



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Organometallic Chemistry 677 (2003) 35–45

Journal  
of Organometallic  
Chemistry[www.elsevier.com/locate/jorgchem](http://www.elsevier.com/locate/jorgchem)

# Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente LVI. Parametrische Analyse der Kristallfeld-Aufspaltungsmuster pseudo-trigonal-bipyramidal koordinierter O- und P- donorfunktionalisierter Ethylcyclopentadienyl-Komplexe des Neodym(III)<sup>☆</sup>

Hanns-Dieter Amberger<sup>a,\*</sup>, Hauke Reddmann<sup>a</sup>, Hans H. Karsch<sup>b</sup>, Volker W. Graf<sup>b</sup>,  
Changtao Qian<sup>c</sup>, Bing Wang<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Deutschland

<sup>b</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching, Deutschland

<sup>c</sup> Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 354 Fenglin Lu, Shanghai, 200032 China

Eingegangen am 30. Dezember 2002; eingegangen in revidierter Form am 31. März 2003; akzeptiert am 31. März 2003

## Zusammenfassung

Die Absorptionsspektren von pseudo-trigonal-bipyramidal koordiniertem  $\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$  (**1**) und  $\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$  (**2**) wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen gemessen. Den erhaltenen Spektren wurden die zugrundeliegenden partiellen Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster entnommen und durch Anpassung der Parameter eines phänomenologischen Hamilton-Operators simuliert. Bei 55 bzw. 53 Zuordnungen wurden für die Komplexe **1** und **2** reduzierte r.m.s.-Abweichungen von  $31\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $23\text{ cm}^{-1}$  erzielt. Die verwendeten Parameter gestatten die Bestimmung der jeweils von den  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen wahrgenommenen Ligandenfeldstärken der Verbindungen **1** und **2**, die Einordnung dieser Komplexe in verkürzte empirische nephelauxetische und relativistische nephelauxetische Serien und die Aufstellung ihrer experimentorientierten nichtrelativistischen und relativistischen Molekülorbitalschemata im f-Bereich.

© 2003 Published by Elsevier Science B.V.

## Abstract

The absorption spectra of pseudo trigonal bipyramidally coordinated  $\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$  (**1**) and  $\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$  (**2**) have been measured at room and low temperatures. From the spectra obtained, truncated crystal field (CF) splitting patterns of these compounds are derived, and simulated by fitting the parameters of a phenomenological Hamiltonian. For 55 and 53 assignments, respectively, reduced r.m.s. deviations of 31 and  $23\text{ cm}^{-1}$  are achieved for complexes **1** and **2**. The parameters derived allow the estimation of the crystal field strength experienced by the  $\text{Nd}^{3+}$  central ions of compounds **1** and **2**, the insertion of these complexes into truncated empirical nephelauxetic and relativistic nephelauxetic series, and the setup of their experimentally-based non-relativistic and relativistic molecular orbital schemes in the f range.

© 2003 Published by Elsevier Science B.V.

**Schlüsselwörter:** Neodymium; Donor functionalized cyclopentadienyl ligand; Optical properties; Crystal field analysis; Molecular orbital schemes

## 1. Einführung

Die axiale Koordination der pseudo-trigonal-ebenen  $\text{Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-lanthanid(III)} (\text{Cp}_3\text{Ln})$ -Einheit kann entweder durch sterisch extrem wenig an-

<sup>☆</sup> LV. Mitteilung siehe [1].

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

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

spruchsvolle Nitrilliganden [2–8] oder durch Chelatbildung N-, O-, P- und S-donorfunktionalisierter Ethyl-Seitenketten der Cp-Liganden erfolgen [9–13]. Die chemisch extrem labilen und nur als Festkörper existierenden Bisnitriladdukte zersetzen sich selbst bei geringsten Beeinträchtigungen wie Pressen von Pillen, Anlegen von Hochvakuum, Bestrahlung mit intensiverem Laserlicht, Lösungsversuche oder längerfristige Aufbewahrung unter trockener Inertgasatmosphäre [6–8], so daß sie bislang nur anhand der Durchstrahlung größerer transparenter Einkristalle absorptionspektroskopisch untersucht werden konnten [6,7].

Durch Einbau von  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen in eine  $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$ -Matrix kann die Stabilität der (optisch verdünnten)  $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ -Bisaddukte ( $\text{Ln} = \text{Ce-Sm, Tb}$ ) deutlich gesteigert werden, so daß nun zusätzlich auch Lumineszenzspektren bei üblicher Laserleistung aufgenommen werden können [8,14,15]. Um ausreichende Extinktionswerte der Absorptionsübergänge und befriedigende Signal-zu-Rauschen-Verhältnisse zu erzielen, müssen allerdings die transparenten Teile der stabförmigen  $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2 \cdot \text{Ln}^{3+}$ -Kristalle nur schwierig zu erreichende Mindestabmessungen von  $1.5 \times 1.5 \times 4$  mm besitzen [8,14,15].

Dagegen sind die oben erwähnten Chelatkomplexe chemisch erheblich stabiler, so daß sie längerfristig in glasartig erstarrenden Inertlösungsmitteln und mehrere Stunden im besser glasig erstarrenden polaren Lösungsmittel 2-Methyltetrahydrofuran unzersetzt gelöst werden können [15,16]. Somit besteht die Möglichkeit, exzellent aufgelöste Tieftemperatur-Absorptionsspektren der  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Chelate zu erhalten, auf deren Grundlage ihre Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster abgeleitet werden können.

Über die Erfassung und Parametrisierung der KF-Aufspaltungsmuster von  $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Sm}$ ) haben wir bereits früher berichtet [15,16], so daß es naheliegend war, auch noch die ausstehende Nd-Verbindung zu untersuchen.

Es war das ursprüngliche Ziel der vorliegenden Arbeit, die auf experimenteller Basis abgeleiteten KF-Aufspaltungsmuster der Verbindungen  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$  (**1**),  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SEt})_3$ , und  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$  (**2**) zu parametrisieren und die verwendeten Parameter hinsichtlich spektrochemischer, nephelauxetischer und relativistischer nephelauxetischer Effekte zu analysieren. Dabei sollte insbesondere der Trend dieser Effekte beim Gang von einem harten (O) zu weichen (S, P) Donorliganden unterschiedlicher Hauptgruppen näher untersucht werden. Die Resynthese von  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SEt})_3$  gelang jedoch vorläufig nicht [17], so daß im Rahmen der vorliegenden Arbeit lediglich die Verbindungen **1** und **2** behandelt werden.

## 2. Experimentelles

Der Chelatkomplex **1** wurde gemäß Lit. [11] und die Verbindung **2** in Anlehnung an Lit. [12] synthetisiert.

Die Absorptionsspektren des Komplexes **1** (2-MeTHF-Lösung) wurden bereits vor einigen Jahren mit Hilfe des älteren Photospektrometers Cary 17 als Funktion der Wellenlänge, und die von **2** (Methylcyclohexan/Toluol-Lösung im Verhältnis 1:1) unter Verwendung des moderneren Photospektrometers Cary 5E (beide Firma Varian) als Funktion der Wellenzahl aufgenommen. Wegen unterschiedlicher Energieangaben (Wellenlänge bzw. Wellenzahl) lassen sich die Absorptionsspektren beider Verbindungen nicht unmittelbar vergleichen. Um die Zahl der Abbildungen zu reduzieren, werden im Rahmen der Abbildungen 3–5 lediglich die Absorptionsspektren von Komplex **2** veranschaulicht. Die Kühlung der Probe **1** erfolgte unter Benutzung eines mit fl.  $\text{N}_2$  betriebenen Transferkryostaten des Typs Helitran LT-3-110 der Firma Air Products (Proben temperatur ca. 90 K), und die von Verbindung **2** unter Gebrauch eines 'Displex Closed-cycle Refrigerator'-Systems, Modell CSW 202 (Proben temperatur ca. 5–15 K) sowie eines mit fl.  $\text{N}_2$  beschickten Badkryostaten (Proben temperatur ca. 80 K).

## 3. Symmetriebetrachtungen, Auswahlregeln und phänomenologischer Hamilton-Operator

Den Molekülstrukturen der Komplexe **1** und **2** ist zu entnehmen, daß das  $\text{Nd}^{3+}$ -Zentralion jeweils von den drei (substituierten) Cp-Ringen pseudo-äquatorial und von zwei der drei L ( $\text{L} = \text{O, P}$ )-Atome der donorfunktionalisierten Ethylseitenketten axial koordiniert ist (s. Abb. 1 und 2). Berücksichtigt man lediglich die Schwerpunkte der Cp-Ringe und nimmt man vereinfachend an, daß die beiden Nd–L-Abstände gleich sind und der Bindungswinkel L–Nd–L  $180^\circ$  beträgt, dann liegt ein effektives KF der Symmetrie  $D_{3h}$  vor. In Wirklichkeit differieren jedoch sowie die Nd–O-Abstände um  $0.115 \text{ \AA}$  [11], und die Nd–P-Abstände um  $0.03 \text{ \AA}$  [12], und die Bindungswinkel O–Nd–O bzw. P–Nd–P betragen  $175.0^\circ$  [11] bzw.  $176.5^\circ$  [12].

Unter dem Einfluß der interelektronischen Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung zerfällt die  $f^3$ -Konfiguration von  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Verbindungen in zahlreiche  $2^S + 1L_J$ -Multipletts mit  $1/2 \leq J \leq 17/2$ . Bei Berücksichtigung der Störung eines effektiven KF von  $D_{3h}$ -Symmetrie resultieren KF-Zustände, die sich wie die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_7, \Gamma_8$  und  $\Gamma_9$  der Doppelgruppe  $D'_{3h}$  transformieren [18], Anhang 6, S. 262. Unter Annahme des bei  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Verbindungen üblichen Mechanismus der induzierten elektrischen Dipolstrahlung [19] gelten für die Übergänge zwischen diesen Zuständen

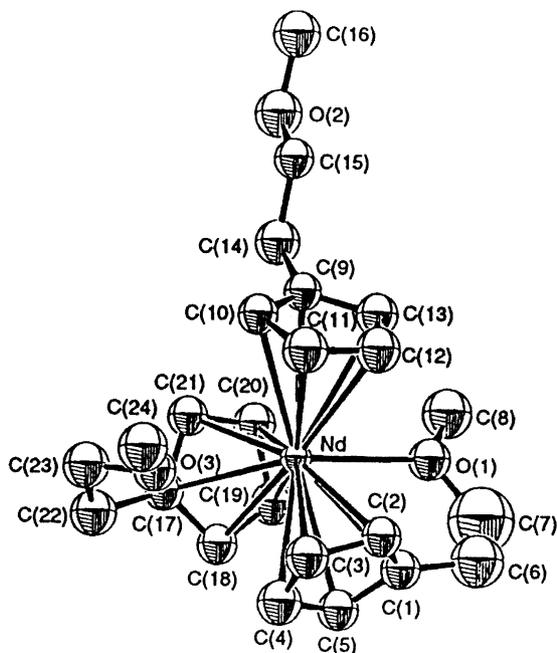
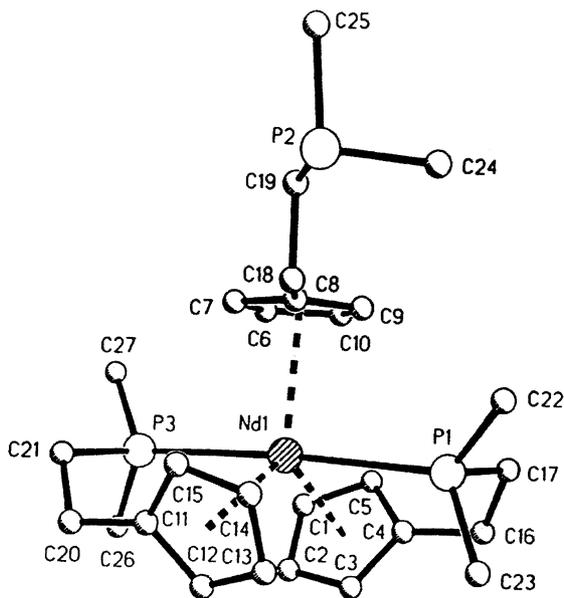
Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$  im Kristall [11].Abb. 2. Molekülstruktur von  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$  im Kristall [12].

Tabelle 1

Auswahlregeln für Übergänge mit erzwungenem elektrischen Dipolcharakter gelöster ungeradzahlgiger  $f^n$ -Systeme, die Kristallfeldern der Symmetrie  $D_{3h}$  ausgesetzt sind

$D_{3h}$	$\Gamma_7$	$\Gamma_8$	$\Gamma_9$
$\Gamma_7$	– <sup>a</sup>	+	+
$\Gamma_8$	+	–	+
$\Gamma_9$	+	+	+

<sup>a</sup> +erlaubt, –verboten.

(in Lösung) die in Tabelle 1 angeführten Auswahlregeln [18], Anhang 5, S.255.

Bei Vorliegen von strenger  $D_{3h}$ -Symmetrie des effektiven KF und eines Grundzustandes von  $\Gamma_7$ -Symmetrie (vide infra) sind gemäß Tabelle 1 die ‘kalten’ Absorptionsübergänge  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$  symmetrieverboten, wegen unterschiedlicher Nd–L-Abstände und von  $180^\circ$  abweichender Bindungswinkel (vide supra) dürfte dieses Verbot jedoch teilweise durchbrochen werden. Zum Beispiel sind beim früher untersuchten  $f^5$ -System  $\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$  die dort verbotenen ‘kalten’  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$ -Übergänge [16], und beim  $f^2$ -System  $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$  die verbotenen  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{1,5}$ -Übergänge teilweise beobachtbar [15]. Außerdem äußert sich die oben beschriebene Symmetrierniedrigung bei der letzteren Verbindung dadurch, daß die Übergänge von totalsymmetrischen Ausgangszuständen zu (in  $D_{3h}$ -Symmetrie) entarteten Endzuständen in den Absorptions- und Lumineszenzspektren teilweise in zwei Komponenten aufgespalten sind [15].

Wie nachstehend beschrieben, können die Matrixelemente innerhalb einer  $f^3$ -Konfiguration als Summe eines Hamilton-Operators des freien Ions ( $H_{\text{FI}}$ ) und des KF ( $H_{\text{KF}}$ ) ausgedrückt werden:

$$H = H_{\text{FI}} + H_{\text{KF}}, \quad \text{mit}$$

$$H_{\text{FI}} = \sum_{k=0,2,4,6} f_k F^k(nf, nf) + a_{\text{SB}} \zeta_{4f} + \alpha L(L+1) \\ + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{t=2,3,4,6,7,8} t_i T^i + \sum_{k=0,2,4} m_k M^k \\ + \sum_{k=2,4,6} p_k P^k \quad [20]$$

$$H_{\text{KF}}(D_{3h}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} \\ + B_6^6 (C_{-6}^{(6)} + C_6^{(6)}) \quad [21]$$

Die  $F^k(nf, nf)$  und  $\zeta_{4f}$  stellen dabei die Radialanteile der Coulomb-Abstoßung und der Spin-Bahn-Kopplung der f-Elektronen dar, während  $f_k$  und  $a_{\text{SB}}$  für die winkelabhängigen Teile dieser Wechselwirkungen stehen. Mit  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  werden die Parameter der Zweiteilchen-Wechselwirkungen bezeichnet.  $G(G_2)$  und  $G(R_7)$  sind die Casimir-Operatoren der Gruppen  $G_2$  und  $R_7$ , und  $L$  der Gesamtdrehimpuls. Die Produkte  $t_i T^i$  beschreiben den Einfluß von Dreielektronenwechselwirkungen, wobei  $T_i$  den Parameter und  $t^i$  den Operator darstellt. Die Parameter  $M^k$  berücksichtigen die Spin–Spin- und Spin–andere Bahn-Wechselwirkungen, und die Parameter  $P^k$  tragen elektrostatischen Spin–Bahn-Wechselwirkungen mit höheren Konfigurationen Rechnung, wobei  $m_k$  und  $p_k$  die entsprechenden Operatoren sind [20]. Die Wechselwirkung des KF für  $D_{3h}$ -Symmetrie wird durch Produkte der anzupassenden KF-Parameter  $B_q^k$  und der Tensoroperatoren  $C_q^{(k)}$  beschrieben [21].

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Erfassung, Ableitung und Simulation der KF-Aufspaltungsmuster

Die KF-Aufspaltungsmuster des Grundmultipletts  ${}^4I_{9/2}$  von  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Verbindungen werden zweckmäßigerweise dem zumindest auf der langwelligen Seite energetisch isolierten ‘heißen’ Übergang  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  entnommen [7]. In einem effektiven KF der Symmetrie  $D_{3h}$  zerfällt das Multiplett  ${}^4I_{9/2}$  in die Komponenten  $2\Gamma_7 + \Gamma_8 + 2\Gamma_9$ , und das Multiplett  ${}^2P_{1/2}$  gibt zu einem KF-Zustand von  $\Gamma_8$ -Symmetrie Anlaß. Gemäß den Auswahlregeln der Tabelle 1 sollte der oben angegebene Übergang bei Vorliegen strenger  $D_{3h}$ -Symmetrie und einem  $\Gamma_7$ -KF-Grundzustand (vide infra) zu vier (einem ‘kalten’ und drei ‘heißen’) und bei gravierenderen Symmetrierniedrigungen zu fünf Signalen Anlaß geben (vgl. Tabelle 1).

In der Tat werden bei Raumtemperatur bei den Komplexen **1** und **2** jeweils fünf Signale gefunden, die im Falle von Verbindung **2** bei 23023, 22983, ca. 22900, ca. 22670 und ca. 22635  $\text{cm}^{-1}$  liegen (s. Abb. 3a). Demnach sollten angeregte KF-Zustände 43, ca. 120, ca. 355 und ca. 390  $\text{cm}^{-1}$  über dem KF-Grundzustand vorliegen. Im 80 K-Spektrum treten die Banden bei 23023 und 22983  $\text{cm}^{-1}$  deutlich, und die bei ca. 22670  $\text{cm}^{-1}$  sowie 22635  $\text{cm}^{-1}$  (jeweils Raumtemperaturwerte) noch andeutungsweise auf, während die bei ca.

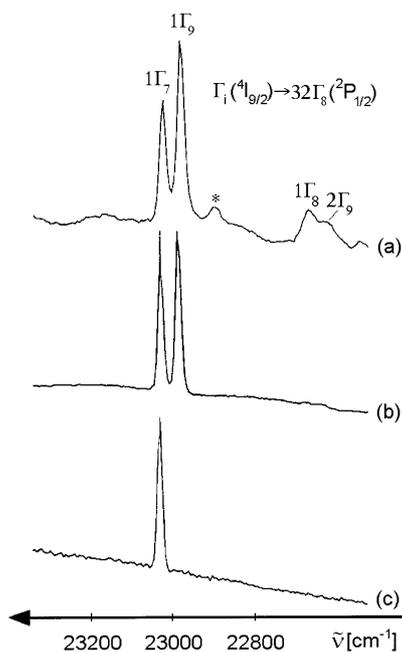


Abb. 3. Absorptionsspektrum von Verbindung **2** im Bereich des Überganges  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ : (a) bei Raumtemperatur; (b) ca. 80 K; (c) ca. 5 K. Die  $\Gamma_i$  bezeichnen die Ausgangszustände des Multipletts  ${}^4I_{9/2}$ . \* kennzeichnet einen ‘heißen’ Übergang zum höhergelegenen Multiplett  ${}^2D_{15/2}$ .

22900  $\text{cm}^{-1}$  vollkommen verschwunden ist (s. Abb. 3b). Gemäß der Boltzmann-Statistik sollte der angeregte Zustand ca. 120  $\text{cm}^{-1}$  über dem KF-Grundzustand bei ca. 80 K thermisch erheblich stärker populiert sein als die bei ca. 355 und ca. 390  $\text{cm}^{-1}$ , und damit sollte sich die Intensität des Signals bei 22900  $\text{cm}^{-1}$  langsamer abschwächen als die der Banden bei ca. 22670 und 22635  $\text{cm}^{-1}$ . Da dies nicht der Fall ist, muß gefolgert werden, daß das Signal bei ca. 22900  $\text{cm}^{-1}$  einem ‘heißen’ Übergang zum höhergelegenen KF-Folgezustand  $33\Gamma_7({}^2D_{15/2})$  entspricht (s. Tabelle 3). Der entsprechende ‘kalte’ Übergang ist symmetrieverboten und konnte bei den Komplexen **1** und **2** auch nicht experimentell erfaßt werden; die KF-Rechnung für **2** sagt den Zustand  $33\Gamma_7({}^2D_{15/2})$  jedoch bei 23601  $\text{cm}^{-1}$  voraus (s. Tabelle 3). Sollte dieser Wert dem experimentellen entsprechen, dann hätte der angeregte Ausgangszustand des oben besprochenen ‘heißen’ Überganges eine KF-Energie von ca. 700  $\text{cm}^{-1}$ , was mit dem berechneten Wert von 817  $\text{cm}^{-1}$  grob übereinstimmen würde (s. Tabelle 3).

Die energetische Erfassung der KF-Folgezustände der angeregten Multipletts erfolgte im Falle von Komplex **1** auf der Grundlage des 90 K- und bei Verbindung **2** auf der Basis des bei ca. 5–15 K aufgenommenen Absorptionsspektrums (s. Abb. 4 und 5).

Ähnlich wie bei den  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ -Einkristallen konnten wir auch bei den gelösten Verbindungen **1** und **2** keine Absorptionsübergänge zu den KF-Folgezuständen der Multipletts  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$  und  ${}^4I_{15/2}$  feststellen. Im Bereich zwischen ca. 11300 und ca. 23150  $\text{cm}^{-1}$  besteht eine weitgehende 1:1-Korrelation zwischen den relativen Intensitäten der Absorptionsübergänge von  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  und der Komplexe **1** und **2**. Es ist deshalb naheliegend, die bei den letzteren Verbindungen beobachteten Absorptionsübergänge im oben genannten Bereich gemäß den bereits interpretierten von  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  [8] zuzuordnen. Im Energiebereich  $> 23150 \text{ cm}^{-1}$  sind im 90 K-Absorptionsspektrum von Verbindung **1** jeweils schwächere ‘kalte’ Signale in der Gegend von ca. 24000 und 26100  $\text{cm}^{-1}$  sowie fünf ‘kalte’ intensive Banden zwischen 27000 und 28000  $\text{cm}^{-1}$  beobachtbar (vgl.

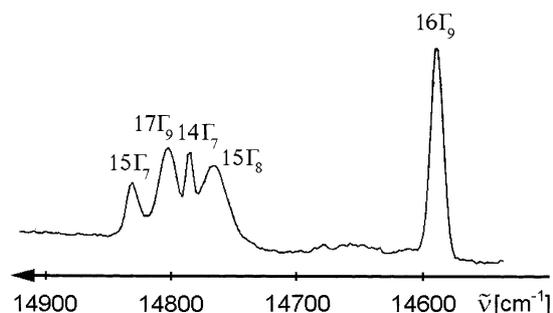


Abb. 4. Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von Verbindung **2** im Bereich des Überganges  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ .

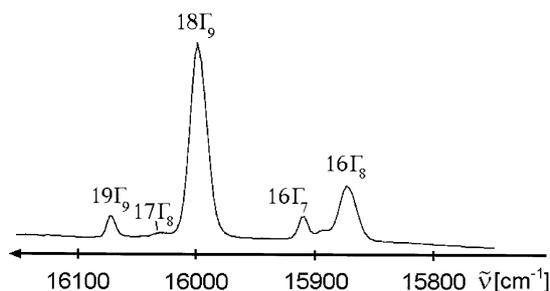


Abb. 5. Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von Verbindung 2 im Bereich des Überganges  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{21/2}$ .

Tabelle 2). Bei Komplex 2 sind die oben erwähnten schwachen Signale nicht, die stärkeren jedoch deutlich zu verzeichnen (vgl. Tabelle 3). Die letzteren treten auch im Falle von  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  –allerdings breit– bei ca. 27214, 27479, 27636, 27962 und 28130  $\text{cm}^{-1}$  auf (vide infra).

Die offenen Parameter des oben erläuterten phänomenologischen Hamilton-Operators wurden den experimentell ermittelten KF-Aufspaltungsmustern der Komplexe 1 und 2 angepaßt. Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden  $\alpha$  sowie  $\beta$  von  $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{MeTHF}$  übernommen [22], und  $\gamma$ ,  $T^i$ ,  $M^k$ , und  $P^k$  auf die entsprechenden Werte von  $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$  festgelegt [19]; die restlichen Parameter wurden variiert. Bei 55 bzw. 53 Zuordnungen wurden für die Komplexe 1 und 2 reduzierte r.m.s.-Abweichungen von 31  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 23  $\text{cm}^{-1}$  erzielt (s. Tabellen 2–4).

#### 4.2. Temperaturabhängigkeit von $\mu_{\text{eff}}^2$

Unter Verwendung der Wellenfunktionen und Eigenwerte der beiden Anpassungen wurden für die Verbindungen 1 und 2 die Temperaturabhängigkeiten von  $\mu_{\text{eff}}^2$  auf der Grundlage der van-Vleck-Beziehung [23] berechnet (im Falle des sehr tief liegenden ersten angeregten Zustandes wurde jedoch jeweils anstelle der berechneten die experimentelle KF-Energie verwendet). Um etwaige Kovalenzeffekte zu berücksichtigen, wurde dabei der geläufige Magnetfeld-Operator  $L+2S$  durch  $kL+2S$  ersetzt ( $k$  steht für den Orbitalreduktionsfaktor [24] und nimmt bei  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Verbindungen Werte zwischen 0.95 und 1.0 an). Die berechneten Temperaturabhängigkeiten von  $\mu_{\text{eff}}^2$  der Komplexe 1 und 2 sind vergleichbar mit der experimentellen von  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  [8] (vgl. Abb. 6). Dagegen ist die gemessene von Komplex 2 (4.2 K:  $\mu_{\text{eff}}^2 = 2.12 \mu_B^2$ ; 77 K:  $\mu_{\text{eff}}^2 = 4.77 \mu_B^2$ ; Raumtemperatur:  $\mu_{\text{eff}}^2 = 7.05 \mu_B^2$  [25]) innerhalb des gesamten Messbereiches deutlich niedriger als die bei Vorliegen von Paramagnetismus berechnete. Da Komplex 2 sowohl vor als auch nach der Magnetismusmessung identische Absorptions- und magnetische Zirkulardichroismus-Spektren aufwies, und kooperative Phänomene angesichts der vorliegenden Kristall- und Molekülstruktur

ausgeschlossen werden können, haben wir vorerst keine Erklärung für die zu niedrigen experimentellen  $\mu_{\text{eff}}^2$ -Werte.

#### 4.3. Aufstellung der experimentorientierten MO-Schemata

Die Einsetzung der KF-Parameter der Chelatkomplexe 1 bzw. 2 in die Energiematrix des spinfreien, und die Einsetzung der KF- und Spin-Bahn-Kopplungsparameter von 1 bzw. 2 in die Energiematrix des spinbehafteten  $f^1$ -Systems führt –nach deren Diagonalisierung– zu den in den Abb. 7 und Abb. 8 veranschaulichten experimentorientierten nichtrelativistischen [26] bzw. relativistischen [27] MO-Schemata. Zu Vergleichszwecken werden dort auch diejenigen von  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  [8] angegeben.

Die experimentorientierten nichtrelativistischen MO-Schemata aller drei Verbindungen weisen die gleichen charakteristischen Züge auf: Die höherenergetischen singulären f-Orbitale  $f_{y(3x^2-y^2)}$  und  $f_{z^3}$  sind voneinander und von dem teilweise entarteten Orbitaltripel  $f_{xz^2}/f_{yz^2}$ ,  $f_{z(x^2-y^2)}/f_{xyz}$  und  $f_{x(x^2-3y^2)}$  deutlich energetisch separiert. Dieses Orbitaltripel weist jedoch bei den hier untersuchten Verbindungen jeweils unterschiedliche Sequenzen auf (s. Abb. 7).

Bei den relativistischen MO-Schemata sind lediglich bei den Zuständen  $\Gamma_7$  und  $\Gamma_9$  des Multipletts  $J = 7/2$  Überkreuzungen zu verzeichnen (s. Abb. 8).

## 5. Diskussion

Die bei Verbindung 1 festgestellten merklich unterschiedlichen Nd–O-Abstände äußern sich in der häufigen Durchbrechung des Symmetrieverbotes für (‘kalte’)  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ -Übergänge, während dieses Verbot beim symmetrischeren 2 weitgehend befolgt wird (s. Tabellen 2 und 3).

Die in Tabelle 4 angegebenen Parametersätze beschreiben die KF-Aufspaltungsmuster der Komplexe 1 und 2 mit der üblichen Güte von  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Verbindungen mit größeren KF-Aufspaltungseffekten (vide infra). Allerdings ist die reduzierte r.m.s.-Abweichung bei der Verbindung 2 mit 23  $\text{cm}^{-1}$  deutlich niedriger als bei 1 (31  $\text{cm}^{-1}$ ). Dies entspricht aber der allgemeinen Erfahrung, daß die r.m.s.-Abweichung bei Verbindungen mit geringeren Ligandenfeldstärken merklich geringer ist als bei solchen mit größeren. Ein weiterer Grund für die größere r.m.s.-Abweichung bei 1 könnte darin liegen, daß hier die ideale  $D_{3h}$ -Symmetrie doch gravierender gestört ist.

Ähnlich wie bei diversen anderen Molekülkomplexen des  $\text{Nd}^{\text{III}}$  (s. Tabelle 5, Literaturangaben) werden die KF-Aufspaltungsmuster der stark mischenden Multipletts  ${}^4G_{5/2}$  und  ${}^2G_{17/2}/{}^4G_{7/2}$  (hypersensitiver Bereich)

Tabelle 2

Vergleich des berechneten und des experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ . Alle Werte in  $\text{cm}^{-1}$ 

Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	
$^4\text{I}_{9/2}$ <sup>a</sup>	$1\Gamma_7$ <sup>b</sup>	$\pm 5/2$ <sup>c</sup>	0	0	$^2\text{G}_{17/2}$	$19\Gamma_7$	$\pm 5/2$	17365
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_9$	$\pm 3/2$	51	$56$ <sup>d</sup>	$^2\text{G}_{17/2}$	$21\Gamma_9$	$\pm 3/2$	17381 (17308)
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_8$	$\pm 1/2$	302		$^2\text{G}_{17/2}$	$19\Gamma_8$	$\pm 1/2$	17398 (17328)
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_9$	$\pm 9/2$	479	$489$ <sup>d</sup>	$^2\text{G}_{17/2}$	$20\Gamma_7$	$\pm 7/2$	17437 17450
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_7$	$\pm 7/2$	901		$^4\text{G}_{7/2}$	$21\Gamma_7$	$\pm 5/2$	18723 18776
$^4\text{I}_{11/2}$	$2\Gamma_8$	$\pm 1/2$	2100		$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_9$	$\pm 3/2$	18905 18898
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_9$	$\pm 3/2$	2132		$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_7$	$\pm 7/2$	18966 19006
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_7$	$\pm 5/2$	2174		$^4\text{G}_{7/2}$	$20\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19061 19059
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_8$	$\pm 11/2$	2273		$^2\text{K}_{13/2}$	$21\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19214 19264
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_7$	$\pm 7/2$	2513		$^4\text{G}_{9/2}$	$23\Gamma_7$	$\pm 5/2$	19312
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_9$	$\pm 9/2$	2554		$^2\text{K}_{13/2}$	$23\Gamma_9$	$\pm 3/2$	19315 19346
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_9$	$\pm 3/2$	4060		$^4\text{G}_{9/2}$	$24\Gamma_7$	$\pm 7/2$	19402
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_7$	$\pm 5/2$	4070		$^4\text{G}_{9/2}$	$24\Gamma_9$	$\pm 3/2$	19408 19384
$^4\text{I}_{13/2}$	$4\Gamma_8$	$\pm 1/2$	4072		$^4\text{G}_{9/2}$	$22\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19437 19467
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_8$	$\pm 13/2$	4199		$^4\text{G}_{9/2}$	$25\Gamma_9$	$\pm 9/2$	19595 19592
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_7$	$\pm 7/2$	4455		$^2\text{K}_{13/2}$	$23\Gamma_8$	$\pm 13/2$	19664 19662
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_9$	$\pm 9/2$	4540		$^2\text{K}_{13/2}$	$25\Gamma_7$	$\pm 5/2$	19693
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_8$	$\pm 11/2$	4560		$^2\text{K}_{13/2}$	$26\Gamma_7$	$\pm 7/2$	19834 19838
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_7$	$\pm 5/2$	5838		$^2\text{K}_{13/2}$	$24\Gamma_8$	$\pm 11/2$	19876 19849
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_9$	$\pm 3/2$	5899		$^2\text{K}_{13/2}$	$26\Gamma_9$	$\pm 9/2$	19918 19964
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_8$	$\pm 1/2$	6050		$^2\text{G}_{19/2}$	$27\Gamma_7$	$\pm 7/2$	20773 20696
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_9$	$\pm 15/2$	6189		$^2\text{D}_{13/2}$	$27\Gamma_9$	$\pm 3/2$	20839 20825
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_8$	$\pm 13/2$	6716		$^2\text{G}_{19/2}$	$28\Gamma_9$	$\pm 3/2$	20925 20938
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_7$	$\pm 7/2$	6786		$^2\text{G}_{19/2}$	$28\Gamma_7$	$\pm 5/2$	21000
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_9$	$\pm 9/2$	6815		$^2\text{G}_{19/2}$	$29\Gamma_9$	$\pm 9/2$	21052 21004
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_8$	$\pm 11/2$	6887		$^2\text{D}_{13/2}$	$25\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21067 21057
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_9$	$\pm 3/2$	11382	$11334$	$^4\text{G}_{11/2}$	$29\Gamma_7$	$\pm 7/2$	21112 21149
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_8$	$\pm 1/2$	11600	$11641$	$^2\text{G}_{19/2}$	$26\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21129 21146
$^4\text{F}_{5/2}$	$9\Gamma_7$	$\pm 5/2$	12321	$12330$	$^2\text{K}_{15/2}$	$30\Gamma_9$	$\pm 3/2$	21246 21209
$^2\text{H}_{29/2}$	$11\Gamma_9$	$\pm 7/2$	12491	$12462$	$^2\text{K}_{15/2}$	$27\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21334 21335
$^4\text{F}_{5/2}$	$10\Gamma_7$	$\pm 3/2$	12518	$12505$	$^4\text{G}_{11/2}$	$30\Gamma_7$	$\pm 5/2$	21374
$^2\text{H}_{29/2}$	$12\Gamma_9$	$\pm 9/2$	12602	$12605$	$^4\text{G}_{11/2}$	$31\Gamma_9$	$\pm 3/2$	21473 21475
$^4\text{F}_{5/2}$	$11\Gamma_8$	$\pm 1/2$	12614	$12605$	$^4\text{G}_{11/2}$	$28\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21554 21538
$^2\text{H}_{29/2}$	$12\Gamma_8$	$\pm 1/2$	12753	$12750$	$^4\text{G}_{11/2}$	$29\Gamma_8$	$\pm 11/2$	21635 21631
$^2\text{H}_{29/2}$	$13\Gamma_9$	$\pm 3/2$	12890	$12886$	$^4\text{G}_{11/2}$	$32\Gamma_9$	$\pm 9/2$	21649 21668
$^2\text{H}_{29/2}$	$11\Gamma_7$	$\pm 5/2$	12953	$12942$	$^2\text{K}_{15/2}$	$31\Gamma_7$	$\pm 5/2$	21670 21687
$^4\text{F}_{7/2}$	$12\Gamma_7$	$\pm 7/2$	13331	$13301$	$^2\text{K}_{15/2}$	$33\Gamma_9$	$\pm 15/2$	21772 21734
$^4\text{F}_{7/2}$	$14\Gamma_9$	$\pm 3/2$	13497	$13495$	$^2\text{K}_{15/2}$	$30\Gamma_8$	$\pm 13/2$	21832 21791
$^4\text{S}_{3/2}$	$15\Gamma_9$	$\pm 3/2$	13637	$13648$	$^2\text{K}_{15/2}$	$32\Gamma_7$	$\pm 7/2$	21876
$^4\text{F}_{7/2}$	$13\Gamma_7$	$\pm 5/2$	13639	$13637$	$^2\text{K}_{15/2}$	$34\Gamma_9$	$\pm 9/2$	21972 21891
$^4\text{S}_{3/2}$	$13\Gamma_8$	$\pm 1/2$	13640	$13648$	$^2\text{K}_{15/2}$	$31\Gamma_8$	$\pm 11/2$	22007 22051
$^4\text{F}_{7/2}$	$14\Gamma_8$	$\pm 1/2$	13673	$13648$	$^2\text{P}_{1/2}$	$32\Gamma_8$	$\pm 1/2$	23161 23137
$^4\text{F}_{9/2}$	$16\Gamma_9$	$\pm 9/2$	14652	$14613$	$^2\text{D}_{15/2}$	$33\Gamma_7$	$\pm 5/2$	23658
$^4\text{F}_{9/2}$	$15\Gamma_8$	$\pm 1/2$	14819	$14814$	$^2\text{D}_{15/2}$	$35\Gamma_9$	$\pm 3/2$	23858 23861
$^4\text{F}_{9/2}$	$14\Gamma_7$	$\pm 7/2$	14829	$14814$	$^2\text{D}_{15/2}$	$33\Gamma_8$	$\pm 1/2$	23987 24038
$^4\text{F}_{9/2}$	$17\Gamma_9$	$\pm 3/2$	14847	$14898$	$^2\text{P}_{3/2}$	$36\Gamma_9$	$\pm 3/2$	26033 26055
$^4\text{F}_{9/2}$	$15\Gamma_7$	$\pm 5/2$	14878	$14925$	$^2\text{P}_{3/2}$	$34\Gamma_8$	$\pm 1/2$	26088 26110
$^2\text{H}_{211/2}$	$16\Gamma_8$	$\pm 11/2$	15938	$15946$	$^4\text{D}_{5/2}$	$35\Gamma_8$	$\pm 1/2$	27438 (27167)
$^2\text{H}_{211/2}$	$16\Gamma_7$	$\pm 7/2$	15955	$15957$	$^4\text{D}_{5/2}$	$37\Gamma_9$	$\pm 3/2$	27622 (27420)
$^2\text{H}_{211/2}$	$18\Gamma_9$	$\pm 3/2$	15967	$15961$	$^4\text{D}_{3/2}$	$36\Gamma_8$	$\pm 1/2$	27780 (27563)
$^2\text{H}_{211/2}$	$17\Gamma_8$	$\pm 1/2$	16050	$16069$	$^4\text{D}_{5/2}$	$34\Gamma_7$	$\pm 5/2$	27806
$^2\text{H}_{211/2}$	$17\Gamma_7$	$\pm 5/2$	16091	$16071$	$^4\text{D}_{3/2}$	$38\Gamma_9$	$\pm 3/2$	28013 (27724)
$^2\text{H}_{211/2}$	$19\Gamma_9$	$\pm 9/2$	16094	$16119$	$^4\text{D}_{1/2}$	$37\Gamma_8$	$\pm 1/2$	28275 (27972)
$^4\text{G}_{5/2}$	$18\Gamma_7$	$\pm 5/2$	16820					
$^4\text{G}_{5/2}$	$20\Gamma_9$	$\pm 3/2$	16867	$(16779)$ <sup>e</sup>				
$^4\text{G}_{5/2}$	$18\Gamma_8$	$\pm 1/2$	17091	$(16949)$				

<sup>a</sup> Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.<sup>b</sup> Hier wird die Bethesche  $\Gamma$ -Symbolik für die Doppelgruppe  $\text{D}_{5h}$  verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_i$  sind (bei festgehaltenem  $i$ ) nach steigender Energie geordnet.<sup>c</sup> Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen  $\pm M_J$  grob charakterisiert.<sup>d</sup> Dem 'heißen' Übergang  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  entnommen.<sup>e</sup> Eingeklammerte Werte wurden nicht für die Anpassung verwendet.

nur mangelhaft reproduziert (s. Tabellen 2 und 3). Im Gegensatz zu zahlreichen  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Salzen oder -Festkörpern [28] wird jedoch die KF-Aufspaltung des Multipletts  ${}^2\text{H}_{1/2}$  gut wiedergegeben (s. Tabellen 2 und 3).

Im Bereich zwischen 27000 und 28000  $\text{cm}^{-1}$  werden fünf Übergänge zu den KF-Folgezuständen der Multipletts  ${}^4\text{D}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{D}_{3/2}$  und  ${}^4\text{D}_{1/2}$  erwartet und bei den Verbindungen **1** und **2** sowie bei  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  auch gefunden. Bei der letzteren Verbindung sind die experimentellen Bandenlagen dieser Gruppe von Übergängen durchschnittlich 178  $\text{cm}^{-1}$ , bei **1** bzw. **2** im Mittel 256  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 321  $\text{cm}^{-1}$  von den berechneten KF-Energien entfernt (s. Tabellen 2 und 3). Bezogen auf den energetischen Schwerpunkt der oben genannten Multipletts werden insbesondere bei Verbindung **1** die experimentellen KF-Aufspaltungen in befriedigender Weise rechnerisch reproduziert, jedoch sind experimentelle und rechnerische Schwerpunkte gravierend unterschiedlich.

Ähnliche Erfahrungen haben wir früher bei  $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}_{2/2}]$  [29] und kürzlich bei  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$  [30] gemacht, falls die Bandenlagen von f-f- nur geringfügig kleiner als die von Charge-transfer-Übergängen sind. Unter dieser Voraussetzung mischen f- und Ligandenfunktionen stärker, so daß die Parameter der interelektronischen Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung der energetisch höher gelegenen Multipletts merklich reduziert werden. Im Rahmen von KF-Rechnungen werden jedoch konstante  $F^2$ -,  $F^4$ -,  $F^6$ - und  $\zeta_{4f}$ -Parameter für die gesamte  $f^n$ -Konfiguration angenommen, so daß sich zu hohe berechnete Schwerpunktsenergien der energetisch höheren Multipletts ergeben.

Im Falle von un- oder nur einfach substituierten Cp'-Liganden scheinen die Slater- und Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter der entsprechenden  $\text{NdCp}'_3$ -Verbindungen und ihrer Mono- und Bisaddukte sowie Chelate im Energiebereich  $< 27000 \text{ cm}^{-1}$  weitgehend konstant zu sein und können somit zu Interpretationszwecken herangezogen werden. Mangels verlässlicher  $F^2$ - und  $\zeta_{4f}$ -Werte des gasförmigen freien  $\text{Nd}^{3+}$ -Ions können jedoch keine quantitativen Werte für die nephelauxetischen Parameter  $\beta$  ( $\beta = F^2(\text{Komplex})/F^2(\text{freies Ion})$ ) [31]) bzw. die relativistischen nephelauxetischen Parameter  $\beta'$  ( $\beta' = \zeta_{4f}(\text{Komplex})/\zeta_{4f}(\text{freies Ion})$ ) [32]) der Komplexe **1** und **2** angegeben werden. Die Einreihung der Verbindungen **1** und **2** in empirische nephelauxetische und relativistische nephelauxetische Reihen von Molekülkomplexen des  $\text{Nd}^{\text{III}}$  kann jedoch Tabelle 5 entnommen werden. Offenbar bewegen sich die Slater-Parameter  $F^2$  der Komplexe **1** und **2** im üblichen Rahmen kovalenterer  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Verbindungen (s. Tabelle 5). Der  $F^2$ -Parameter des Komplexes **2** ist merklich geringer als der von **1** und dieser wiederum geringer als der von  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ , was darauf hindeutet, daß **2** die am stärksten und  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  die am wenigsten kovalente dieser drei Verbindungen ist.

Als ein qualitatives Maß für die Kovalenz einer  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Verbindung wird auch die Energieseparation zwischen dem Multiplett  ${}^2\text{P}_{1/2}$  und dem energetischen Schwerpunkt des Grundmultipletts  ${}^4\text{I}_{9/2}$  betrachtet [33]. Nach Einsetzung der hier gefundenen experimentellen Werte (für die nicht gefundenen KF-Energien wurden die jeweiligen berechneten Werte herangezogen) ergeben sich für die Komplexe **1** und **2** Energieseparationen von 22787  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 22710  $\text{cm}^{-1}$ , die mit der von  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  (22803  $\text{cm}^{-1}$  [8]) vergleichbar sind (der niedrigste bislang gefundene Wert eines  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Molekülkomplexes ( $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ) beträgt 22555  $\text{cm}^{-1}$  [34] und der eines Festkörpers ( $\text{Er}_2\text{BaZnO}_5:\text{Nd}^{3+}$ , site I) 22787  $\text{cm}^{-1}$  [33]). Das Kriterium der Größe dieser Energieseparation bestätigt die oben gefundene Abstufung der Kovalenz innerhalb der Reihe  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ ,  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})$ ,  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ .

Einfache Modellrechnungen im Rahmen der Näherungen des elektrostatischen Punktladungsansatzes [18], S. 189, des simple overlap- [35] und des angular overlap-Modells [36–38] sagen voraus, daß die Einführung zweier axialer Liganden das axiale  $f_{z^2}$ -Orbital energetisch stark destabilisiert. Diese Voraussage wurde durch das Verbindungspaar  $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3/\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{-}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$  bestätigt [39]. Die in Tabelle 5 angegebenen vorläufigen KF-Parameter von  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3$  führen zu der nachstehenden energetischen Sequenz der f-Orbitale:  $E(f_{xz^2}/f_{yz^2}) < E(f_{z^2}) < E(f_{z(x^2-y^2)}/f_{xyz}) < E(f_{x(x^2-3y^2)}) < E(f_{y(3x^2-y^2)})$  [30]. Ein Vergleich mit den MO-Schemata der Komplexe **1** und **2** zeigt, daß dort das  $f_{z^2}$ -Orbital das zweithöchste (s. Abb. 7) und bei  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3$  das zweitniedrigste ist, und somit das  $f_{z^2}$ -Orbital durch die zusätzliche axiale Komplexierung energetisch destabilisiert wird.

Außerdem haben einfache Modellrechnungen im Rahmen des angular overlap-Modells [36–38] ergeben, daß die axiale Komplexierung eines pseudo-trigonal-ebenen Molekülfragments einen positiven Beitrag zu den KF-Parametern  $B_0^2$ ,  $B_0^4$  und  $B_0^6$  leistet, während  $B_0^6$  unverändert bleibt [26]. Diese Voraussage wurde kürzlich durch die auf experimenteller Basis abgeleiteten KF-Parameter des quasi-trigonal-ebenen Komplexes  $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  [40] und des trigonal-bipyramidalen  $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$  [39] bestätigt (s. Tabelle 5).

Die in Tabelle 5 angegebenen KF-Parameter  $B_0^2$ ,  $B_0^4$  und  $B_0^6$  der Verbindungspaare  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3/1$  und  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3/2$  erfüllen gleichfalls die obige Voraussage. Allerdings bleibt der Parameter  $B_0^6$  nur im Falle des Paares  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3/1$  weitgehend konstant.

Der Parameter  $N_v/\sqrt{4\pi} = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{(B_q^k)^2}{2k+1}}$  wird als ein

relatives Maß für die vom Zentralion wahrgenommene Ligandenfeldstärke betrachtet [41]. Mit den KF-Parametern von **1** und **2** ergeben sich  $N_v/\sqrt{4\pi}$ -Werte von

Tabelle 3

Vergleich des berechneten und des experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von Nd(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Alle Werte in cm<sup>-1</sup>

Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> <sup>a</sup>	1Γ <sub>7</sub> <sup>b</sup>	±5/2 <sup>c</sup>	.0	0	<sup>2</sup> G <sub>17/2</sub>	19Γ <sub>7</sub>	±5/2	17312
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	1Γ <sub>9</sub>	±3/2	41	43 <sup>d</sup>	<sup>2</sup> G <sub>17/2</sub>	21Γ <sub>9</sub>	±3/2	17357 (17238)
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	1Γ <sub>8</sub>	±1/2	339	355 <sup>d</sup>	<sup>2</sup> G <sub>17/2</sub>	20Γ <sub>7</sub>	±7/2	17378
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2Γ <sub>9</sub>	±9/2	359	390 <sup>d</sup>	<sup>2</sup> G <sub>17/2</sub>	19Γ <sub>8</sub>	±1/2	17382 (17293)
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2Γ <sub>7</sub>	±7/2	817		<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	21Γ <sub>7</sub>	±5/2	18746 18758
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	3Γ <sub>7</sub>	±5/2	2081		<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	22Γ <sub>7</sub>	±7/2	18933 18954
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	3Γ <sub>9</sub>	±3/2	2105		<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	22Γ <sub>9</sub>	±3/2	18953 18879
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2Γ <sub>8</sub>	±1/2	2105		<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	20Γ <sub>8</sub>	±1/2	19030 19066
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	3Γ <sub>8</sub>	±11/2	2195		<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	21Γ <sub>8</sub>	±1/2	19161 19186
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	4Γ <sub>7</sub>	±7/2	2431		<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	23Γ <sub>9</sub>	±3/2	19283 19298
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	4Γ <sub>9</sub>	±9/2	2468		<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	23Γ <sub>7</sub>	±5/2	19284 19306
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5Γ <sub>7</sub>	±5/2	3996		<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	24Γ <sub>7</sub>	±7/2	19367
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5Γ <sub>9</sub>	±3/2	4040		<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	24Γ <sub>9</sub>	±3/2	19393 19373
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	4Γ <sub>8</sub>	±1/2	4096		<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	22Γ <sub>8</sub>	±1/2	19439 19486
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5Γ <sub>8</sub>	±13/2	4119		<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub>	25Γ <sub>9</sub>	±9/2	19505 19535
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	6Γ <sub>7</sub>	±7/2	43185		<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	25Γ <sub>7</sub>	±5/2	19620 19600
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	6Γ <sub>9</sub>	±9/2	4437		<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	23Γ <sub>8</sub>	±13/2	19674 19664
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	6Γ <sub>8</sub>	±11/2	4522		<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	26Γ <sub>7</sub>	±7/2	19739
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	7Γ <sub>7</sub>	±7/2	5766		<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	24Γ <sub>8</sub>	±11/2	19776 19759
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	7Γ <sub>9</sub>	±3/2	5906		<sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>	26Γ <sub>9</sub>	±9/2	19832 19865
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	8Γ <sub>9</sub>	±15/2	6088		<sup>2</sup> G <sub>19/2</sub>	27Γ <sub>7</sub>	±7/2	20773
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	7Γ <sub>8</sub>	±1/2	6163		<sup>2</sup> D <sub>13/2</sub>	27Γ <sub>9</sub>	±3/2	20803 20803
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	8Γ <sub>7</sub>	±5/2	6473		<sup>2</sup> D <sub>13/2</sub>	25Γ <sub>8</sub>	±1/2	20894 20920
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9Γ <sub>9</sub>	±9/2	6589		<sup>2</sup> G <sub>19/2</sub>	28Γ <sub>9</sub>	±3/2	20940 20930
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	8Γ <sub>8</sub>	±11/2	6705		<sup>2</sup> G <sub>19/2</sub>	28Γ <sub>7</sub>	±5/2	21006
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9Γ <sub>8</sub>	±13/2	6856		<sup>2</sup> G <sub>19/2</sub>	29Γ <sub>9</sub>	±9/2	21018 21044
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	10Γ <sub>9</sub>	±3/2	11353	11348	<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	29Γ <sub>7</sub>	±5/2	21098
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	10Γ <sub>8</sub>	±1/2	11523	11542	<sup>2</sup> G <sub>19/2</sub>	26Γ <sub>8</sub>	±1/2	21136 21169
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	9Γ <sub>7</sub>	±5/2	12348		<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	30Γ <sub>9</sub>	±3/2	21245
<sup>2</sup> H <sub>29/2</sub>	10Γ <sub>7</sub>	±7/2	12464		<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	30Γ <sub>7</sub>	±7/2	21290
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	11Γ <sub>9</sub>	±3/2	12467	12454	<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	27Γ <sub>8</sub>	±1/2	21334 21313
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	11Γ <sub>8</sub>	±1/2	12535	12522	<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	31Γ <sub>9</sub>	±3/2	21436
<sup>2</sup> H <sub>29/2</sub>	12Γ <sub>9</sub>	±9/2	12612	12623	<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	28Γ <sub>8</sub>	±11/2	21501 21492
<sup>2</sup> H <sub>29/2</sub>	12Γ <sub>8</sub>	±1/2	12691	12661	<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	31Γ <sub>7</sub>	±5/2	21517
<sup>2</sup> H <sub>29/2</sub>	13Γ <sub>9</sub>	±3/2	12851	12825	<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	32Γ <sub>9</sub>	±9/2	21535 21538
<sup>2</sup> H <sub>29/2</sub>	11Γ <sub>7</sub>	±5/2	12901		<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	29Γ <sub>8</sub>	±1/2	21568 21556
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	12Γ <sub>7</sub>	±7/2	13306	13286	<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	33Γ <sub>9</sub>	±9/2	21702 21678
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	14Γ <sub>9</sub>	±3/2	13402	13380	<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	30Γ <sub>8</sub>	±13/2	21770 21786
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	13Γ <sub>7</sub>	±5/2	13564		<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	32Γ <sub>7</sub>	±7/2	21772
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	15Γ <sub>9</sub>	±3/2	13575	13581	<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	34Γ <sub>9</sub>	±15/2	21821 21825
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	13Γ <sub>8</sub>	±1/2	13581	13581	<sup>2</sup> K <sub>15/2</sub>	31Γ <sub>8</sub>	±11/2	21885 21867
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	14Γ <sub>8</sub>	±1/2	13647	13663	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	32Γ <sub>8</sub>	±1/2	23039 23031
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	16Γ <sub>9</sub>	±9/2	14605	14590	<sup>2</sup> D <sub>15/2</sub>	33Γ <sub>7</sub>	±5/2	23601
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	14Γ <sub>7</sub>	±1/2	14772	14767	<sup>2</sup> D <sub>15/2</sub>	35Γ <sub>9</sub>	±3/2	23785
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	15Γ <sub>8</sub>	±7/2	14778	14784	<sup>2</sup> D <sub>15/2</sub>	33Γ <sub>8</sub>	±1/2	23897
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	17Γ <sub>9</sub>	±3/2	14799	14802	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	36Γ <sub>9</sub>	±3/2	25853
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	15Γ <sub>7</sub>	±5/2	14811	14830	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	34Γ <sub>8</sub>	±1/2	25944
<sup>2</sup> H <sub>211/2</sub>	16Γ <sub>8</sub>	±11/2	15910	15873	<sup>4</sup> D <sub>5/2</sub>	35Γ <sub>8</sub>	±1/2	27422 (27005)
<sup>2</sup> H <sub>211/2</sub>	16Γ <sub>7</sub>	±5/2	15939	15908	<sup>4</sup> D <sub>3/2</sub>	37Γ <sub>9</sub>	±3/2	27596 (27270)
<sup>2</sup> H <sub>211/2</sub>	18Γ <sub>9</sub>	±3/2	15966	15997	<sup>4</sup> D <sub>3/2</sub>	36Γ <sub>8</sub>	±1/2	27737 (27425)
<sup>2</sup> H <sub>211/2</sub>	17Γ <sub>7</sub>	±7/2	16017		<sup>4</sup> D <sub>5/2</sub>	34Γ <sub>7</sub>	±5/2	27759
<sup>2</sup> H <sub>211/2</sub>	17Γ <sub>8</sub>	±1/2	16033	16028	<sup>4</sup> D <sub>5/2</sub>	38Γ <sub>9</sub>	±3/2	27934 (27720)
<sup>2</sup> H <sub>211/2</sub>	19Γ <sub>9</sub>	±9/2	16069	16072	<sup>4</sup> D <sub>1/2</sub>	37Γ <sub>8</sub>	±1/2	28229 (27894)
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	20Γ <sub>9</sub>	±3/2	16869	(16636) <sup>e</sup>				
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	18Γ <sub>7</sub>	±5/2	16883					
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	18Γ <sub>8</sub>	±1/2	16997	(16818)				

<sup>a</sup> Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.<sup>b</sup> Hier wird die Bethesche Γ-Symbolik für die Doppelgruppe D<sub>3h</sub> verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ<sub>i</sub> sind (bei festgehaltenem i) nach steigender Energie geordnet.<sup>c</sup> Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen ±M<sub>J</sub> grob charakterisiert.<sup>d</sup> Dem 'heißen' Übergang <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> entnommen.<sup>e</sup> Eingeklammerte Werte wurden nicht für die Anpassung verwendet.

Tabelle 4

Die für  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$  und  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$  repräsentativen Parametersätze. Zu Vergleichszwecken ist auch der entsprechende Parametersatz von  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  angegeben. Alle Werte in  $\text{cm}^{-1}$

Parameter	$\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$	$\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$	$\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2^a$
$F^2$	70164	69641	70294
$F^4$	51878	52627	52083
$F^6$	35288	34480	35251
$\zeta_{4f}$	877.5	877.1	875
$\alpha$	[21.35] <sup>b</sup>	[21.35]	[21.35] <sup>b</sup>
$\beta$	[-680.22]	[-680.22]	[-680.22]
$\gamma$	[1586]	[1586]	[1586]
$T^2$	[377]	[377]	[377]
$T^3$	[40]	[40]	[40]
$T^4$	[63]	[63]	[63]
$T^6$	[-292]	[-292]	[-292]
$T^7$	[358]	[358]	[358]
$T^8$	[354]	[354]	[354]
$M^0$	[1.97]	[1.97]	[1.97]
$M^2$	[1.1]	[1.1]	[1.1]
$M^4$	[0.75]	[0.75]	[0.75]
$P^2$	[255]	[255]	[255]
$P^4$	[191]	[191]	[191]
$P^6$	[127]	[127]	[127]
$B_0^2$	-796	-791	-594
$B_0^4$	1840	1564	1868
$B_0^6$	971	1667	1528
$B_6^6$	-2285	-1686	-2032
$N\sqrt{\lambda/4\pi}$	1174	1024	1128
sigma	31(55) <sup>c</sup>	23(53)	32(56)

<sup>a</sup> Lit. [8] entnommen.

<sup>b</sup> Eingeklammerte Werte wurden während der Anpassungsprozeduren auf den Werten von  $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{MeTHF}$  [22] konstant gehalten.

<sup>c</sup> Anzahl der angepaßten KF-Energien in runden Klammern.

$1174 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1024 \text{ cm}^{-1}$ . Offenbar ist die vom  $\text{Nd}^{3+}$ -Ion wahrgenommene Ligandenfeldstärke bei Komplex **1** größer und bei **2** kleiner als bei  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  ( $1128 \text{ cm}^{-1}$  [8]).

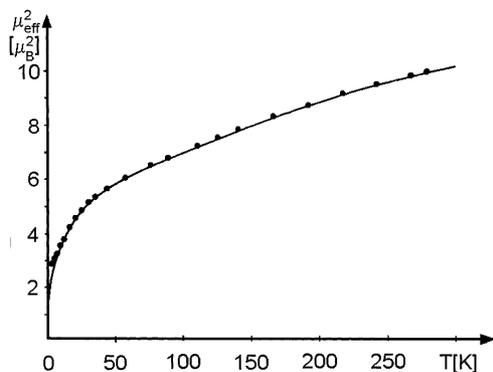


Abb. 6. Vergleich der Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$ : ..... experimentelle Werte von  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  [8]; — berechnet für  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$  mit  $k = 0.965$ .

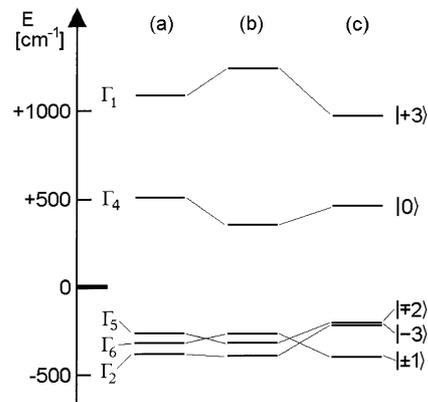


Abb. 7. Vergleich der experimentbezogenen nichtrelativistischen MO-Schemata: (a)  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  [8]; (b)  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ ; (c)  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ . Aus Platzmangel wurden folgende Kurzbezeichnungen für die f-Orbitale verwendet:  $f_{z^3} = |0\rangle$ ,  $f_{xz^2}/f_{yz^2} = |\pm 1\rangle$ ,  $f_{z(x^2-y^2)}/f_{xyz} = |\pm 2\rangle$ ,  $f_{y(3x^2-y^2)} = | +3\rangle$ ,  $f_{x(x^2-3y^2)} = | -3\rangle$ .

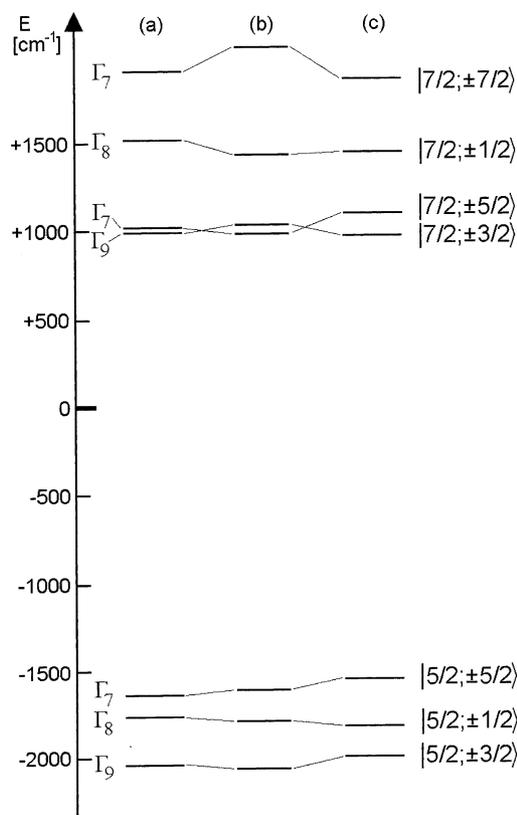


Abb. 8. Vergleich der experimentbezogenen relativistischen MO-Schemata: (a)  $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$  [8]; (b)  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ ; (c)  $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ .

Die Zentren der (substituierten) Cp-Ringe der Chelatkomplexe **1** und **2** haben mittlere Abstände von  $2.537 \text{ \AA}$  [11] bzw.  $2.558 \text{ \AA}$  [12] vom  $\text{Nd}^{3+}$ -Zentralion, und

Tabelle 5

KF-Parameter, Ligandenfeldstärken,  $F^2$ - und  $\zeta_{4f}$ -Werte ausgewählter molekularer Nd<sup>III</sup>-Verbindungen sowie von LaCl<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup>

Verbindung	B <sub>0</sub> <sup>2</sup>	B <sub>0</sub> <sup>4</sup>	B <sub>0</sub> <sup>6</sup>	B <sub>3</sub> <sup>4</sup>	B <sub>3</sub> <sup>6</sup>	B <sub>6</sub> <sup>6</sup>	N <sub>v</sub> /√4π	F <sup>2</sup>	ζ <sub>4f</sub>	Lit.
1	−796	1840	971	−	−	−2285	1174	70164	877.5	d.A.
2	−791	1564	1667	−	−	−1686	1024	69641	877	d.A.
LaCp <sub>3</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :Nd <sup>3+</sup>	−594	1868	1528	−	−	−2032	1128	70294	875	[8]
NdCp <sub>3</sub> ·MeTHF	−1789	1554	−63	325	1111	−1341	1183	70037	883	[22]
NdCp <sub>3</sub> ·CNCy <sup>a</sup>	−1831	1551	−72	628	1246	−1381	1188	70826	872	[45]
Nd(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Bu) <sub>3</sub>	−2763	1267	892	−	−	−2536	1651	69281	879	[30]
[Nd(allyl) <sub>3</sub> ·Dioxan <sub>2/2</sub> ]	−1445	−771	1591	−2061	705	104	1304	70514	879	[29]
Nd(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )(Tp <sup>Me,Me</sup> ) <sup>b</sup>	213	−3757	675	−	−	−	1270	70016	858	[46]
Nd(BA) <sub>3</sub> <sup>c</sup>	−1329	−656	1071	−	−	533	719	71581	876	[47]
Nd(Btmsm) <sub>3</sub> <sup>d</sup>	−1974	856	−146	−1042	−463	745	1105	69794	895	[48]
Nd(Btmsa) <sub>3</sub> <sup>e,f</sup>	−2912	920	−516	−	−	331	1352	69980	882	[34]
Nd(Btmsa) <sub>3</sub> <sup>g</sup>	−2852	855	−376	−357	382	276	1342	70056	883	[48]
Nd(Btmsa) <sub>3</sub> ·THF	−2199	806	−286	−1253	181	23	1183	70274	882	[27]
Nd(Btmsa) <sub>3</sub> (CNCy) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	−1712	1969	125	−	−	390	1021	70219	874	[39]
Nd(OAr′) <sub>3</sub> <sup>f,h</sup>	−2495	814	−858	−	−	1264	1273	69917	890	[49]
Nd(OAr′) <sub>3</sub> <sup>g</sup>	−2460	772	−840	−387	−695	1176	1285	69982	889	[49]
LaCl <sub>3</sub> :Nd <sup>3+</sup>	163	−336	−713	−	−	462	326	71866	880	[19]

<sup>a</sup> Cy = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.<sup>b</sup> Tp<sup>Me,Me</sup> = Hydrotris(3,5-Me<sub>2</sub>-pyrazolyl)borato.<sup>c</sup> BA = *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato.<sup>d</sup> Btmsm = Bis(trimethylsilyl)methyl.<sup>e</sup> Btmsa = Bis(trimethylsilyl)amido.<sup>f</sup> Unter Annahme von D<sub>3h</sub>-Symmetrie angepaßt.<sup>g</sup> Unter Annahme von C<sub>3v</sub>-Symmetrie angepaßt.<sup>h</sup> OAr′ = 2,6-Di(*t*-butyl)phenolato.

derjenige von Cp<sub>3</sub>Nd(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beträgt 2.559 Å [8]. Betrachtet man vorläufig nur den Beitrag der Cp-Ringe zur Gesamtligandenfeldstärke, dann sollte bei Komplex **1**—wie auch gefunden—aufgrund des kürzeren Nd–C-Abstandes eine größere Ligandenfeldstärke vorliegen als bei **2** und Cp<sub>3</sub>La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Bekanntlich sind bei homoleptischen Komplexen (wie z. B. den [LnX<sub>6</sub>]<sup>3−</sup>-Fragmenten mit X = F, Cl, Br) die von der harten Base F<sup>−</sup> bewirkten Ligandenfeldstärken deutlich größer als die der weicheren Basen Cl<sup>−</sup> und Br<sup>−</sup> [42–44]. Überträgt man diesen Befund auf die axialen Liganden des Chelatkomplexes **2** und Cp<sub>3</sub>La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, dann lässt sich die gefundene größere Ligandenfeldstärke der letzteren Verbindung zwanglos erklären.

## 6. Schlußfolgerungen

Quantenchemische Modellrechnungen haben gezeigt, daß die chemische Bindung zwischen dem Ln<sup>3+</sup>-Zentralion und den jeweiligen Liganden bevorzugt über die d- und im erheblich geringerem Maße über die gut abgeschirmten kernnahen f-Orbitale erfolgt [50,51]. Da die optischen und magnetochemischen Eigenschaften von Ln<sup>III</sup>-Verbindungen im wesentlichen durch ihre ungepaarten f-Elektronen hervorgerufen werden, sind dort prinzipiell nur geringe Effekte zu erwarten [32].

Gemäß den üblichen Vorstellungen ist die Bindung zwischen harten Säuren und Basen überwiegend von ionischer und die zwischen weichen Säuren und Basen eher von kovalenter Natur [52]. Die Kombination der harten Säure Nd<sup>3+</sup> mit einer weichen Base (P) sollte deshalb zu geringfügig höherer Kovalenz als bei Verwendung einer harten Base (O) führen. Diese Erwartung wird sowohl durch den verringerten Slater-Parameter F<sup>2</sup> von Chelatkomplex **2** (im Vergleich zu **1**) als auch durch die verringerte Energieseparation zwischen dem Multiplett <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> und dem Schwerpunkt des Grundmultipletts <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> vollauf bestätigt (vide infra).

Es wird allgemein akzeptiert, daß die absolute Größe des KF-Parameters B<sub>0</sub><sup>2</sup> bevorzugt durch elektrostatische, und die von B<sub>0</sub><sup>6</sup> überwiegend durch kovalente Effekte hervorgerufen wird [53]. Demnach sollte beim Chelatkomplex **1** ein größerer Betrag des KF-Parameters B<sub>0</sub><sup>2</sup> und ein kleinerer von B<sub>0</sub><sup>6</sup> (verglichen mit denen von **2**) resultieren. Während letztere Erwartung durch die Ergebnisse der KF-theoretischen Analyse erfüllt wird, ist der KF-Parameter B<sub>0</sub><sup>2</sup> bei beiden Verbindungen weitgehend konstant (s. Tabelle 4).

Um die hier festgestellten Trends der nephelauxetischen und spektrochemischen Effekte anhand weiterer donorfunktionalisierter Ethylcyclopentadienyl-Komplexe des Nd<sup>III</sup> zu untersuchen, planen wir die Resynthese von Nd(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SEt)<sub>3</sub> und Nd(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> sowie die Ableitung und parametrische Analyse ihrer KF-Aufspaltungsmuster.

## Anerkennung

Herrn B. Powietzka (ITC-CPV) sei für die Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität von Komplex 2 gedankt. H.-D. A. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. H. H. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- [1] C. Guttenberger, B. Unrecht, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* 95 (1995) 865 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [3] G. Bombieri, G. Paolucci, *Organometallic  $\pi$  Complexes of the f-Elements*, in: K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 25, Kap. 168, Elsevier, New York und Amsterdam 1998, S. 265 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [4] 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.
- [5] M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, *Inorg. Chim. Acta* 139 (1987) 211.
- [6] C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Klenze, H. Reddmann, H. Schulz, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* 426 (1992) 307.
- [7] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* 440 (1992) 317.
- [8] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, J. Rebizant, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 622 (2001) 19.
- [9] R. Anwander, W.A. Hermann, W. Scherer, F.C. Munk, *J. Organomet. Chem.* 462 (1993) 163.
- [10] C. Qian, B. Wang, D. Deng, G. Wu, P. Zheng, *J. Organomet. Chem.* 427 (1992) C25.
- [11] C. Qian, B. Wang, D. Deng, J. Sun, F.E. Hahn, P. Zheng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 955.
- [12] V.G. Graf, Dissertation, Technische Universität München, 1999.
- [13] K. Hermann, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000.
- [14] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* 461 (1993) 69.
- [15] H.-D. Amberger, H. Schulz, H. Reddmann, S. Jank, N.M. Edelstein, C. Qian, B. Wang, *Spectrochim. Acta* 52A (1996) 429.
- [16] C. Qian, B. Wang, N.M. Edelstein, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Alloys Compds.* 207-208 (1994) 87.
- [17] K. Hermann, Privatmitteilung, März 2000.
- [18] C. Görrler-Walrand, K. Binnemans in: K.A. Gschneidner, Jr., LeRoy Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam 1996.
- [19] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>, ANL Report 1977, unveröffentlicht.
- [20] 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 Publishing Company, Dordrecht, 1982, S. 389.
- [21] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York, 1965, p. S. 164.
- [22] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 411 (1991) 331.
- [23] J.H. van Vleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities*, University Press, Oxford 1932.
- [24] K.W.H. Stevens, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* 219 (1954) 542.
- [25] C. Apostolidis, Privatmitteilung, Dezember 2000, Oktober 2002.
- [26] S. Jank, H.-D. Amberger, *Acta Phys. Polon A* 90 (1996) 21.
- [27] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Mat. Sci. For.* 315–317 (1999) 457.
- [28] M. Faucher, D. Garcia, P. Caro, J. Derouet, P. Porcher, *J. Phys. France* 50 (1989) 219.
- [29] H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopulos, S. Maiwald, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* 584 (1999) 310.
- [30] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [31] C.K. Jørgensen, *Progr. Inorg. Chem.* (1962) 73.
- [32] C.K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1971, p. S. 306.
- [33] E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Caro, *New J. Chem.* 11 (1987) 467.
- [34] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, N.M. Edelstein, *Mol. Phys.* 90 (1997) 1013.
- [35] O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27.
- [36] C.K. Jørgensen, R. Pappalardo, H.H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1422.
- [37] C.E. Schäffer, C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 9 (1965) 401.
- [38] W. Urland, *Chem. Phys.* 14 (1976) 393.
- [39] S. Jank, J. Hanss, H. Reddmann, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 1355.
- [40] R.A. Andersen, D.H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2317.
- [41] F. Auzel, O.L. Malta, *J. Phys. Paris* 44 (1983) 201.
- [42] H.-D. Amberger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 14 (1978) 491.
- [43] F.S. Richardson, M.F. Reid, J.J. Dallara, R.D. Smith, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 3813.
- [44] P.A. Tanner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 81 (1985) 1285.
- [45] H.-D. Amberger, H. Schultze, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta* 42A (1986) 657.
- [46] B. Unrecht, S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, *J. Alloys Compds.* 250 (1997) 383.
- [47] H.-D. Amberger, H. Reddmann, B. Unrecht, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 566 (1998) 125.
- [48] S. Jank, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta Part A* 54 (1998) 1645.
- [49] H.-D. Amberger, H. Reddmann, C. Guttenberger, B. Unrecht, L. Zhang, C. Apostolidis, O. Walter, B. Kanellakopulos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [50] R.J. Strittmatter, B.E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 552, und dort angegebene Literaturzitate.
- [51] N. Kaltsoyannis, B.E. Bursten, *J. Organomet. Chem.* 528 (1997) 19.
- [52] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [53] D.J. Newman, *Adv. Phys.* 20 (1971) 197.