) der jeweiligen Aufspaltungsmuster der Multipletts <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>F<sub>4</sub> und <sup>1</sup>G<sub>4</sub> von Cp<sub>3</sub>Tm und (MeCp)<sub>3</sub>Tm durch Klenze ergab jedoch für die einzelnen Multipletts deutlich unterschiedliche KF-Parametersätze mit unrealistisch hohen Werten des KF-Parameters B<sub>6</sub><sup>0</sup> zwischen ca. 24 400 und 686 000 cm<sup>-1</sup> [5]. Seitdem wurde die Aufklärung der Elektronenstrukturen von Cp-Verbindungen des Thuliums allgemein als unmöglich betrachtet und das Problem deshalb nicht mehr bearbeitet. Die Alternative, auf das mutmaßlich pseudo-trigonal-pyramidale Cp<sub>3</sub>Tm·THF (**1**) auszuweichen, dessen Tieftemperatur-Absorptionsspektrum (in Form eines sublimierten Filmes) ebenfalls von Pappalardo mitgeteilt worden war [4], wurde von Klenze als wenig sinnvoll betrachtet, da sich diese Verbindung 'wegen ausgeprägter vibronischer Kopplungseffekte einer KF-theoretischen Behandlung verschließt' [5].

Nachdem uns kürzlich die Parametrisierung des KF-Aufspaltungsmusters von Cp<sub>3</sub>Er·CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> [6] und Cp<sub>3</sub>Er·MeTHF [7] gelungen war, bestand der nächste logische Schritt darin, dem von Pappalardo mitgeteilten 5K-Absorptionsspektrum von sublimierten Filmen des Komplexes **1** [4] ein Energieniveauschema zu entnehmen und dieses rechnerisch zu reproduzieren. Da auch hier unrealistische Parameter resultierten [8], drängte sich der Verdacht auf, daß die publizierten optischen Daten sublimierter Filme von **1** möglicherweise für diese Verbindung nicht charakteristisch sind, da sich Addukt **1** unter den angegebenen Sublimationsbedingungen zumindest partiell zersetzen dürfte [9,10].

Im Rahmen der von uns geplanten Parametrisierungen der KF-Aufspaltungsmuster ψ-trigonal-pyramidaler Cp<sub>3</sub>Ln·B (B = THF, CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, ·CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>) und ψ-trigonal-ebener Cp'<sub>3</sub>Ln-Komplexe (Cp' = MeCp, <sup>1</sup>BuCp, Me<sub>3</sub>SiCp) der zweiten Halbserie der Lanthaniden sollen in der vorliegenden Arbeit zunächst einwandfreie optische und magnetooptische Daten von **1** gewonnen und—wo möglich—versucht werden, bei den einzelnen Gruppen von intensiveren Signalen, rein elektronische von vibronischen Übergängen (wobei niederfrequente Schwingungen koppeln) zu separieren. Hierzu werden die Bandenlagen dieser Superpositionen von Übergängen mit denen schwächerer vibronischer Übergänge

verglichen, die auf Kopplung der ν-CC-Schwingung zurückzuführen sind. Dabei wird davon ausgegangen, daß nur die rein elektronischen, nicht jedoch die vibronischen Übergänge der oben genannten Superposition von Banden koppeln. Bei erfolgreicher Separation sollen zumindest die zugrundeliegenden partiellen Sequenzen der Energieniveaus von Multipletts mit kleinen Gesamtdrehimpulsquantenzahlen J abgeleitet und gegebenenfalls parametrisiert werden. Eine zusätzliche Hilfe erhoffen wir uns dabei von KF-Rechnungen unter Verwendung der kürzlich bestimmten KF-Parameter von Cp<sub>3</sub>Er·B (B = CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> [6], MeTHF [7]).

Außerdem sollen die magnetochemischen Eigenschaften von Komplex **1** bestimmt und diese nach Vergleich mit den entsprechenden Werten von Cp<sub>3</sub>Tm·MeTHF (**2**) und Cp<sub>3</sub>Tm·CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (**3**) einer kritischen Bewertung unterzogen werden.

## 2. Experimentelles

Basenfreies Cp<sub>3</sub>Tm wurde gemäß der in Lit. [9,10] beschriebenen Methode dargestellt und hieraus in Anlehnung an die in Lit. [10–14] angegebenen Synthesvorschriften gepulvertes **1**, **2** und **3** präpariert.

Die Bestimmung der optischen und magnetooptischen Eigenschaften der Verbindung **1** erfolgte anhand von Proben, die mittels unterschiedlicher Synthesewege dargestellt worden waren. Bei der ersten Methode wurden ca. 10–20 mg frisch sublimiertes Cp<sub>3</sub>Tm in einer Rundkuvette vorgelegt und dann 3 ml des glasartig erstarrenden Lösungsmittelgemisches MeTHF–THF im Verhältnis 3:1 gegeben, wobei eine bodensatzfreie Lösung des Komplexes **1** resultierte. Parallel dazu wurde Verbindung **1** in Anlehnung an die von Chen et al. für die Synthese von Cp<sub>3</sub>Er·THF vorgeschlagene Methode [15] präpariert und in Form von MeTHF-Lösungen optisch und magnetooptisch untersucht. Die gemäß beiden Methoden synthetisierten Proben zeigten bei gleichen Meßtemperaturen innerhalb experimenteller Fehlergrenzen identische Absorptions- und magnetische Zirkulardichroismus (MCD)-Spektren. Dasselbe gilt auch für die in Form von KBr-Pillen bzw. als MeTHF-Lösungen aufgenommenen Absorptionsspektren von **1**.

Die Absorptionsmessungen erfolgten mittels des Spektrophotometers Cary 5E (Varian), und die Registrierung der MCD-Spektren wurde in den Bereichen 1680–1100 bzw. 900–440 nm mit Hilfe der Dichrographen J-200 D bzw. J-500 C (jeweils JASCO) unter Verwendung eines Elektromagneten mit der maximalen Feldstärke von 5 T vorgenommen. Für die Tieftemperatur-Absorptionsmessungen stand anfänglich (im Meßbereich 14 200–16 900 cm<sup>-1</sup>) ein mit fl. He beschickter Glas-Badkryostat zur Verfügung. Da dieser einzige am Institut verfügbare Badkryostat nach Regis-

trierung des oben genannten Intervalles irreparabel beschädigt worden war, erfolgte die Vermessung des Bereiches  $5500\text{--}14200\text{ cm}^{-1}$  unter Verwendung eines Transfer-Kryostaten (Modell Helitran LT-3-110 von Air Products), und nach Verbrauch des fl. He stand für den restlichen Spektralbereich lediglich ein 'Displex Closed-cycle Refrigerator'-Systems (Modell CSW 202 von Air Products) zur Verfügung. Ein Thermoelement zeigte dabei Temperaturen von 5 K bzw. 7 K an, die relativen Intensitäten von 'kalten' und 'heißen' Banden deuten jedoch darauf hin, daß die Meßtemperatur am Probenort eher ca. 30 K bzw. 50 K betragen haben dürfte. Für die Tieftemperatur-MCD-Messungen wurde ein auf 150 K thermostatisierter mit fl.  $\text{N}_2$  betriebener Transfer-Kryostat (Modell Helitran LT-3-110 von Air Products) verwendet.

Die Suszeptibilitätsmessungen von gepulvertem **1**, **2** und **3** erfolgten mit Hilfe eines weitgehend automatisierten Suszeptometers vom Typ SHE 950 SQUID [16].

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Magnetochemische befunde

In Abb. 1 ist die gemessene Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$  des Komplexes **1** veranschaulicht. Zu Vergleichszwecken sind dort auch die entsprechenden Kurven der Verbindungen **2** und **3** angegeben.

Bei Erfüllung der Randbedingung, daß die mittlere thermische Energie  $kT_M$  bei der Meßtemperatur  $T_M$  erheblich größer als die KF-Aufspaltung der Grundmannigfaltigkeit ist, kann im Falle von  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Verbindungen der erwartete Grenzwert von  $\mu_{\text{eff}}^2$  für hohe Temperaturen gemäß der Faustformel  $\mu_{\text{eff}}^2 = g_L^2 J(J+1)$  abgeschätzt werden [17], wobei  $J$  die Gesamtdrehimpulsquantenzahl, und  $g_L$  der Landé-g-Faktor des Grundmultipletts ist. Mit  $g_L = 7/6$  und  $J = 6$  werden für Thulium<sup>III</sup>-Verbindungen maximale  $\mu_{\text{eff}}^2$ -Werte von  $57.17\text{ BM}^2$  erwartet. Berücksichtigt man zusätzlich die Mischung von Multipletts der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J = 6$  über den Spin-Bahn-Kopplungsoperator [18], dann führt die modifizierte Wellenfunktion des Grundmultipletts zu einem geringfügig reduzierten  $\mu_{\text{eff}}^2$ -Wert von  $56.64\text{ BM}^2$ . Da sich die KF-Aufspaltung des Grundmultipletts  ${}^3\text{H}_6$  bei  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{B}$ -Addukten in der Gegend von  $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  bewegen dürfte, sollte dieser Grenzwert bei Raumtemperatur merklich unterschritten werden.

Bei Komplex **1** wird dieser Grenzwert jedoch bereits bei ca. 260 K erreicht, und im Falle von **2** sogar deutlich überschritten, während Verbindung **3** das erwartete Verhalten zeigt (vgl. Abb. 1). Wir erklären dieses ungewöhnliche Temperaturverhalten von **1** und **2** dadurch, daß Komplex **1** unter den Meßbedingungen geringfügig THF abspalte, und Verbindung **2** das

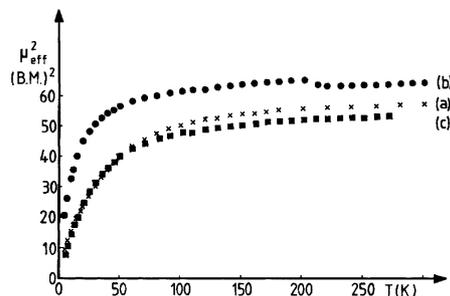


Abb. 1. Experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$  (a)  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{THF}$ ; (b)  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{MeTHF}$ ; (c)  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ .

merklich schwächer gebundene MeTHF weitgehend abgibt (festes  $(\text{MeCp})_3\text{Yb}\cdot\text{THF}$  ist z.B. in einer Mischung von Methylcyclohexan–Toluol im Verhältnis 3:1 bei Raumtemperatur stabil, dagegen spaltet festes  $(\text{MeCp})_3\text{Yb}\cdot\text{MeTHF}$  unter identischen Bedingungen MeTHF ab [19]), während der üblicherweise gravierend fester gebundene  $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ -Ligand ( $\text{Cp}_3\text{Eu}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$  ist z.B. im Gegensatz zu  $\text{Cp}_3\text{Eu}\cdot\text{THF}$  unzersetzt sublimierbar [20,21]) erhalten bleibt.

Die auf  $T = 0\text{ K}$  extrapolierten Tieftemperaturwerte der  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Kurve von Komplex **3**, aber näherungsweise auch die der Verbindungen **1** und **2**, gehen durch den Ursprung des Koordinatensystems. Dies bedeutet, daß ein unmagnetischer singulärer KF-Grundzustand vorhanden ist. Bei Vorliegen von  $C_{3v}$ -Symmetrie des effektiven KF sind bei geradzahligem  $f^n$ -Systemen nur die KF-Zustände der Symmetrien  $A_1$  und  $A_2$  singulär. Der steile Anstieg der  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Kurve von **1** im Bereich 4.2–50 K ist am ehesten mit der Existenz zweier niedrig gelegener, nur geringfügig separierter singulärer KF-Zustände mit hohen Anteilen von  $M_J = \pm 6$  erklärbar. Symmetriebetrachtungen zeigen, daß derartige Zustände von der Symmetrie  $A_1$  und  $A_2$  sind [22]. Ohne zusätzliche experimentelle Informationen oder Ergebnisse von KF-Rechnungen kann auf der alleinigen Grundlage magnetochemischer Messungen gepulverten Materials nicht entschieden werden, ob der KF-Grundzustand von der Symmetrie  $A_1$  und  $A_2$  ist.

Bekanntlich ändern sich die KF-Parameter einer Verbindungsklasse der 4f-Elemente nur geringfügig, falls man vom Nachbarelement zum betrachteten Element übergeht. Es ist deshalb naheliegend, den KF-Grundzustand von Komplex **1** auf rechnerischer Grundlage dadurch zu ermitteln, daß die bereits bekannten KF-Parameter von  $\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{MeTHF}$  [7] zusammen mit realistisch erscheinenden Parametern des freien  $\text{Tm}^{3+}$ -Ions in die Energiematrix des  $f^{12}$ -Systems eingesetzt werden und diese diagonalisiert wird. Dabei resultiert ein KF-Grundzustand mit einer Wellenfunktion der ungefähren Zusammensetzung  $0.70|+6\rangle + 0.70|-6\rangle - 0.11|0\rangle \pm \dots$  und ein erster angeregter Zustand mit der abgekürzten Wellenfunktion  $0.70|+6\rangle - 0.70|-$

$6 > \pm \dots$  Gemäß Symmetriebetrachtungen transformieren sich die erstere Wellenfunktionen wie die irreduziblen Darstellungen  $A_1$ , und die letztere wie  $A_2$  [22].

Bei Vorliegen eines effektiven KF von  $C_{3v}$ -Symmetrie und eines  $A_1$ -Grundzustandes sind Übergänge zu angeregten Zuständen zu  $A_1$ - und E-Symmetrie erlaubt, und diejenigen zu  $A_2$ -Symmetrie verboten [22,23].

### 3.2. Optische Befunde

Die vibronischen Kopplungseffekte sind bei Verbindung **1** merklich stärker ausgeprägt (s. Abb. 2–4) als bei den leichteren Homologen (ausgenommen hypersensitive Übergänge), sie sind jedoch deutlich schwächer als bei  $Cp_3Yb \cdot THF$  [24]. Die vibronischen Seitenbanden des hypersensitiven Überganges  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$  sowie des Überganges  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  der Paare  $Cp_3Ln \cdot THF$ –( $Cp-d_5$ ) $_3Ln \cdot (THF-d_8)$  ( $Ln=Nd, Yb$ ) haben wir bereits früher näher analysiert [24]. Dabei zeigte sich, daß offenbar nicht nur niederfrequente Skelett-, sondern auch höherfrequente Innerligandschwingungen koppeln [24]. Neben den CCC-Deformations- (ca. 620 bzw. 870  $cm^{-1}$ ), der  $\gamma$ -CH- (ca. 840  $cm^{-1}$ ), und der  $\delta$ -CH- (ca. 1070  $cm^{-1}$ ) koppelt im Innerligandbereich auch die  $\nu$ -CC-Schwingung (ca. 1370  $cm^{-1}$ ) [24] (Letztere wird mitunter auch als  $\delta_{as}(C-C)_{ip}$ -Schwingung bezeichnet.)

Geht man versuchsweise davon aus, daß bei **1** (ähnlich wie bei den oben erwähnten Komplexen) zumindest die KF-Aufspaltungsmuster der mit höheren Oszillatorstärken verbundenen Multipletts durch ihre vibronischen Seitenbanden (die auf Kopplung rein elektronischer Zustände mit der  $\nu$ -CC-Schwingung zurückzuführen sind) reflektiert werden, dann sollte eine Separation von erlaubten rein elektronischen und vibronischen Übergängen (wobei niederfrequente Skelettschwingungen koppeln) möglich sein. Außerdem erhoffen wir uns hierbei die Indikation von angeregten KF-Zuständen, zu denen Übergänge bei Vorliegen strenger  $C_{3v}$ -Symmetrie verboten sind.

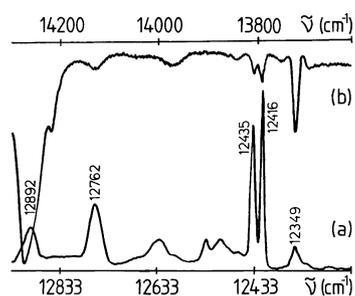


Abb. 2. Das 30 K-Absorptionsspektrum von  $Cp_3Tm \cdot THF$  im Bereich des Überganges  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  (a) rein elektronische und teilweise vibronische Übergänge (gemessen in Extinktion); (b) vibronische Übergänge bei koppelnder  $\nu$ -CC-Schwingung (gemessen in Transmission). Die untere Energieskala bezieht sich auf (a) und die obere auf (b). Dies gilt auch für die Abb. 3 und 4.

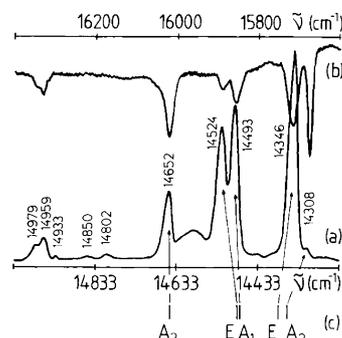


Abb. 3. Das 5 K-Absorptionsspektrum von  $Cp_3Tm \cdot THF$  im Bereich des Überganges  $^3H_6 \rightarrow ^3F_3/^3F_2$  (a) rein elektronische und teilweise vibronische Übergänge (gemessen in Extinktion); (b) vibronische Übergänge bei koppelnder  $\nu$ -CC-Schwingung (gemessen in Transmission).

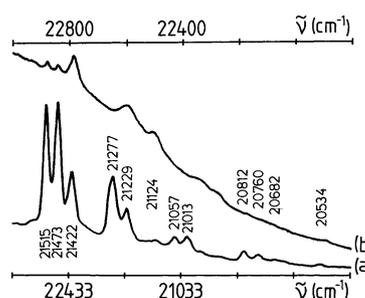


Abb. 4. Das 50 K-Absorptionsspektrum von  $Cp_3Tm \cdot THF$  im Bereich des Überganges  $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$  (a) rein elektronische und teilweise vibronische Übergänge (gemessen in Extinktion); (b) vibronische Übergänge bei koppelnder  $\nu$ -CC-Schwingung (gemessen in Extinktion).

Neben dem oben geschilderten, teilweise lösbaren Kopplungsproblem wird die KF-Analyse des Absorptionsspektrums von **1** zusätzlich durch energetisch niedrig gelegene angeregte KF-Niveaus (vide infra) sowie durch mögliche geringfügige Abweichungen von der idealen molekularen  $\psi$ - $C_{3v}$ -Symmetrie erschwert. Diese Symmetrierniedrigungseffekte können im Falle geradzahligter  $f^n$ -Systeme (wie bei diversen  $Cp_3Pr \cdot B$ -Addukten [25,26]) sowohl zu einer Aufspaltung der zweifach entarteten E-Zustände als auch zu schwächeren zusätzlichen Übergängen führen, die ursprünglich symmetrieverboten waren. Außerdem kann—ähnlich wie bei  $Cp_3Yb \cdot THF$  [24]—ein rein elektronischer Übergang mit einer Schwingung koppeln, und dadurch ein vibronischer Übergang resultieren, der eine vergleichbare Energie wie ein anderer rein elektronischer Übergang besitzt, und dadurch Bandenaufspaltungen auch singulärer Zustände vorgetauscht werden ('elektronische Fermi-Resonanz'). Die KF-Aufspaltungen der Multipletts  $^3F_3$  und  $^3F_2$  wurden zwar unter Verwendung eines Glas-Badkryostaten (ca. 5 K), aufgenommen nach dessen Zerstörung wurde ein Transfer- und nach Verbrauch des fl. He ein 'Closed-cycle'-Badkryostat benutzt, wobei lediglich Meßtemperaturen von ca. 30 K bzw. 50 K erzielt wurden (vgl. Experimentelles). Bei

diesen Temperaturen sind auch niedrig gelegene angeregte Zustände merklich thermisch populiert, so daß im UV/VIS/NIR-Spektrum neben den hier besonders interessierenden ‘kalten’ auch ‘heiße’ Übergänge zu verzeichnen sind, die häufig nicht ohne weiteres separiert werden können.

### 3.2.1. $^3H_6$

Diverse Banden im 50 K-Absorptionsspektrum, die mutmaßlich mit ‘kalten’ Übergängen verbunden sind, werden auf den langwelligen Flanken von Seitenbanden begleitet, die jeweils ca. 40–50, 90–100 und 130–150  $\text{cm}^{-1}$  vom jeweiligen ‘kalten’ Signal separiert sind (s. Abb. 4). Dies gestattet den Schluß, daß angeregte KF-Niveaus mit den oben genannten KF-Energien lokalisiert werden können. Im Raumtemperatur-Spektrum sind zwar zahlreiche zusätzliche, allerdings diffuse Signale zu verzeichnen, die jedoch nicht eine energetische Erfassung weiterer KF-Niveaus gestatten.

### 3.2.2. $^3F_4$

Bei  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$  treten die Übergänge zum angeregten Multiplett  $^3F_4$  zwischen 5615 und 6189  $\text{cm}^{-1}$  auf (vgl. Tabelle 1) [27]. Da in diesem Energieintervall auch C–H-Kombinationsschwingungen der Cp- und des THF-Liganden sowie des Lösungsmittels erwartet werden, sind die in Tabelle 1 angegebenen Übergänge zum angeregten Multiplett  $^3F_4$  nicht vollkommen zweifelsfrei f–f-Übergängen zuzuordnen.

An diese mutmaßlichen elektronischen Übergänge zum angeregten Multiplett  $^3F_4$  schließt sich eine Bandengruppe mit deutlichen Signalen zwischen ca. 6600 und 7400  $\text{cm}^{-1}$  an. Diese Gruppe von Signalen, für die Überwiegend CH-Kombinationsschwingungen des Lösungsmittels und Komplex 1 verantwortlich gemacht werden, stört die Beobachtung der vibronischen Seitenbanden, die auf die v-CC-Schwingung zurückzuführen sind, so daß die elektronische Natur der oben erwähnten Banden weiterhin nicht eindeutig belegt werden kann.

### 3.2.3. $^3H_5$

Die intensiveren Banden des Überganges  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$  (30 K-Spektrum) sind in Tabelle 1 angeführt.

Da bereits der rein elektronische Übergang  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$  mit einer geringen Oszillatorstärke verbunden ist, sind die mit der v-CC-Schwingung koppelnden vibronischen Übergänge kaum bemerkbar und deshalb zur Identifikation der rein elektronischen Übergänge nicht geeignet.

### 3.2.4. $^3H_4$

Neben diversen schwächeren und mittelstarken Signalen werden bei ca. 30 K fünf stärkere, teilweise asymmetrisch wirkende Banden mit Maxima bei 12349, 12416, 12435, 12762 und 12892  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet (vgl. Abb. 2). Dabei koppeln die Übergänge mit Bandenmaxima bei 12349, 12416, 12435 und 12762

Tabelle 1

Charakteristische Absorptionsbanden im Tieftemperatur-Absorptionsspektrum sowie Natur der Faraday-Terme im MCD-Spektrum von  $\text{Cp}_3\text{Tm} \cdot \text{THF}$

Multiplett	$\text{Cp}_3\text{Tm} \cdot \text{THF}$	Gefundener Faraday-Term	$\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tm}^{3+}$ <sup>a</sup>
$^3F_4$	5665 <sup>b</sup>		5615
	5810 <sup>b</sup>		5674
	5903 <sup>b</sup>		5784
	6062 <sup>b</sup>	–B	6005
	6171 <sup>b</sup>		6018
			6114
			6144
			6189
$^3H_5$	8245 <sup>b</sup>	+B	8258
	8265 <sup>b</sup>	+B	8301
	8506 <sup>b</sup>		8331
	8538 <sup>b</sup>		8465
	8576 <sup>b</sup>	–B?	8475
	8726 <sup>b</sup>	–B	8543
			8569
			8757
			8917
$^3H_4$	12349 <sup>b</sup>	–B	12556
	12416 <sup>b</sup>	–B	12635
	12435 <sup>b</sup>	–B	12697
	12762 <sup>b</sup>	–B	12813
	12892 <sup>b</sup>	+B	12843
			12872
			13017
			13048
$^3F_3$	14346 <sup>c</sup>	–B	14567
	14493 <sup>c</sup>	+B	14572
	14524 <sup>c</sup>	–B	14627
	14652 <sup>c</sup>		14658
			14626
			14690
			14726
$^3F_2$	14959 <sup>c</sup>	–B	15062
	14979 <sup>c</sup>	–B	15186
			15241
			15362
$^1G_4$	20534 <sup>d</sup>		20902
	20682 <sup>d</sup>	+B	21015
	20760 <sup>d</sup>	–B?	21061
	20812 <sup>d</sup>	–B	21527
	21013 <sup>d</sup>	–B	21595
	21057 <sup>d</sup>	–B	21618
	21229 <sup>d</sup>	–B?	21779
	21277 <sup>d</sup>	–B	
	21422 <sup>d</sup>	–B?	
21473 <sup>d</sup>	–B		
21515 <sup>d</sup>	–B		

Zu Vergleichszwecken ist auch das experimentelle KF-Aufspaltungsmuster von  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tm}^{3+}$  im Bereich der Multipletts  $^3F_4$ ,  $^3H_5$ ,  $^3H_4$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_2$  und  $^1G_4$  angegeben. Alle Werte in  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>a</sup> Lit. [27] entnommen.

<sup>b</sup> Im 30 K-Absorptionsspektrum beobachtet.

<sup>c</sup> Im 5 K-Absorptionsspektrum beobachtet.

<sup>d</sup> Im 50 K-Absorptionsspektrum beobachtet.

$\text{cm}^{-1}$  in eindeutiger Weise mit der v-CC-Schwingung und sind damit zweifelsfrei auf erlaubte erzwungene elektrische Dipol-Übergänge zurückzuführen. Eine

mögliche vibronische Seitenbande des ebenfalls mutmaßlich elektronischen Signals bei  $12\,892\text{ cm}^{-1}$  wird durch einen erheblich intensiveren ‘heißen Übergang’ der Gruppe  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  verdeckt (vgl. Abb. 2), und die Signale zwischen  $12\,450$  und  $12\,700\text{ cm}^{-1}$  haben keine eindeutigen vibronischen Gegenstücke.

### 3.2.5. ${}^3\text{F}_3/{}^3\text{F}_2$

In den Bereichen  $14\,567$ – $14\,726\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $15\,062$ – $15\,408\text{ cm}^{-1}$  treten bei  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$  die ‘kalten’ erzwungenen elektrischen Dipol-Übergänge zu den KF-Folgezuständen der Multipletts  ${}^3\text{F}_3$  und  ${}^3\text{F}_2$  auf (vgl. Tab. 2) [27]. Aufgrund der erwarteten größeren Kovalenz dürften allerdings bei Komplex 1 die energetischen Schwerpunkte dieser Multipletts merklich zu niedrigeren Energien verschoben sein. Die Übergänge zu  ${}^3\text{F}_2$  haben üblicherweise geringe Oszillatorstärken, so daß sie—auch wenn sie erlaubt sind—mitunter nicht lückenlos detektiert werden können. Bei Komplex 1 wird die Sachlage zusätzlich dadurch erschwert, daß die Kopplung der CCC-Deformationsschwingung (ca.  $620\text{ cm}^{-1}$ ) [24] mit den rein elektronischen Übergängen zum Multiplett  ${}^3\text{F}_3$  zu Energien führen, die mit den KF-Energien von  ${}^3\text{F}_2$  annähernd zusammenfallen.

Die Multipletts  ${}^3\text{F}_3$  und  ${}^3\text{F}_2$  spalten in einem exakt trigonal-pyramidalen KF in die Zustände  $\text{A}_1+2\text{A}_2+2\text{E}$  bzw.  $\text{A}_1+2\text{E}$  auf [22,23]. Die Bandenlagen der starken Signale bei ca.  $14\,346$  (bei Proben idealer Extinktion spaltet dieses Signal in zwei Komponenten bei  $14\,339$  und  $14\,353\text{ cm}^{-1}$  auf und sollte damit dem Übergang zu einem ursprünglich zweifach entarteten Endzustand entsprechen),  $14\,493$  und  $14\,524\text{ cm}^{-1}$  und die der nur mittelstarken bei  $14\,652\text{ cm}^{-1}$  bewegen sich in den erwarteten Grenzen des Multipletts  ${}^3\text{F}_3$ .

Die oben erwähnten vier stärkeren bzw. mittelstarken Banden koppeln mit der v-CC-Schwingung (wobei die elektronischen Banden etwa zwanzig- bis hundertmal stärker sind als die zugehörigen vibronischen), des weiteren ist eine scharfe vibronische Bande bei  $15\,675\text{ cm}^{-1}$  festzustellen (vgl. Abb. 3). Nimmt man an, daß hier ebenfalls die v-CC-Schwingung mit einer Energie von  $1367\text{ cm}^{-1}$  koppelt, dann hätte der entsprechende rein elektronische KF-Übergang eine Energie von  $14\,308\text{ cm}^{-1}$ . Im Absorptionsspektrum ist bei dieser Wellenzahl tatsächlich eine schwache Schulter zu verzeichnen (s. Abb. 3). Offenbar ist diese mit einem symmetrieverbotenen ‘kalten’ Übergang des Typs  $\text{A}_1 \rightarrow \text{A}_2$  zur Mannigfaltigkeit  ${}^3\text{F}_3$  zu korrelieren.

Im Erwartungsbereich des Multipletts  ${}^3\text{F}_2$  sind neben einem schwächeren Dublett bei  $14\,959$  und  $14\,979\text{ cm}^{-1}$  schwache Banden bei  $14\,802$ ,  $14\,850$  und  $14\,933\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 3) sowie 15 weitere sehr schwache Signale detektierbar. Auf alleiniger Basis der koppelnden v-CC-Schwingung kann lediglich das oben erwähnte Dublett elektronischen Übergängen zugeordnet werden (vgl. Abb. 3). Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden,

daß ein ursprünglich zweifach entartetes Niveau durch Symmetrierniedrigungseffekte in zwei Komponenten aufgespalten wird, und/oder die Kopplung der CCC-Deformationsschwingung (bei ca.  $620\text{ cm}^{-1}$  [24]) mit dem KF-Zustand bei  $14\,346\text{ cm}^{-1}$  zu einem vibronischen Zustand führt, der offenbar eine vergleichbare Energie wie ein rein elektronischer Zustand des Multipletts  ${}^3\text{F}_2$  hat, der demzufolge in zwei Komponenten vergleichbarer Intensität aufspaltet (‘elektronische Fermi-Resonanz’). Im Falle der Banden bei  $14\,802$ ,  $14\,850$  und  $14\,933\text{ cm}^{-1}$  können dennoch rein elektronische Übergänge nicht völlig ausgeschlossen werden.

### 3.2.6. ${}^1\text{G}_4$

Bei Vorliegen eines KF-Grundzustandes von  $\text{A}_1$ -Symmetrie werden insgesamt fünf ‘kalte’ elektronische Übergänge zu den beiden  $\text{A}_1$ - und den drei E-Folgezuständen des Multipletts  ${}^1\text{G}_4$  erwartet. Anstelle der fünf erwarteten ‘kalten’ Übergänge sind im 50 K-Absorptionsspektrum jedoch fünf Gruppen von Übergängen zu verzeichnen (vgl. Abb. 4a). Offenbar sind bei der Meßtemperatur von 50 K auch niedrig gelegene angeregte KF-Zustände merklich thermisch populiert, und die vibronischen Kopplungen niederfrequenter Skelettschwingungen sind nicht besonders ausgeprägt.

Die mit der v-CC-Schwingung verbundenen vibronischen Übergänge sind einer breiten intensiven Charge-transfer-Bande ‘aufgesetzt’ und sind deshalb mitunter nicht deutlich zu erkennen. Die elektronische Natur des Triplets bei  $21\,515$ ,  $21\,473$  und  $21\,422\text{ cm}^{-1}$  sowie der Banden bei  $21\,229$ ,  $21\,124$  und  $20\,534\text{ cm}^{-1}$  werden dennoch durch die entsprechenden vibronischen Übergänge belegt (vgl. Abb. 4b).

## 3.3. Magnetooptische Befunde

Im Falle metallorganischer f-Elementverbindungen mit energetisch isolierten singulären KF-Grundzuständen erweist sich die MCD-Spektroskopie als das wichtigste experimentelle Hilfsmittel bei der Aufklärung der Elektronenstrukturen dieser Verbindungen [22,28,29]. Unter diesen Bedingungen führen Übergänge zu unmagnetischen Endzuständen zu glockenkurvenartigen Kurvenzügen (positive oder negative Faraday-B-Terme), während Übergänge zu magnetisch aktiven zu sigmoiden (ableitungsartig aussehenden) Kurven (positive oder negative Faraday-A-Terme) Anlaß geben [22,28–30]. Häufig kann man aus den Vorzeichen der Faraday-A-Terme zusätzlich auf den dominanten Anteil von  $\pm M_J$  in der Wellenfunktion des magnetischen Endzustands geschlossen werden, so daß nicht nur singuläre und entartete angeregte KF-Zustände separiert, sondern letztere auch näher identifiziert werden können [22,28–30].

Um Spannungsdoppelbrechungen zu vermeiden, die häufig erheblich stärker als die gesuchten Faraday-

Effekte sind, wird idealerweise knapp oberhalb des Schmelzpunktes des jeweils verwendeten Lösungsmittels gearbeitet. Das hier verwendete 2-MeTHF hat einen Schmelzpunkt von 147 K, so daß bei der idealen Meßtemperatur mehrere angeregte KF-Niveaus merklich thermisch populiert sind (vide supra) und damit die beobachteten Kurvenzüge nicht nur durch die hier interessierenden ‘kalten’, sondern auch durch ‘heiße’ Übergänge hervorgerufen werden können.

Die Maxima der Absorptionsbanden ‘kalter’ Übergänge fallen häufig mit Maxima oder Minima der MCD-Kurve zusammen (es liegen somit nur wenig informative Faraday-B-Terme vor; auch der bei  $14\,308\text{ cm}^{-1}$  vorgetäuschte negative Faraday-A-Term dürfte in Wirklichkeit durch zwei Faraday-B-Terme unterschiedlichen Vorzeichens hervorgerufen werden), oder sie machen sich überhaupt nicht bemerkbar (vgl. Abb. 5), so daß die MCD-spektroskopischen Befunde bei Verbindung **1** nicht zu einer näheren Identifizierung der KF-Zustände beitragen.

### 3.4. Interpretation des Überganges ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$

Um eine erste Vorstellung von der Größe und den Vorzeichen der KF-Parameter einer betrachteten Verbindung zu erhalten, werden üblicherweise anfänglich Multipletts mit geringen Gesamtdrehimpulsquantenzahlen näher analysiert [23]. Im Falle von  $\text{Tm}^{\text{III}}$ -Verbindungen würde sich das Multiplett  ${}^3F_2$  anbieten, jedoch werden im Falle des Komplexes **1** im Erwartungsbereich dieses Überganges lediglich zwei schwache Signale eindeutiger elektronischer Natur bei  $14\,959$  und  $14\,979\text{ cm}^{-1}$  gefunden (vide supra). Da nicht auszuschließen ist, daß Symmetrierniedrigungseffekte oder ‘elektronische Fermi-Resonanz’ (vide supra) eine Bandenauf-

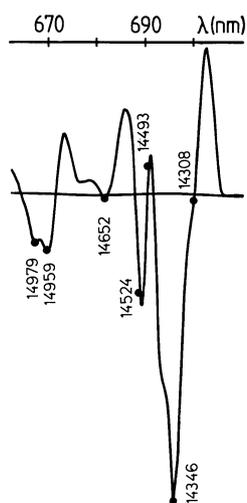


Abb. 5. Das 150 K-MCD-Spektrum von von  $\text{Cp}_3\text{Tm} \cdot \text{THF}$  im Bereich des Überganges  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3/{}^3F_2$ . Die Bandenmaxima des zugehörigen 50 K-Absorptionsspektrums werden durch ● gekennzeichnet.

spaltung bewirken, eignet sich der Übergang  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$  nicht für Interpretationszwecke.

Als Alternative bietet sich der Übergang  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$  an, dessen Absorptionsspektrum zudem bei ca. 5 K aufgenommen wurde, so daß hier störende ‘heiße’ Übergänge auszuschließen sind.

Wie bereits erwähnt, spaltet das Multiplett  ${}^3F_3$  in einem effektiven KF von  $C_{3v}$ -Symmetrie in die Komponenten  $A_1 + 2A_2 + 2E$  auf [22,23]. Von den  $5! = 120$  denkbaren Anordnungen der fünf KF-Folgezustände mit unterschiedlichen Linearkombinationen von  $|\pm M_J\rangle$  des Multipletts  ${}^3F_3$  können aufgrund der experimentellen Befunde zahlreiche Möglichkeiten ausgeschlossen werden: Wie bereits erwähnt, ist das niedrigste Niveau ( $14\,308\text{ cm}^{-1}$ ) dieses Multipletts von  $A_2$ -, und das zweitniedrigste ( $14\,346\text{ cm}^{-1}$ ) von E-Symmetrie. Außerdem könnte aufgrund der vergleichbar niedrigen Intensität der energiereichste KF-Zustand dieses Multipletts einem symmetrieverbotenen Übergang des Typs  $A_1 \rightarrow A_2$  entsprechen. Über eine Zuordnung der eng beieinanderliegenden KF-Niveaus bei  $14\,493\text{ cm}^{-1}$  und  $14\,524\text{ cm}^{-1}$  können auf alleiniger absorptionsspektroskopischer Basis keine Aussagen getroffen werden, wegen der zuvor bereits ‘vergebenen’ KF-Zustände von  $A_2$ -, E- und  $A_2$ -Symmetrie müssen sie sich wie die irreduziblen Darstellungen  $A_1$  und E (oder umgekehrt) transformieren.

Dieses partiell auf experimenteller Basis zugeordnete KF-Aufspaltungsmuster des Multipletts  ${}^3F_3$  soll nun mit dem verglichen werden, das sich auf der Grundlage der KF-Parameter von  $\text{Cp}_3\text{Er} \cdot \text{MeTHF}$  [7] und realistisch erscheinender Parameter des freien  $\text{Tm}^{3+}$ -Ions errechnet. Bezogen auf den berechneten Schwerpunkt des Multipletts  ${}^3F_3$  ist dieses KF-Aufspaltungsmuster in Abb. 3c veranschaulicht. Wie Abb. 3 zu entnehmen ist, werden die charakteristischen Züge des Absorptionsexperiments durch die KF-Rechnung wiedergegeben: Das berechnete energetisch am niedrigsten gelegene Niveau ist von der Symmetrie  $A_2$  (mit dominantem  $M_J = 0$ ), das zweitniedrigste von der Symmetrie E (mit dominantem  $M_J = \pm 1$ ) und das höchste von der Symmetrie  $A_2$  (mit dominantem  $M_J = -3$  (wobei  $-3$  kurz für die Linearkombination  $1/\sqrt{2}(|+3\rangle - |-3\rangle)$  steht)). Außerdem werden zwei quasi-entartete KF-Zustände mit  $M_J = +3$  (kurz für  $1/\sqrt{2}(|+3\rangle + |-3\rangle)$ ) und  $M_J = \mp 2$  der Symmetrien  $A_1$  bzw. E vorhergesagt, die im Experiment allerdings  $31\text{ cm}^{-1}$  separiert sind (vgl. Abb. 3). Verwendet man in der oben geschilderten KF-Rechnung anstelle der KF-Parameter von  $\text{Cp}_3\text{Er} \cdot \text{MeTHF}$  [7] die von  $\text{Cp}_3\text{Er} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$  [6], dann sind diese Energieniveaus um  $34\text{ cm}^{-1}$  separiert, wobei das tieferliegende von  $A_1$ -Symmetrie ist.

Auch im Falle der restlichen Multipletts, deren Absorptionsspektren bei Temperaturen von ca. 30 K bzw. 50 K aufgenommen wurden, liegen die berechneten KF-Energien in der Nähe intensiverer Signale; aller-

dings sind hier wegen den hohen Meßtemperaturen auch 'heiße' Übergänge zu verzeichnen, so daß Fehlzuordnungen vorerst nicht auszuschließen sind.

Offenbar beschreiben die KF-Parameter von  $\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{MeTHF}$  in groben Zügen die KF-Aufspaltungseffekte des Adduktes **1**. Dies wird auch durch die magnetochemischen Ergebnisse belegt: Die auf der Grundlage der van-Vleck-Beziehung [17] berechnete Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$  unter Verwendung der Wellenfunktionen von Verbindung **1** und der experimentell gefundenen KF-Energien der vier am niedrigsten und der berechneten der restlichen Energieniveaus der  $f^{12}$ -Konfiguration stimmt innerhalb der Zeichengenauigkeit mit der experimentellen Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$  des Komplexes  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$  überein (s. Abb. 1). Die oben erwähnten Wellenfunktionen wurden durch Diagonalisierung der Energiematrix des  $f^{12}$ -Systems erhalten, in die die KF-Parameter von  $\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{MeTHF}$  [7] zusammen mit realistischen erscheinenden Parametern des freien  $\text{Tm}^{3+}$ -Ions eingesetzt worden waren.

#### 4. Diskussion und schlußfolgerungen

Die hier in Form glasartig erstarrter Lösungen und KBr-Pillen aufgenommenen Tieftemperatur-Absorptionsspektren von Addukt **1** sind (bei vergleichbaren Temperaturen) innerhalb experimenteller Fehlergrenzen untereinander identisch, jedoch teilweise deutlich verschieden von den früher mitgeteilten sublimierten Materials [4]. Dieser Befund gestattet den Schluß, daß sich **1** bei der Sublimation partiell zersetzt haben dürfte und damit die früher mitgeteilten Bandenlagen [4] nicht für Komplex **1** charakteristisch sind. Die Möglichkeit einer Zersetzung von Addukt **1** bei niedrigem Druck wird zusätzlich durch die hier gefundenen ungewöhnlich hohen Raumtemperaturwerte von  $\mu_{\text{eff}}^2$  insbesondere von Verbindung **2** und im geringeren Maße von **1** (im Vergleich zum Hochtemperatur-Grenzwert) angedeutet. Dies würde auch den Sprung in der  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Kurve von **2** bei ca. 200 K erklären (vgl. Abb. 1).

Üblicherweise werden vibronische Kopplungen als lästige Erschwernis bei der Interpretation rein elektronischer Übergänge betrachtet. Bei der Verbindung **1** sowie bei **2** und **3** koppelt jedoch neben niederfrequenten Skelettschwingungen auch die  $\nu$ -CC-Schwingung, die mit einer Verschiebung von ca.  $1367\text{ cm}^{-1}$  ausschließlich die rein elektronischen Anteile der beobachteten Gruppen von Übergängen abbildet und so die elegante Separation elektronischer und niederfrequenter vibronischer Übergänge der Multipletts  ${}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{F}_3$ ,  ${}^3\text{F}_2$  und  ${}^1\text{G}_4$  gestattet. So konnten z.B. die in Lit. [4] als vibronisch betrachtete Bande hier eindeutig als rein elektronisch identifiziert werden, außerdem konnte gezeigt werden, daß die dort als dem Multiplett  ${}^3\text{F}_2$  zugehörig klassifizierten Banden in der Gegend von

$16000\text{--}16070\text{ cm}^{-1}$  in Wirklichkeit vibronischer Natur sind (vgl. Abb. 3).

Die KF-Aufspaltungseffekte der Multipletts  ${}^3\text{F}_4$ ,  ${}^3\text{H}_5$ ,  ${}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{F}_3$ ,  ${}^3\text{F}_2$  und  ${}^1\text{G}_4$  bewegen sich im Rahmen salzartiger  $\text{Tm}^{\text{III}}$ -Verbindungen mit größeren Ligandenfeldstärken (s. Tabelle 1) [27], wegen der größeren Kovalenz von Komplex **1** sind die Schwerpunkte dieser Multipletts jedoch zu geringeren Energien verschoben (s. Tabelle 1).

Versuche, angeregte singuläre und zweifach entartete angeregte KF-Zustände auf MCD-spektroskopischer Grundlage zu separieren, scheiterten weitgehend, da die beobachteten Bandenmaxima der Absorptionsübergänge üblicherweise wenig aussagekräftigen Faraday-B-Termen im 150 K-MCD-Spektrum entsprechen oder sich dort überhaupt nicht bemerkbar machen.

KF-Rechnungen auf der Grundlage der KF-Parameter von  $\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{MeTHF}$  [7] und realistisch erscheinender Parameter des freien  $\text{Tm}^{3+}$ -Ions führen zu einem KF-Aufspaltungsmuster, das mit den experimentellen Befunden in Einklang steht. Damit dürften die KF-Parameter von  $\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{MeTHF}$  und Komplex **1** vergleichbar sein, so daß erstere eine brauchbare Ausgangsbasis für eine spätere Parameterisierung des KF-Aufspaltungsmusters von **1** darstellen, das jedoch—im Gegensatz zu den hier erfolgten Messungen (mit Ausnahme der Übergänge  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ ,  ${}^3\text{F}_2$ )—auf der Grundlage von 5 K-Absorptionsmessungen abgeleitet werden muß. Zusätzliche Informationen erhoffen wir uns von Absorptionsmessungen weiterer  $\text{Cp}_3\text{Tm}\cdot\text{B}$ -Addukte sowie von optischen Polarisationsmessungen leicht orientierbarer orthorhombischer  $\text{Cp}_3\text{La}\cdot\text{EME}$ -Einkristalle (EME = Essigsäuremethylester) [31], die mit  $\text{Tm}^{3+}$ -Ionen dotiert wurden.

Die hier gefundene Abbildung der sowohl erlaubten als auch der symmetrieverbotenen elektronischen Übergänge von Komplex **1** durch die koppelnde  $\nu$ -CC-Schwingung gestattet möglicherweise auch im Falle der zahlreichen vibronischen Übergänge von  $(\text{MeCp})_3\text{Tm}$  [4] die Komplettierung der wenigen bereits bekannten Energieniveaus, die auf erlaubten Übergängen beruhen [4,5], durch solche, die in  $\psi$ - $D_{3h}$ -Symmetrie verboten sind.

Die 5 K-Absorptionsspektren diverser unorientierter Einkristalle von  $\text{KLn}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2$  [32,33] sowie von polykristallinem Material und MeTHF-Lösungen (jeweils ca. 30 K) [34] sind teilweise seit Jahrzehnten bekannt. Da die f-Elektronen dieser Verbindungsklasse bevorzugt ein zentrosymmetrisches KF wahrnehmen [35], sind die optischen Spektren überwiegend vibronischer Natur und verschlossen sich somit bislang einer näheren KF-theoretischen Analyse. Gegenwärtig prüfen wir, ob sich die zugrundeliegenden KF-Aufspaltungsmuster dieser Verbindungen wenigstens partiell auf der Grundlage der koppelnden  $\nu$ -CC-Schwingung ableiten lassen.

## Anerkennung

H.-D.A. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für großzügige 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.

## Literatur

- [1] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, J. Rebizant, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 622 (2001) 19.
- [2] W.T. Carnall, Privatmitteilung, (1982).
- [3] R.D. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 412.
- [4] R. Pappalardo, *J. Mol. Spectrosc.* 29 (1969) 13.
- [5] R. Klenze, Dissertation, Heidelberg 1985.
- [6] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 604 (2000) 296.
- [7] H. Reddmann, S. Jank, H. Schultze, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, in *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [8] H. Reddmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] E.O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 6 (1966) 141.
- [10] H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* 95 (1995) 865 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [11] R.D. Rogers, J.L. Atwood, A. Emad, D.J. Sicora, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 383.
- [12] Z. Ye, S. Wang, Y. Yu, L. Shi, *Inorg. Chim. Acta* 177 (1990) 97.
- [13] R. v.Ammon, R.D. Fischer, B. Kanellakopulos, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1072.
- [14] R. v.Ammon, B. Kanellakopulos, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 995.
- [15] W. Chen, G. Lin, J. Xia, G. Wei, Y. Zhang, Z. Jin, *J. Organomet. Chem.* 467 (1994) 75.
- [16] K. Rajnak, E. Gamp, R. Shinomoto, N.M. Edelstein, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5943.
- [17] J.H. van Vleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, 1932.
- [18] W.F. Krupke, J.B. Gruber, *Phys. Rev.* 139a (1965) 2008.
- [19] H. Breitbach, H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] M. Tsutsui, T. Takino, D. Lorenz, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 1.
- [21] B. Kanellakopulos, Privatmitteilung.
- [22] H.-D. Amberger, H. Reddmann, N.M. Edelstein, *Inorg. Chim. Acta* 141 (1988) 313.
- [23] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in: K.A. Gschneidner Jr., LeRoy Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, Band 23, Kapitel 155, Elsevier, Amsterdam 1996.
- [24] H.-D. Amberger, H. Schultze, *Spectrochim. Acta* 43A (1987) 1301.
- [25] H. Schulz, H. Schultze, H. Reddmann, M. Link, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* 424 (1992) 139.
- [26] H. Schulz, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* 443 (1993) 71.
- [27] J.B. Gruber, W.F. Krupke, J.M. Pointdexter, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3363.
- [28] H.-D. Amberger, W. Jahn, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta* 41A (1985) 465.
- [29] H.-D. Amberger, R.D. Fischer, K. Yünlü, *Organometallics* 5 (1986) 2109.
- [30] C. Görller-Walrand, L. Fluyt-Adriaens, *J. Less-Commun. Met.* 112 (1985) 175.
- [31] H. Schulz, H. Reddmann, C. Hagen, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [32] D.G. Hodgson, N.M. Edelstein, A. Streitwieser Jr., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] N.M. Edelstein, Privatmitteilung 1983.
- [34] K. Yünlü, H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] K.D. Warren, *Struct. Bonding* 33 (1976) 97 (und dort angegebene Literaturzitate).