

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der *f*-Elemente, 81. Berechnung der Normalschwingungen von $\text{La}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{NCCH}_3)_2$ auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie sowie vibronische Kopplungen und Auffindung weiterer rein elektronischer Absorptions- und Lumineszenzübergänge bei $[\text{La}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$

Electronic Structures of Organometallic Complexes of *f* Elements, 81. Calculation of the Normal Modes of $\text{La}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{NCCH}_3)_2$ on the Basis of Density Functional Theory as well as Vibronic Couplings and Identification of Further Purely Electronic Absorption and Luminescence Transitions of $[\text{La}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$

Hanns-Dieter Amberger und Hauke Reddmann

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

Reprint requests to Prof. Dr. H.-D. Amberger. Fax: 040-42838-6239.

E-mail: fc3a501@uni-hamburg.de

Z. Naturforsch. **2013**, *68b*, 1356–1370 / DOI: 10.5560/ZNB.2013-3169

Received June 25, 2013

The planned model calculations of normal modes of *pseudo*-trigonal-bipyramidal $\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$) (**1**) adopting density functional theory (DFT), and using the molecular structure as suggested by X-ray investigations, did not converge. Alternatively, DFT calculations assuming molecular C_{3h} symmetry were performed. Unfortunately, these calculations did not reproduce the experimentally derived frequencies of the skeletal modes very well, including a wrong energetic sequence of the four previously unambiguously assigned (close lying) Raman-active $\nu(\text{La-Cp})$ skeletal modes. The same presumably also holds for DFT calculations made for $\text{LaCp}_3\cdot\text{NCCH}_3$ (**2**) and base-free LaCp_3 (**3**), assuming molecular C_3 and C_{3h} symmetry, respectively. In order to check whether the calculated incorrect sequence is produced by the five-membered Cp rings, a DFT calculation also has been performed for the hypothetical model complex $[\text{La}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]^{3+}$ (**4**) of D_3 symmetry.

A closer examination of the vibronic sidebands of the hypersensitive absorption transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ of $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$ (**5**) showed that first of all, totally symmetric intraligand and not skeletal vibrations are coupling as it was the case for $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Ln}^{3+}]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$). Applying this result to the vibronic sidebands of some purely electronic crystal field (CF) transitions, which are hampered by strong binary combination vibrations, the energies of these CF levels could be determined. The CF state $1\Gamma_8$ of the ground multiplet ${}^4\text{I}_{9/2}$ of $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$, which previously could not be detected by absorption measurements, could be derived from the luminescence transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. Considering these additional assignments, the goodness of the fit increased from 32.3 to 29.9 cm^{-1} for 61 assignments.

Key words: Lanthanides, Cyclopentadienyl Ligand, Density Functional Theory Calculations, Normal Vibrations, Vibronic Sidebands

Einleitung

Nach zwei Jahrzehnten schwingungsspektroskopischer Untersuchungen mit unterschiedlichen Interpretationen [1–4] wurden letztendlich konsensfähige empirische Zuordnungen der 34 Normalschwingungen der Sandwichkomplexe FeCp_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$) und

RuCp_2 erzielt [5]. Spätere Modellrechnungen auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) führten jedoch zu teilweise deutlich unterschiedlichen Ergebnissen, so dass Neuordnungen vorgenommen wurden, um die Frequenzunterschiede zwischen Rechnung und Experiment zu minimieren [6–9]. Analog mussten diverse frühere empirische Zuordnungen der

Skelettschwingungen von MCp^*_2 ($M = Fe, Ru, Os$; $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5^-$ [10–12]) mit molekularer D_{5d} - ($M = Fe$ [13]) bzw. D_{5h} -Symmetrie ($M = Ru$ [14, 15], Os [15]) auf Grund unserer Raman-spektroskopischen Polarisationsmessungen orientierter Einkristalle und der Ergebnisse begleitender DFT-Rechnungen revidiert werden [9, 16–18]. Die Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen der Polarisationsexperimente und der DFT-Rechnungen waren dabei jeweils exzellent [9, 16–18] (z. B. war bei $FeCp^*_2$ die r. m. s.-Abweichung $6,9\text{ cm}^{-1}$ bei 24 Zuordnungen [17]). Außerdem war eine gewisse Proportionalität von berechneten und gemessenen Intensitäten der Normalschwingungen zu verzeichnen [9, 16–18].

Die Schwingungsspektren von $LnCp_3$ -Verbindungen ($Ln = \text{Lanthanoid-Ion}$) wurden ab Ende der fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts von diversen synthetisch und spektroskopisch (z. B. Suche nach dem elektronischen Raman-Effekt) orientierten, aber auch von kristallfeld(KF)-theoretisch (z. B. vibronische Kopplungen) interessierten Arbeitskreisen aufgenommen [2, 19–24]. Wegen anfänglich unbekannter Molekülstrukturen war jedoch nur eine grobe Zuordnung der beobachteten Banden zu Innerligandschwingungen möglich. Erwähnenswert ist jedoch, dass in Zit. [23], Tabelle 1 – ungeachtet der unbekannteren Molekülstrukturen – die mutmaßlich Raman-aktiven Skelettschwingungen gepulverter $LnCp_3$ -Komplexe ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm$) in die Torsion-, die $\delta(Cp-Ln-Cp)$ - und fünf bis sieben $\nu(Ln-Cp)$ -Schwingungen aufgespalten wurden. Außerdem wurden die „polarisierten“ Raman-Spektren geschmolzener $LnCp_3$ -Komplexe ($Ln = Tb, Ho, Er, Lu$) mit mutmaßlich pseudo(ψ)-trigonal-planaren Molekülstrukturen aufgenommen [25]. Dabei zeigte sich jeweils eine „polarisierte“ Bande nahe 230 cm^{-1} (mit einer Halbhöhenbreite von ca. 40 cm^{-1}), die mit der totalsymmetrischen Ring- Ln -Valenzschwingung (ν_s) korreliert wurde [25]. Weitere verbindliche Zuordnungen konnten nicht getroffen werden.

In Zit. [26], Tabelle 6, wurden die FIR-Banden von $LnCp_3$ ($Ln = Er, Yb$) und in einer etwas aktuelleren Arbeit die IR- und Raman-Spektren von $LaCp_3$ auszugsweise tabelliert und unter Annahme der Näherung der lokalen Symmetrie (Zentralion D_{3h}) partiell zugeordnet [12]. Die symmetrische La–Cp-Streckschwingung wurde dabei z. B. mit dem Raman-Signal bei 243 cm^{-1} und die antisymmetrische mit

der FIR-Bande bei 350 cm^{-1} korreliert [12]. Außerdem wurden die Innerligandschwingungen im Rahmen einer lokalen C_{5v} -Symmetrie zugeordnet. Eine Korrelation mit unserer DFT-Rechnung (Tabelle SI-3, verfügbar online: Siehe Absatz am Ende der Arbeit für Verfügbarkeit), die molekulare C_{3h} -Symmetrie annimmt, ist daher nicht möglich.

Bessere Aussichten, zumindest die Rassen der vier Raman-aktiven ($A_1' + 2E' + E''$) und der drei IR-aktiven ($A_2'' + 2E'$) $\nu(La-Cp)$ -Skelettschwingungen der ψ -trigonal-planaren $LaCp_3$ -Einheit (siehe Abbildung 1) des ψ -trigonal-bipyramidalen Gesamtmoleküls $[La(\eta^5-Cp)_3(NCCH_3)_2]$ (**1**) [27] verbindlich zuzuordnen zu können, versprochen wir uns ursprünglich von Raman- und FIR-Spektren gepulverter Materials von **1**, die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen aufgenommen worden waren [24]. Es zeigte sich jedoch, dass bei Annahme molekularer D_{3h} -Symmetrie insbesondere bei tiefen Temperaturen unerlaubte Koinzidenzen (nur im IR-Spektrum sind Normalschwingungen der Rasse A_2'' und nur im Raman-Spektrum solche der Rassen A_1' und E'' erlaubt, Koinzidenzen ergeben sich ausschließlich für die Rasse E') vorliegen, und das Vorhaben wurde vorläufig beiseite gelegt.

Kürzlich gelangen uns jedoch erfolgversprechende Raman-spektroskopische Polarisationsmessungen orientierter Einkristalle von **1** [28]. Nach Anwendung spezieller Auswahlregeln (die dreizähligen Hauptachsen der vier Moleküle pro Elementarzelle stehen paarweise aufeinander senkrecht, siehe Abbildung 1) konnte die Skelettschwingung der Rasse E'' identifiziert werden [28]. Von den restlichen Raman-aktiven $\nu(La-Cp)$ -Skelettschwingungen der Rassen $A_1' + 2E'$ konnten die beiden letzteren durch Anwendung der Auswahlregeln auf die symmetrieeerlaubten vibronischen Kopplungen des symmetrieverbotenen rein elektronischen Absorptionsüberganges $1\Gamma_1(^3H_4) \rightarrow 8\Gamma_1(^3P_0)$ von $[LaCp_3(NCCH_3)_2:Pr^{3+}]$ ermittelt werden [28–30], so dass das verbleibende Raman-Signal von der Symmetrie A_1' ist [28].

Obige Symmetriebetrachtungen gestatteten zwar die Identifizierung der beiden $\nu(La-Cp)$ -Schwingungen der Rasse E' , es konnten jedoch naturgemäß keinerlei Aussagen darüber getroffen werden, welche der Banden überwiegend der antisymmetrischen La–Cp-Valenz- (ν_6) und welche der antisymmetrischen in-plane-Ring-Kipp-Gegentakt-Schwingung (ν_8) entspricht [28]. (Details der Benennungen sind in Tabelle

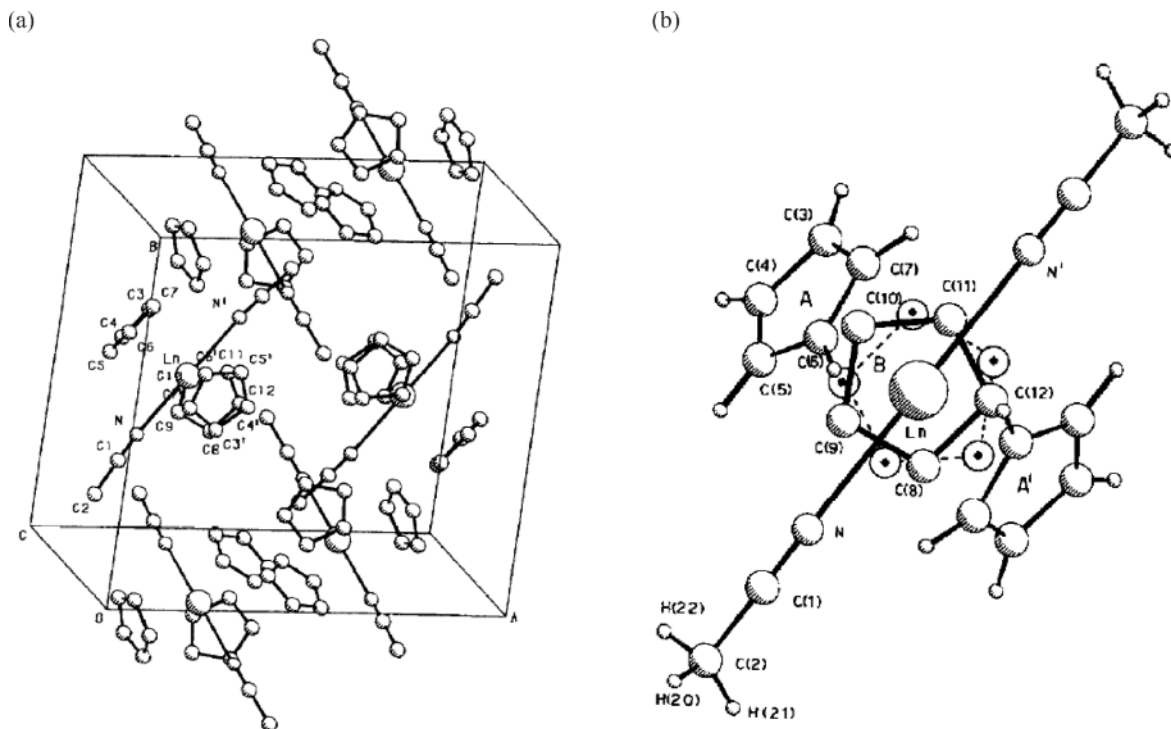


Abbildung 1. Struktur von $\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2$ (wiedergegeben mit Erlaubnis des Autors von Zit. [27]; copyright Elsevier, 1985). (a) Elementarzelle; (b) Molekülstruktur im Festkörper.

SI-1, und der Bewegungsformen der Schwingungen in Abbildung SI-1 angegeben). Außerdem konnte die nur IR-aktive symmetrische out-of-plane-Ring-Kipp-Gleichtakt-Schwingung (ν_5) der Rasse A_2'' der LaCp_3 -Einheit nicht verlässlich aufgefunden werden, und die restlichen Skelettschwingungen des ψ -trigonal-bipyramidalen Gesamtmoleküls $\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2$ waren wegen Koinzidenzen nur alternativ zuzuordnen [28].

Aus den oben genannten Gründen haben wir schwingungsspektroskopisch orientierte DFT-Rechnungen insbesondere an **1** durchgeführt. Ergänzend hierzu wurden auch DFT-Rechnungen an LaCp_3 (**2**) und LaCp_3 (**3**) (strukturell besser durch $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{La}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^5\text{-Cp})$ charakterisiert [31]) sowie an dem höhersymmetrischen fiktiven Modellkomplex $[\text{La}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]^{3+}$ (**4**) vorgenommen.

Sowohl der hypersensitive Übergang $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ als auch der durch intensive binäre Kombinationschwingungen verdeckte Übergang $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2\text{:Nd}^{3+}]$ (**5**) sind von vibronischen Seitenbanden begleitet. Mit Kenntnis der koppelnden

Normalschwingungen von **5** im hypersensitiven Bereich hofften wir, auf der Basis der oben erwähnten vibronischen Übergänge die zugrunde liegenden, KF-theoretisch zwar bereits vorhergesagten [32], aber noch nicht aufgefundenen rein elektronischen Übergänge des Multipletts $^4I_{13/2}$ energetisch zu lokalisieren.

Außerdem erwarteten wir, dem Lumineszenzübergang $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ die noch fehlende Energie des KF-Folgezustands $1\Gamma_8$ des Grundmultipletts $^4I_{9/2}$ [32] von **5** entnehmen zu können. Diese zusätzlichen KF-Energien gestatten eine verbesserte Anpassung des KF-Aufspaltungsmusters von **5**. Über die Ergebnisse wird hier berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Symmetriebetrachtungen und Auswahlregeln

Betrachtet man nur die Schwerpunkte der Cp-Ringe A, A' und B, und die zwei N-Atome N

und N' der beiden NCCH_3 -Liganden (siehe Abbildung 1b), dann kann die Koordination des La^{3+} -Zentralions von **1** im wesentlichen als trigonal-bipyramidal bezeichnet werden [27]. Unter dieser Voraussetzung war es nahe liegend, für die KF-Analysen von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Ln}^{3+}]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ [30], Pr [29], Nd [32], Sm [33]) ein effektives KF der Symmetrie D_{3h} anzunehmen, was auch durch die weitgehende Beachtung der Auswahlregeln dieser Symmetrie in den Tieftemperatur-Absorptions- und -Lumineszenzspektren belegt wurde.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, deuten bereits bei Raumtemperatur erkennbare Schultern, die bei tiefen Temperaturen deutlicher hervortreten, darauf hin, dass bei Annahme molekularer D_{3h} -Symmetrie in den Schwingungsspektren von **1** unerlaubte Koinzidenzen vorliegen.

Eine nähere Betrachtung der Strukturdaten von **1** [27] zeigt, dass zwar die $\text{N-La-N}'$ -Gruppierung nahezu linear ist ($178,4^\circ$), der Cp-Ring B ist jedoch über zwei Positionen fehlgeordnet, und die beiden NCCH_3 -Liganden sind nicht mehr linear, sondern in Richtung des Rings B abgelenkt ($\text{La-N-C} = 168,7^\circ$), so dass eine zweizählige Achse senkrecht zur $\text{N-La-N}'$ -Achse resultiert, und letztendlich die molekulare Symmetrie C_{2v} vorliegt [27]. Bei Realisierung dieser niedrigen Symmetrie sind natürlich zahlreiche Koinzidenzen zu erwarten.

Eine erste DFT-Rechnung, die mit den röntgenographisch gefundenen Atompositionen [27] als Ausgangswerten gestartet wurde, konvergierte nicht, so dass auf eine Ersatzkonformation mit höherer Symmetrie ausgewichen wurde. Bei Annahme dreier symmetrieäquivalenter Cp-Ringe (und idealer trigonal-bipyramidaler Koordination) hat ein reales Molekül von **1** die Symmetrie C_3 . Im Grenzfall der Ringkonformationen „je eine CH-Gruppe der drei Cp-Ringe in der Ebene der drei Ringschwerpunkte“ bzw. „je eine CH-Gruppe der drei Cp-Ringe senkrecht zur Ebene der Ringschwerpunkte“ erhöht sich die Symmetrie (wegen der Fünfzähligkeit der Cp-Ringe) auf maximal C_{3h} bzw. C_{3v} . Da man in GAUSSIAN (*vide infra*) nur real existierende Koordinaten als Input verwenden kann, ist es somit nicht möglich, an **1** eine DFT-Rechnung unter der Annahme von D_{3h} -Symmetrie durchzuführen. Da bei der Annahme von C_{3v} -Symmetrie die sterischen Wechselwirkungen der C-H-Gruppen benachbarter Cp-Ringe höher sein dürften als bei C_{3h} -Symmetrie, wurden die

weiteren DFT-Rechnungen in letzterer Symmetrie durchgeführt.

Das 43-atomige Molekül **1** gibt zu $3 \times 43 - 6 = 123$ Normalschwingungen Anlass, die bei Annahme von C_{3h} -Symmetrie in die Schwingungsrassen $21A'(\text{Ra}) + 20A''(\text{IR}) + 22E'(\text{IR} + \text{Ra}) + 19E''(\text{Ra})$ aufspalten ($\text{IR} = \text{IR-aktiv}$, $\text{Ra} = \text{Raman-aktiv}$). Es wäre wünschenswert, diese C_{3h} -Rassen zum Vergleich mit den spektroskopischen Daten der KF-Analysen von $\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ [30], Pr [29], Nd [32], Sm [33]) mit den D_{3h} -Rassen A_1' , A_2' , A_1'' , A_2'' , E' und E'' zu korrelieren (um zum Beispiel vibronische Kopplungen zu interpretieren). Das ist (in gewissen Grenzen) durch Betrachtung der berechneten IR- und Raman-Intensitäten möglich: A' und hohe/niedrige Raman-Intensitäten korrelieren mit A_1'/A_2' , A'' und hohe/niedrige IR-Intensitäten korrelieren mit A_2''/A_1'' , und die E' - sowie E'' -Rassen können unverändert übernommen werden.

Im Prinzip ist es natürlich unmöglich, bei einem Molekül, das keine D_{3h} -Symmetrie aufweisen kann, mit gruppentheoretischen Verfahren die Anzahl der D_{3h} -Rassen zu berechnen. Um die oben vorgeschlagene Korrelation zu bestätigen, kann man aber eine analoge Rechnung für fiktive Moleküle mit Vier- bzw. Sechsringen durchführen, die so orientiert werden, dass die Symmetrie D_{3h} vorliegt. Ein Mittelwert der Rechnungen führt zu dem Resultat $16A_1' + 9A_1'' + 5A_2' + 11A_2'' + 22E' + 19E''$. Die Auswahlregeln für IR- bzw. Raman-Aktivität bei Annahme molekularer D_{3h} -Symmetrie wurden bereits in der Einleitung kurz erwähnt.

Die Skelettschwingungen der ψ -trigonal-planaren LaCp_3 -Einheit umfassen dabei die Rassen $A_1' + A_1'' + A_2' + 2A_2'' + 3E' + 2E''$ (deren klassische Schwingungsformen in Abbildung SI-1 veranschaulicht werden), die durch die Schwingungsrassen $A_1' + A_2'' + E' + E''$ ergänzt werden, die mit der Existenz zweier zusätzlicher axialer Liganden L verbunden sind (siehe Tabelle SI-1). Außerdem werden dort die IR/Raman-Aktivitäten sowie die deutsch- bzw. englischsprachigen Bezeichnungen der Schwingungsformen der Skelettschwingungen sowie die im Text verwendeten Abkürzungen angeführt.

Unter Annahme von D_{3h} -Symmetrie des effektiven KF liegen bei Verbindung **5** KF-Zustände der Symmetrien Γ_7 , Γ_8 und Γ_9 vor, bei denen im Falle unorientierter Einkristalle die in Tabelle 1

Tabelle 1. Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolübergänge bei unorientierten Einkristallen von ungeradzahigen f^n -Systemen, die einem KF von D_{3h} -Symmetrie ausgesetzt sind^a.

	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_7	–	+	+
Γ_8	+	–	+
Γ_9	+	+	+

^a + erlaubt, – verboten.

angegebenen Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolübergänge gelten [34].

Wie bereits erwähnt, sind einige rein elektronische Übergänge eines unorientierten Einkristalls von **5** im 50 K-Absorptionsspektrum von vibronischen Banden begleitet [32]. Geht man davon aus, dass die koppelnden vibronischen Zustände durchgehend von A_1' -Symmetrie sind (*vide infra*), dann sind die Auswahlregeln für vibronische und rein elektronische Übergänge (siehe Tabelle 1) identisch.

Rechnerische Details

Alle DFT-Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms GAUSSIAN 09 [35] durchgeführt. Für die Optimierung der Geometrie wurden die Energien auf nichtlokale Austauschwechselwirkungen nach Becke [36–38] sowie nichtlokale Korrelationen nach Perdew (BP-86) [39, 40] im Rahmen der selbstkonsistenten Prozedur korrigiert. Der def2-TZVP split valence-Basissatz wurde für alle Atome verwendet [41]. Für die La-Atome wurde ein effektiver Kernpotential-Basissatz (ECP-28-mwb) verwendet [42]. Die Analyse der Schwingungen wurde nach Berechnung der zweiten Ableitungen an den optimierten Geometrien durchgeführt.

Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Ergebnissen von $\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2$

In Tabelle 2 werden die unter Annahme von C_{3h} -Symmetrie berechneten Frequenzen (Spalte 3) der resultierenden Normalschwingungsrassen (Spalte 1) von Verbindung **1**, deren IR- (Spalte 4) und Raman-Intensitäten (Spalte 5) sowie die Beschreibung der Schwingungsformen (Spalte 6) mit den experimentell ermittelten IR- (Spalte 7) und Raman-Frequenzen (Spalte 8) verglichen. Wegen der Identifikation eventuell koppelnder Normalschwingungen

mit rein elektronischen Übergängen, die – wie bereits erwähnt – im wesentlichen ein KF der Symmetrie D_{3h} wahrnehmen, werden in Tabelle 2, Spalte 2, die Schwingungsrassen von C_{3h} - in solche von D_{3h} -Symmetrie transformiert (*vide supra*).

Skelettschwingungen

Bislang sind nur die Schwingungsrassen der vier Raman-aktiven $\nu(\text{La-Cp})$ -Schwingungen der LaCp_3 -Einheit von Verbindung **1** experimentell zweifelsfrei identifiziert worden ($E' = 214$, $E'' = 222$, $A_1' = 234$, $E' = 243 \text{ cm}^{-1}$) [28]. Diese Werte verschieben sich bei tiefen Temperaturen zu 218, 227, 242 und 250 cm^{-1} [28–30]. Dem stehen die berechneten Energien der Normalschwingungen $4E' = 194$, $2A_1' = 194$, $4E'' = 200$ und $5E' = 217 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber (siehe Tabelle 2). Offenbar sind die berechneten Werte um durchschnittlich *ca.* 15% zu niedrig, und das Ergebnis des Raumtemperatur-Experiments wird nur mit einer mittleren Abweichung von 25 cm^{-1} reproduziert, wobei die vorhergesagte energetische Sequenz dieser Skelettschwingungen wegen der niedrigen berechneten Frequenz von $2A_1'$ nicht mit der experimentellen übereinstimmt (siehe Tabelle 2).

Gemäß der DFT-Rechnung hat die bislang noch nicht zweifelsfrei aufgefundene IR-aktive ($4A_2''$) Skelettschwingung ν_5 (Kipp_{oop}) eine Frequenz von 210 cm^{-1} und eine Intensität, die nur *ca.* 10% und *ca.* 7% der von $4E'$ bzw. $5E'$ beträgt (siehe Tabelle 2). Geht man davon aus, dass auch hier der experimentelle Wert *ca.* 15% größer als der berechnete ist, dann wird die Bande von ν_5 bei *ca.* 242 cm^{-1} erwartet. Im Tieftemperatur-FIR-Spektrum von **1** tritt bei 244 cm^{-1} eine deutliche Absorption auf (Abbildung SI-2) (das in Zit. [28] mit der durch Symmetrierniedrigung erlaubt gewordenen ν_5 -Schwingung korreliert wurde), die möglicherweise diejenige von ν_5 verdeckt oder ihr entspricht. Im 90 K-Absorptionsspektrum des vibronischen KF-Überganges $1\Gamma_1(^3H_4) \rightarrow 8\Gamma_1(^3P_0)$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Pr}^{3+}]$ ist jedoch keine Seitenbande dieser Energie zu beobachten [28]. Allerdings treten im Tieftemperatur-Lumineszenzspektrum des Überganges $19\Gamma_7(^4G_{5/2}) \rightarrow 2\Gamma_7(^6H_{5/2})$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Sm}^{3+}]$ [33] (bei dem die gleichen Auswahlregeln für vibronische Übergänge gelten wie beim Übergang $1\Gamma_1(^3H_4) \rightarrow 8\Gamma_1(^3P_0)$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Pr}^{3+}]$) Seitenbanden mit Energiedifferenzen von 120, 172, 212 und 244 cm^{-1}

Tabelle 2. Zuordnungsversuch experimenteller IR- und Raman-Signale von $\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2$ mit dessen berechneten Normalschwingungsfrequenzen. Alle Frequenzen in cm^{-1} .

Ber. Rasse C_{3h}	Gefolg. Rasse D_{3h}	Ber. Freq.	Ber. rel. IR-Intens.	Ber. rel. Raman-Intens.	Ber. Schwingungsform (abgekürzt) ^a	$\nu_{\text{exp.}}(\text{IR})$ RT/TT ^{b,c}	$\nu_{\text{exp.}}(\text{Ra})$ RT/TT ^{b,d}	$E_{\text{exp.}}$ (vibron.) TT ^e
1E''	1E''	11		0,5	ν_9		(24) ^f	
1E'	1E'	24	7	0	La–N–C Beug.		(47)	(55)
1A'	1A ₁ '	25		0	Me Rot.		(62)	
1A''	1A ₁ ''	25	0,4		Me Rot.	(~ 65)		(62)
2A''	2A ₁ ''	34	0,6		ν_2	(~ 80)		
2E''	2E''	45		3	La–N–C Beug.		(78)	
2E'	2E'	71	0,0	1,0	ν_7	(~ 90)	(86)	
3A''	1A ₂ ''	100	7		ν_4	(108/110)	111	110
4A''	2A ₂ ''	117	7		ν_{12}	120/121–125	120	121
2A'	2A ₁ '	118		4	ν_{11}	144	132/145	
3E''	3E''	141		0,1	ν_{14}		153/160	
3E'	3E'	151	6	0,4	ν_{13}	162/170		171
3A'	1A ₂ '	175		0,3	ν_3			
4E'	4E'	194	19	8	ν_8	214/217	214/218	217
4A'	3A ₁ '	194		25	ν_1	244? ^g	234/243	
4E''	4E''	200		9	ν_{10}	228	222/227	
5A''	3A ₂ ''	210	2		ν_5	244? ^g		
5E'	5E'	217	30	1,5	ν_6	250/252	243/250	251
5E''	5E''	386		12	N–C–C Beug.		397	
6E'	6E'	387	0,2	0,3	N–C–C Beug.	394/398		397
6E''	6E''	604		0,2	Ring Def. oop		622	
7E'	7E'	604	0,1	0,1	Ring Def. oop		622	
5A'	4A ₁ '	605		0,6	Ring Def. oop		622	
6A''	3A ₁ ''	607	0,4		Ring Def. oop			
6A'	2A ₂ '	708		0,6	CH(Cp) Beug. oop		753	
8E'	8E'	721	86	7	CH(Cp) Beug. oop	760	762	760
7E''	7E''	725		6	CH(Cp) Beug. oop		774	
7A''	4A ₁ ''	733	1,15		CH(Cp) Beug. oop			
9E'	9E'	735	261,14	0,8	CH(Cp) Beug. oop	777		
7A'	5A ₁ '	745		9	CH(Cp) Beug. oop		778	
8A''	4A ₂ ''	826	0,80		CH(Cp) Beug. oop			
10E'	10E'	828	0,05	0,1	Ring Def. ip			
8A'	6A ₁ '	828		3	Ring Def. ip		843	
8E''	8E''	829		0,2	Ring Def. ip			
9A''	5A ₁ ''	833	1,06		Ring Def. ip			
9E''	9E''	833		0,3	CH(Cp) Beug. oop		875	
11E'	11E'	839	0,14	0,2	CH(Cp) Beug. oop			
9A'	7A ₁ '	844		0,8	CH(Cp) Beug. oop		884	
10A''	5A ₂ ''	926	0,11		$\nu(\text{C–CN})$	929		
10A'	8A ₁ '	927		67	$\nu(\text{C–CN})$		930	930
11A''	6A ₂ ''	998	55,07		CH(Cp) Beug. ip	1011		
10E''	10E''	1000		0,1	CH(Cp) Beug. ip			
11A'	3A ₂ '	1004		0,4	CH(Cp) Beug. ip		1014	
12E'	12E'	1005	19,75	0,3	CH(Cp) Beug. ip	1020	1020	
11E''	11E''	1016		5	C–CH ₃ Beug.		1034	
13E'	13E'	1017	2,03	0,5	C–CH ₃ Beug.			
14E'	14E'	1046	0,76	0,0	CH(Cp) Beug. ip	1065	1056?	
12A''	6A ₁ ''	1047	0,26		CH(Cp) Beug. ip			
12E''	12E''	1049		4	CH(Cp) Beug. ip		1068	
12A'	9A ₁ '	1050		7	CH(Cp) Beug. ip		1070	

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Ber. Rasse	Gefolg. Rasse	Ber. Freq.	Ber. rel. IR-Intens.	Ber. rel. Raman-Intens.	Ber. Schwingungsform (abgekürzt) ^a	$\nu_{\text{exp.}}(\text{IR})$ RT/ <i>TT</i> ^{b,c}	$\nu_{\text{exp.}}(\text{Ra})$ RT/ <i>TT</i> ^{b,d}	$E_{\text{exp.}}$ (vibron.) <i>TT</i> ^e
<i>C</i> _{3h}	<i>D</i> _{3h}							
15E'	15E'	1124	0,61	0,1	CC(Cp) Pulsation		1124	
13A'	10A ₁ '	1125		166	CC(Cp) Pulsation		1128	1125
13E''	13E''	1241		0,0	CH(Cp) Beug. ip		1242	
13A''	7A ₁ ''	1243	0,00		CH(Cp) Beug. ip			
16E'	16E'	1354	3,16	9	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			
14A'	11A ₁ '	1354		194	$\nu(\text{CC}(\text{Cp})) + \delta\text{CH}_3$		1358	1360
14E''	14E''	1355		8	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			
14A''	7A ₂ ''	1356	0,58		$\delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			
15A'	12A ₁ '	1357		19	$\delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		1369	1370
15A''	8A ₂ ''	1359	1,63		$\nu(\text{CC}(\text{Cp})) + \delta(\text{CH}_3)$	1370		
15E''	15E''	1416		15	$\delta(\text{CH}_3)$		1405	
17E'	17E'	1416	23,11	2	$\delta(\text{CH}_3)$	1409		
16A''	8A ₁ ''	1422	1,82		$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$	1441		
16E''	16E''	1424		3	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			
16A'	4A ₂ '	1429		0,3	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			
18E'	18E'	1431	0,08	5	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		1443	
17A'	13A ₁ '	2279		1878	$\nu(\text{CN})$		2265	
17A''	9A ₂ ''	2279	11,35		$\nu(\text{CN})$	2266		
18A'	14A ₁ '	2978		876	$\nu_s(\text{CH}_3)$		2921	
18A''	10A ₂ ''	2978	4,62		$\nu_s(\text{CH}_3)$	2925		
17E''	17E''	3051		116	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		2977	
19E'	19E'	3051	0,04	32	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2981	2977	
19A''	9A ₁ ''	3127	0,25		$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$			
18E''	18E''	3128		86	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3067	
20E'	20E'	3133	1,31	28	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$			
19A'	15A ₁ '	3134		129	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3075	
20A'	5A ₂ '	3146		30	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$			
21E'	21E'	3148	18,05	21	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3079		
19E''	19E''	3150		34	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3086	
20A''	11A ₂ ''	3151	66,13		$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3091		
22E'	22E'	3164	5,39	51	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3106	3102	
21A'	16A ₁ '	3165		390	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3108	

^a Die angegebenen ν_s s der Skelettschwingungen beziehen sich auf Tabelle SI-1; ^b Raumtemperaturdaten unter 300 cm⁻¹ wurden Zit. [44], und über 700 cm⁻¹ Zit. [27] entnommen; ^c die Tieftemperaturdaten (kursiv) wurden Zit. [30] entnommen; ^d Raumtemperaturdaten: diese Arbeit; ^e die Daten < 400 cm⁻¹ beziehen sich auf [LaCp₃(NCCH₃)₂:Pr³⁺] (ca. 90 K) und wurden Zit. [28] entnommen. Daten > 400 cm⁻¹ beziehen sich auf [LaCp₃(NCCH₃)₂:Nd³⁺] (ca. 50 K) und wurden in dieser Arbeit ermittelt; ^f eingeklammerte Werte im Niederenergiebereich wurden keiner Normalschwingung zugeordnet; ^g siehe Text.

auf [43], wobei letztere der gesuchten Schwingung ν_5 entsprechen könnte, aber möglicherweise auch der Schwingung 5E' (bei ca. 250 cm⁻¹ erwartet), so dass keine definitive Zuordnung erfolgen kann.

Eine nähere Analyse der berechneten Schwingungsformen von 4E' und 5E' zeigt, dass die Skelettschwingung der Rasse 4E' deutlich kleinere Anteile einer Bewegung des Zentralatoms aufweist

als die der Rasse 5E'. Daher wurde erstere gemäß den klassischen Schwingungsbildern mit ν_8 (Kipp_{ip}) und letztere mit ν_6 (ν_{as}) korreliert (s. Abb. SI-1).

Die Korrelation der niederenergetischen experimentellen Schwingungssignale von **1** mit den berechneten Energien der Skelettschwingungen erweist sich wegen Nichtbefolgung der Auswahlregeln für *D*_{3h}- bzw. *C*_{3h}-Symmetrie sowie der Ungenauigkeit der

DFT-Rechnung im extremen Niederenergiebereich als sehr erschwert, so dass in dieser Arbeit nur die höherenergetischen ($\geq 120 \text{ cm}^{-1}$) der verbleibenden Skelettschwingungen zugeordnet werden sollen (siehe Tabelle 2).

In diesen mittleren Niederenergiebereich fallen vor allem die Schwingungen ν_{11} – ν_{14} , die mit der axialen Koordination des trigonal-planaren LaCp_3 -Fragments durch die beiden NCCH_3 -Liganden verbunden sind (siehe Tabelle 2, Tabelle SI-1). Der Zuordnungsversuch in diesem Energiebereich erfolgt gemäß den nachstehenden Kriterien: Ähnlich wie bei den vier Raman-aktiven $\nu(\text{La-Cp})$ -Schwingungen sind auch hier die experimentellen Energien der erwarteten Skelettschwingungen um *ca.* 15% höher als die der berechneten. Die Auswahlregeln (D_{3h}) für die erlaubten vibronischen Seitenbanden des Übergangs $1\Gamma_1(^3\text{H}_4) \rightarrow 8\Gamma_1(^3\text{P}_0)$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Pr}^{3+}]$ gelten streng (es koppeln nur Schwingungen von A_2'' - oder E' -Symmetrie [28]), die der Schwingungsübergänge können wegen Symmetrierniedrigungseffekten insbesondere bei tiefen Temperaturen durchbrochen werden.

Die bei Vorliegen von D_{3h} -Symmetrie IR- und Raman-spektroskopisch verbotene Skelettschwingung ν_3 (Kipp_{ip}) von A_2' -Symmetrie wird prinzipiell bei C_{3h} -Symmetrie Raman-erlaubt (A') (*vide supra*), ist laut DFT-Rechnung (berechnete Energie 175 cm^{-1} , siehe Tabelle 2) jedoch intensitätsschwach und ist im Erwartungsbereich nicht aufzufinden.

Die Skelettschwingung ν_{13} ($\delta(\text{L-La-L})$, $\text{L} = \text{NCCH}_3$) der Rasse E' hat eine berechnete Frequenz von 151 cm^{-1} (siehe Tabelle 2). Im Erwartungsbereich sind gemäß den Auswahlregeln (*vide supra*) eine intensive „kalte“ vibronische Seitenbande des Überganges $1\Gamma_1(^3\text{H}_4) \rightarrow 8\Gamma_1(^3\text{P}_0)$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Pr}^{3+}]$ bei 171 cm^{-1} (siehe Abbildung SI-3) und bei **1** eine deutliche Tieftemperatur-FIR-Bande bei *ca.* 170 cm^{-1} zu beobachten (siehe Abbildung SI-2), die gemäß der jeweiligen Auswahlregeln mit dieser Skelettschwingung verbunden sein sollten.

Die Frequenz der nur Raman-spektroskopisch erlaubten Skelettschwingung ν_{14} ($\rho_r\text{LaCp}_3$) der Rasse E'' wurde zu 141 cm^{-1} berechnet (siehe Tabelle 2). Im Erwartungsbereich ist im „polarisierten“ Raman-Spektrum ($ps + sp$ -Polarisation) bei Raumtemperatur eine Linie bei 153 cm^{-1} (Zit. [28]; Abbildung 4) zu beobachten (das sich bei tiefen Temperaturen zu

160 cm^{-1} verschiebt), die gemäß den Auswahlregeln einer Schwingung von E'' -Symmetrie entspricht und deshalb mit ν_{14} korreliert wird.

Die nur Raman-spektroskopisch erlaubte symmetrische Skelettschwingung ν_{11} ($\nu_s(\text{LaL}_2)$) der Symmetrie A_1' hat einen berechneten Wert von 118 cm^{-1} (siehe Tabelle 2). Bei Raumtemperatur ist im Raman-Spektrum eines unorientierten Einkristalls von **1** eine Linie bei 132 cm^{-1} zu verzeichnen, die entsprechend zugeordnet wird und sich bei tiefen Temperaturen zu 145 cm^{-1} verschiebt (s. Abbildung SI-2). Vermutlich wegen Symmetrierniedrigungseffekten ist ein Gegenstück dieser Linie auch im Tieftemperatur-FIR-Spektrum bei 144 cm^{-1} schwach beobachtbar (siehe Abbildung SI-2).

Die Wellenzahl der nur IR-spektroskopisch erlaubten Skelettschwingung ν_{12} ($\nu_{\text{as}}(\text{LaL}_2)$) der Rasse A_2'' wurde zu 117 cm^{-1} berechnet (siehe Tabelle 2). Der KF-Übergang $1\Gamma_1(^3\text{H}_4) \rightarrow 8\Gamma_1(^3\text{P}_0)$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Pr}^{3+}]$ weist bei *ca.* 90 K eine intensive vibronische Seitenbande bei 121 cm^{-1} auf (siehe Abbildung SI-3), im Tieftemperatur-FIR-Spektrum ist eine breite Bande bei $121 - 125 \text{ cm}^{-1}$ beobachtbar (siehe Abbildung SI-2), und im Tieftemperatur-Raman-Spektrum ist nur eine schwache Schulter bei 120 cm^{-1} zu verzeichnen. Diese Befunde könnten gemäß den Auswahlregeln mit ν_{12} vereinbar sein.

Die ebenfalls nur IR-erlaubte Skelettschwingung ν_4 (πLaCp_3) der Rasse A_2'' von **1** wird berechnet zu 100 cm^{-1} (siehe Tabelle 2). Im vibronischen Spektrum treten im Erwartungsbereich eine Schulter bei 110 cm^{-1} , im Tieftemperatur-FIR-Spektrum eine schwächere Bande bei *ca.* 110 cm^{-1} und im Tieftemperatur-Raman-Spektrum eine deutliche Linie bei 111 cm^{-1} auf, was bei Vorliegen von D_{3h} -Symmetrie eher für eine Schwingung der Rasse E' sprechen würde. Das nächstgelegene Signal dieser Rasse (ν_7) wurde jedoch bei 71 cm^{-1} vorhergesagt (siehe Tabelle 2).

Die hier beobachteten Schwingungsbanden im Bereich $\leq 120 \text{ cm}^{-1}$ werden in Tabelle 2 zwar angeführt, auf einen näheren Identifizierungsversuch wurde aus den oben genannten Gründen aber verzichtet.

In Zit. [23] wurden die bei DyCp_3 (109 cm^{-1}) und TmCp_3 (111 cm^{-1}) beobachteten Raman-Linien mit einer Gitterschwingung, die Raman-Linie von SmCp_3 bei 151 cm^{-1} mit der Cp-Sm-Cp -bending (gemäß der hier vorgenommenen Zählweise ν_7) und die Raman-

Linie von LaCp_3 bei 125 cm^{-1} mit einer Torsionschwingung korreliert.

Bohlander, dem nur bei Raumtemperatur aufgenommene FIR-Spektren von $\text{LnCp}_3(\text{NCCH}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) zur Verfügung standen, korrelierte die von ihm beobachteten Banden bei 250, 214, 162, 120 und 108 cm^{-1} mit ν_7 , ν_6 , ν_{12} , ν_4 und ν_{13} (entsprechend der hier verwendeten Numerierung) [44].

Innerligandschwingungen

Die berechneten Frequenzen der Innerligandschwingungen werden in Tabelle 2 mit den in Zit. [27] grob zugeordneten IR-Bandenlagen von **1** (im Bereich $700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) sowie den im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachteten Frequenzen der Raman-Linien verglichen. Die Korrelation erfolgt primär aufgrund des Kriteriums ähnlicher Energien und sekundär durch die erwartete Proportionalität von experimentellen und berechneten IR- und Raman-Intensitäten. In Zweifelsfällen werden die mitunter schwierig zu interpretierenden berechneten Schwingungsformen der betroffenen Atome zur Zuordnungsfindung herangezogen.

Die weder in Zit. [27] noch in Zit. [41] erwähnten energetisch niedrigsten Innerligandschwingungen oberhalb des Skelettschwingungsbereiches haben berechnete Frequenzen von $386\text{ (}5E'')$ und 387 cm^{-1} ($6E'$), entsprechen gemäß ihren Schwingungsformen den $\delta(\text{NCCH}_3)$ -Beugeschwingungen (siehe Abbildung 2) und sollten gemäß ihrer Rassen zu einer IR-Bande und zwei Raman-Linien Anlass geben. In den Tieftemperatur-Schwingungsspektren wird jedoch das gegenteilige Verhalten gefunden (Abbildung SI-2).

Die in Zit. [27] erfolgten groben Zuordnungen (unter Vernachlässigung der Mischung von Schwingungen gleicher Rassen mit ähnlichen Energien) der IR-aktiven Innerligandschwingungen im Bereich $700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ stimmen im Wesentlichen mit den Ergebnissen der DFT-Rechnung überein.

Berechnung der Schwingungsstrukturen von $\text{LaCp}_3\cdot\text{NCCH}_3$, LaCp_3 und $[\text{La}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]^{3+}$

Neben der Schwingungsstruktur von **1** wurden auch die von **2**, **3** und **4** auf der Basis der DFT unter Annahme von C_3 -, C_{3h} - bzw. D_3 -Symmetrie berechnet (Skelett- und niederfrequente Innerligandschwingun-

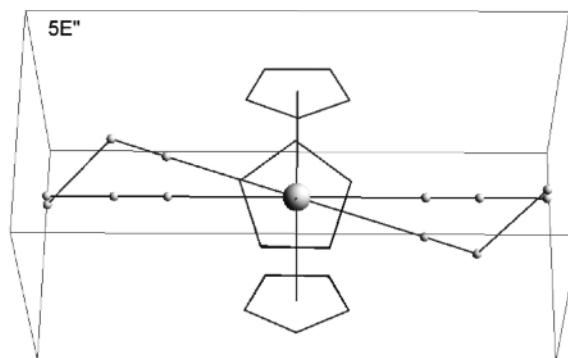


Abbildung 2. Schematische Atombewegungen einer der beiden Komponenten der $\delta(\text{NCCH}_3)$ -Beugeschwingung $5E''$.

gen siehe Tabelle 3; sämtliche Normalschwingungen siehe Tabellen SI-2, SI-3, SI-4).

Prinzipiell fällt auf, dass der Wegfall eines bzw. zweier Liganden zu einer Erhöhung des Schwerpunkts der fünf $\nu(\text{La-Cp})$ -Skelettschwingungen führt (**1**: 203 , **2**: 216 , **3**: 222 cm^{-1}). Außerdem bewegt sich deren berechnete Aufspaltung von 23 (**1**) zu 29 (**2**) und 29 cm^{-1} (**3**) (s. Tabelle 3). Im Experiment wurde bei 129 cm^{-1} [28], bei $\text{TbCp}_3\cdot\text{NCCH}_3$ 59 cm^{-1} [28, 30] und bei **3** 43 cm^{-1} [24] gefunden.

Auch bei **3** erscheint die berechnete Wellenzahl der totalsymmetrischen Schwingung ν_1 mit 212 cm^{-1} verglichen mit dem Experiment (243 cm^{-1} [12]) als viel zu niedrig.

Um zu testen, ob die Symmetrierniedrigung durch den fünfzähligen Cp-Ring die Ursache dieser fehlerhaften Sequenzen ist, wurde versuchsweise eine DFT-Rechnung an dem hypothetischen Modellkomplex $[\text{La}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]^{3+}$ durchgeführt. Die Konformationen mit „je zwei C–H-Bindungen entlang der Ebene der Ringschwerpunkte“, $\phi = 0^\circ$, und „je zwei C–H-Bindungen senkrecht zur der Ebene der Ringschwerpunkte“, $\phi = 30^\circ$ (jeweils D_{3h} -Symmetrie) ergaben jeweils einige Normalschwingungen mit geringeren Werten als die Nullpunktschwingung. Deswegen wurde eine Konformation mit $\phi = 15^\circ$ (D_3 -Symmetrie) gewählt (die C–H-Bindungen benachbarter Ringe stehen „auf Lücke“), bei der keine negativen Energien auftraten.

Die Zuordnung der berechneten Skelettschwingungsformen von **4** zu den ν_1 s erfolgte ebenfalls durch deren Vergleich mit dem klassischen Schema von LnCp_3 in Abbildung SI-1. Im Vergleich zu **1** oder **3** wird hier die Frequenz von ν_1 innerhalb der Reihe

Tabelle 3. Vergleich der berechneten Skelettschwingungen von $\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2$ (C_{3h} -Symmetrie), $\text{LaCp}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (C_3), LaCp_3 (C_{3h}) und $[\text{La}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]^{3+}$ (D_3). Alle Werte in cm^{-1} .

Symmetrierassen bei Vorliegen von				Verbindung				Zuordnung ^a
D_{3h}	C_{3h}	D_3	C_3	1	2	3	4	
E''	E''	E	E	11	38	34	13	ν_9
E'			E	24	30			La–N–C Beug.
A_2'			A	25	16			Me Rot.
A_2''				25				Me Rot.
A_1''	A''	A_1	A	34	49	38	34	ν_2
E''				45				La–N–C Beug.
E'	E'	E	E	71	94	92	92	ν_7
A_2''	A''	A_2	A	100	78	57	47	ν_4
A_2''			A	117	154			ν_{12}
A_1'				118				ν_{11}
E''				141				ν_{14}
E'			E	151	123			ν_{13}
A_2'	A'	A_2	A	175	184	190	117	ν_3
A_1'	A'	A_1	A	194	204	212	159	ν_1
E'	E'	E	E	194	204	215	150	ν_8
E''	E''	E	E	200	209	213	136	ν_{10}
A_2''	A''	A_2	A	210	233	228	147	ν_5
E'	E'	E	E	217	233	241	175	ν_6

^a Die Zuordnung erfolgte hauptsächlich durch Vergleich der am Bildschirm angezeigten Schwingungsformen mit den klassischen Bewegungsbildern (s. Abbildung SI-1). Die Zuordnung entspricht der dominanten Schwingungsform. Bei allen Verbindungen mischen ν_6 und ν_8 stark. Sofern in der jeweiligen Symmetrie erlaubt, mischen auch ν_2 mit ν_4 , ν_{10} mit ν_6/ν_8 sowie ν_9 mit der La–N–C-Beugeschwingung.

der Skelettschwingungen ν_1 , ν_8 , ν_{10} , ν_5 und ν_6 – wie erhofft – deutlich angehoben, dafür aber ν_{10} zu sehr abgesenkt, so dass auch hier keine Übereinstimmung mit der experimentellen Sequenz des LaCp_3 -Fragments von **1** vorliegt (siehe Tabelle 3).

Die Frequenzen der Innerligandschwingungen von **4** sind mit denen von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ [20] vergleichbar.

Als Fazit ist festzustellen, daß unsere DFT-Rechnungen bei **1**, wo die vier zweifelsfrei identifizierten Raman-aktiven $\nu(\text{La–Cp})$ -Skelettschwingungen sowohl rechnerisch (23 cm^{-1}) als auch experimentell (29 cm^{-1}) sehr dicht beieinanderliegen, nicht ausreichend genau sind, um eine verlässliche Grundlage für sichere Zuordnungen darzustellen. Aus diesem Grunde wurde darauf verzichtet, die literaturbekannten niederenergetischen Linien und Banden in den Raman- bzw. FIR-Spektren von **2** [30] (sowie $\text{TbCp}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ [45]) und **3** [12, 24] gemäß den Ergebnissen der DFT-Rechnungen zuzuordnen.

Vibronische Kopplungen bei $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$ im hypersensitiven Bereich

Die KF-Folgezustände $20\Gamma_9$, $18\Gamma_7$ und $18\Gamma_8$ des Multipletts $^4G_{5/2}$ von **5** haben experimentelle Werte von $16\,799$, $16\,894$ und $16\,932 \text{ cm}^{-1}$ [32]. Bei einer Messtemperatur von 50 K sind nicht nur der KF-Grundzustand $1\Gamma_7$, sondern auch der *ca.* 50 cm^{-1} höher gelegene angeregte Zustand $1\Gamma_9$ ausreichend thermisch populiert [32], so dass bei der beabsichtigten Zuordnung der beobachteten vibronischen Seitenbanden insgesamt sechs rein elektronische KF-Zustände berücksichtigt werden müssen (obwohl der 0–0-Absorptionsübergang $1\Gamma_7(^4I_{9/2}) \rightarrow 18\Gamma_7(^4G_{5/2})$ symmetrieverboten ist; siehe Tabelle 1). Erschwert wird die Ermittlung der koppelnden Normalschwingungen durch die Absorptionsübergänge zu den KF-Folgezuständen $19\Gamma_7$, $21\Gamma_9$, $19\Gamma_8$ und $20\Gamma_7$ des Multipletts $^4G_{17/2}$, deren experimentelle Werte in Zit. [32] zu $17\,343$, $17\,361$, $17\,450$ und $17\,504 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurden. Einige schwächere Signale in der Gegend von $17\,000 \text{ cm}^{-1}$ könnten gemäß ihrer Frequenzen mit koppelnden Skelettschwingungen in Verbindung gebracht werden. Angesichts der sechs denkbaren rein elektronischen Ausgangszustände kann jedoch keine verlässliche Zuordnung angegeben werden.

Dagegen können die im Bereich $17\,550$ – $18\,300 \text{ cm}^{-1}$ auftretenden Schwingungen in mehrere Gruppen aufgeteilt werden, die jeweils *ca.* 760 , 930 , 1125 und $1360/1370 \text{ cm}^{-1}$ von den sechs zugrunde liegenden „heißen“ und „kalten“ Übergängen zum hypersensitiven Multiplett $^4G_{5/2}$ separiert sind (siehe Abbildung 3). Gemäß Tabelle 2 treten im Raumtemperatur-Raman-Spektrum von **1** Linien bei 762 , 930 , 1128 und $1358/1369 \text{ cm}^{-1}$ (berechnet bei 721 , 927 , 1125 , $1354/1357 \text{ cm}^{-1}$) der Natur C–H-Beugung_{oop}, symmetrische NC–CH₃-Schwingung, Pulsationsschwingung und C–C-Deformation_{ip} + $\nu(\text{CH}_3\text{–CN})$ auf, die mit Ausnahme von $8E'$ gemäß unserer DFT-Rechnung allesamt mit der Symmetrie A_1' zu korrelieren sind und zudem sowohl in der Rechnung als auch im Experiment hohe Intensitäten im Raman-Spektrum haben. Hieraus folgern wir, dass überwiegend Schwingungen der Symmetrie A_1' mit hohen Raman-Intensitäten für die hier beobachteten vibronischen Kopplungen verantwortlich sind.

Bei $\text{NdCp}_3 \cdot \text{MeTHF}$ treten (bei *ca.* 90 K) vibronische Banden auf, die durchschnittlich 628 ,

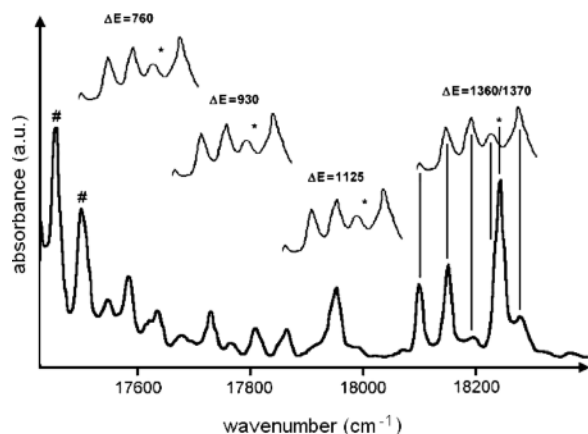


Abbildung 3. Vibronische Kopplungen des hypersensitiven Übergangs ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$ (ca. 50 K, unorientierter Einkristall). Die rein elektronischen Übergänge zum Multiplett ${}^4G_{5/2}$ wurden von Zit. [32] übernommen. * zeigt die gefolgerte Lage des verbotenen Übergangs $1\Gamma_7({}^4I_{9/2}) \rightarrow 18\Gamma_7({}^4G_{5/2})$ an, und # kennzeichnet Übergänge, die zum Multiplett ${}^4G_{17/2}$ gehören. ΔE bezeichnet die Energiedifferenz von vibronischen und rein elektronischen Übergängen bzw. die Frequenz der zugehörigen Schwingung.

858, 1076 und 1373 cm^{-1} von den rein elektronischen hypersensitiven Übergängen separiert sind [45] und gemäß unserer DFT-Rechnung an **2** mit C–C-Ring-Deformation_{oop}, C–C-Ring-Deformation_{ip} + $\gamma(\text{C–H}_{\text{oop}})$, $\beta(\text{C–H}_{\text{ip}})$ und C–C-Deformation_{ip} + $\nu(\text{CH}_3\text{–CN})$ verbunden sind. Interessanterweise koppelt hier jedoch die totalsymmetrische Pulsationsschwingung (1126 cm^{-1}) nicht [45], und auch bei $\text{Nd}([\text{D}_5]\text{Cp})_3 \cdot [\text{D}_8]\text{THF}$ wird dieser Schwingungstyp bei den koppelnden Schwingungen nicht aufgeführt [45]. Dasselbe gilt für die Tieftemperatur-Absorptionsspektren von $\text{YbCp}_3 \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$, $\text{YbCp}_3 \cdot \text{MeTHF}$ und $\text{Yb}([\text{D}_5]\text{Cp})_3 \cdot [\text{D}_8]\text{THF}$ [45] sowie die Tieftemperatur-Lumineszenzspektren der beiden ersteren Verbindungen [46]. Dagegen weisen YbCp_3 (ca. 5 K) und $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3$ (ca. 90 K) in Absorption vibronische Kopplungen mit der totalsymmetrischen Pulsationsschwingung (1132 bzw. 1055 cm^{-1} [47]) auf [46].

Bei NdCp_3 haben die vibronischen Seitenbanden des hypersensitiven Übergangs ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ bei ca. 90 K durchschnittliche Separationen von 950, 1160 und 1405 cm^{-1} , denen Raman-Linien bei 947, 1161 und 1401 cm^{-1} entsprechen dürften [48]. Gemäß unserer vorläufigen DFT-Rechnung sollten diese Sig-

nale Normalschwingungen der Natur C–H-Biegung, $\nu(\text{C–C})$ und der Pulsationsschwingung entsprechen.

Absorptionsspektren von $\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2$ und $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$ im Niederenergiebereich

Das 50 K-Absorptionsspektrum eines unorientierten Einkristalls von **1** weist im Bereich 2600–2100 nm ca. 35 teilweise extrem scharfe Banden und Schultern auf (siehe Abbildung SI-4), die gemäß ihrer Wellenlänge mit binären Kombinationsschwingungen korreliert werden müssen [49]. Das entsprechende 30 K-Spektrum von **1** im Bereich 1800–1300 nm (hier liegen überwiegend ternäre Kombinationsschwingungen vor [50]) wurde bereits in Zit. [29], Abbildung 2, veranschaulicht.

Mit Ausnahme einer zusätzlichen scharfen Bande bei 2405 nm (4161 cm^{-1} , siehe Abbildung SI-4), die dem vorhergesagten KF-Übergang $1\Gamma_7({}^4I_{9/2}) \rightarrow 5\Gamma_8({}^4I_{13/2})$ bei 4120 cm^{-1} entsprechen dürfte [32], sind die Absorptionsspektren von **1** und **5** in den oben genannten Bereichen nahezu identisch. Offenbar werden die bei **5** erwarteten zusätzlichen Übergänge zu den KF-Folgezuständen der Multipletts ${}^4I_{13/2}$ und ${}^4I_{15/2}$ [32] weitgehend durch binäre und ternäre Kombinationsschwingungen verdeckt.

Im Bereich $4900\text{–}5300\text{ cm}^{-1}$ des Tieftemperatur-Absorptionsspektrums eines unorientierten Einkristalls von **5** sind fünf intensive scharfe (5181 , 5214 , 5234 , 5258 und 5283 cm^{-1}) und einige weitere weniger intensive Absorptionsbanden zu verzeichnen (siehe Abbildung SI-4), die mit einer Ausnahme (5181 cm^{-1} , hier liegt eine Superposition von einer vibronischen Kopplung und einer Kombinationsschwingung vor) sowohl bei **1** als auch bei salzartigen Nd^{III} -Verbindungen nicht auftreten und deshalb vibronischer Natur sein müssen (*vide infra*).

Im Gegensatz zum Tieftemperatur-Absorptionsspektrum eines unorientierten Einkristalls von **5** (siehe Abbildung 4) weist festes NdCp_3 bei Raumtemperatur im Bereich 2600–2100 nm lediglich sieben breitere Banden auf [49]. Die erheblich größere Anzahl der Kombinationsschwingungen bei **1** und **5** als bei NdCp_3 erklärt sich sowohl durch die Existenz zweier zusätzlicher NCCH_3 -Liganden als auch durch die erheblich bessere Auflösung der einzelnen Signale bei tiefen Temperaturen.

Diverse metallorganische Mono-, Bis-, Tris- und Tetra-Cp-Komplexe haben als Festkörper bei

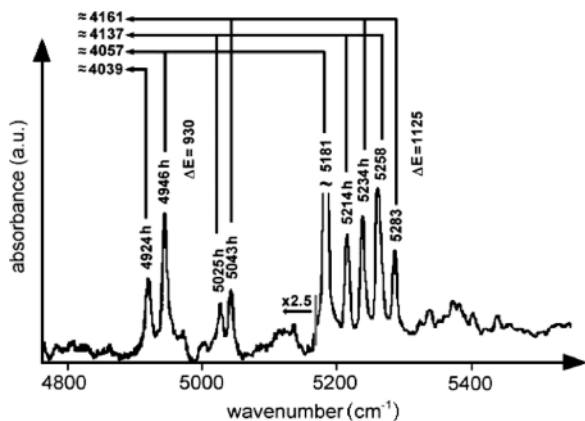


Abbildung 4. Vibronische Kopplungen des Übergangs ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2 \cdot \text{Nd}^{3+}]$ (ca. 50 K, unorientierter Einkristall) im Bereich 4800–5400 cm^{-1} . Es wird hier nur aus den stärkeren vibronischen Banden auf vier KF-Zustände des Multipletts ${}^4I_{13/2}$ zurückgeschlossen. Weitere Zustände können aus den schwachen Banden oberhalb 5300 cm^{-1} gefolgert werden. Mit h versehene „heiße“ Signale gehen vom ersten angeregten Zustand ca. 50 cm^{-1} über dem KF-Grundzustand aus.

Raumtemperatur relativ ähnliche Absorptionsspektren im binären Kombinationsschwingungsbereich [49]. Aus diesem Grund wurde in Zit. [49] angenommen, dass sich die Interpretation der bei FeCp_2 beobachteten Kombinationsschwingungen (Kombinationen der insgesamt 34 bei FeCp_2 vorliegenden Normalschwingungen [1, 5]) auch auf NdCp_3 übertragen lässt. Da damals noch eine Fehlzuordnung der 34 Normalschwingungen vorlag [1], müsste prinzipiell die Neuordnung [6–8] berücksichtigt werden. Es ist jedoch unser Ziel, in einer Nachfolgearbeit zumindest die intensiveren Kombinationsschwingungsbanden von **1** auf der Basis der 123 Normalschwingungen zu interpretieren [50].

Geht man versuchsweise davon aus, dass bei den diversen schärferen vibronischen Banden ebenfalls die oben genannten totalsymmetrischen Innerligandenschwingungen koppeln, können die KF-theoretisch bereits vorhergesagten [32], aber damals nicht zweifelsfrei identifizierten 0–0-Übergänge prinzipiell folgendermaßen bestimmt werden: Von den Wellenzahlen der mutmaßlichen vibronischen Banden im Bereich 4900–5300 cm^{-1} werden die oben genannten Frequenzen der denkbaren koppelnden Schwingungen abgezogen und die so ermittelten experimentellen

KF-Energien untereinander und mit den vorhergesagten [32] verglichen. Dabei stellt sich heraus, dass die fünf scharfen Banden zwischen 5181 und 5283 cm^{-1} offenbar durch Kopplung der Pulsationschwingung bei 1125 cm^{-1} , und die in der Gegend von 5000 cm^{-1} möglicherweise durch die Kopplung mit der symmetrischen C–C-Schwingung der NCCH_3 -Liganden bei 930 cm^{-1} hervorgerufen werden. Die so letztendlich experimentell gefolgerten Energien der KF-Folgezustände des Multipletts ${}^4I_{13/2}$ (4039, 4057, 4137, 4161, 4409, 4505 und 4580 cm^{-1}) stimmen gut mit den KF-theoretisch vorhergesagten (4033, 4059, 4099, 4120, 4394, 4497 und 4565 cm^{-1}) [32] überein. Außerdem wird das bereits aufgefundene KF-Niveau bei 4161 cm^{-1} bestätigt (*vide supra*).

Lumineszenzübergang ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2 \cdot \text{Nd}^{3+}]$

Dem „heißen“ Absorptionsübergang ${}^4I_{9/2} \rightarrow 32\Gamma_8({}^2P_{1/2})$ von **5** konnten zwar die Energien der angeregten KF-Folgezustände $1\Gamma_9$, $2\Gamma_9$ und $2\Gamma_7$ des Grundmultipletts entnommen werden [32], der bei Vorliegen von D_{3h} -Symmetrie des effektiven KF verbotene Übergang (siehe Tabelle 1) $1\Gamma_8({}^4I_{9/2}) \rightarrow 32\Gamma_8({}^2P_{1/2})$ war jedoch nicht zu entdecken und auch anderen Teilen des Absorptionsspektrums nicht verlässlich zu entnehmen. Im Falle von $\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3$ und $\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ (jeweils molekulare ψ - D_{3h} -Symmetrie [51, 52]) konnten die Energien des KF-Zustands $1\Gamma_8({}^4I_{9/2})$ jeweils dem Lumineszenzübergang ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ entnommen werden [48, 53] (Erregerlinie bei 785 nm).

Bei Verwendung der Erregerlinie bei 785 nm ist auch das Raman-Spektrum von **5** durch den Lumineszenzübergang ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ dominiert (siehe Abbildung 5). Das Multiplett ${}^4F_{3/2}$ spaltet in die Komponenten $10\Gamma_9$ (11 388 cm^{-1}) und $10\Gamma_8$ (11 609 cm^{-1}) auf [32]. Von $10\Gamma_9$ starten die Lumineszenzübergänge 0, a, b, c und d, und von $10\Gamma_8$ die Übergänge 0', a', b', c' und d' zu den KF-Folgezuständen $1\Gamma_7$, $1\Gamma_9$, $1\Gamma_8$, $2\Gamma_9$ und $2\Gamma_7$ des Multipletts ${}^4I_{9/2}$ (siehe Abbildung 5). Während der symmetrieverbotene Übergang b' = $10\Gamma_8({}^4F_{3/2}) \rightarrow 1\Gamma_8({}^4I_{9/2})$ erwartungsgemäß kaum beobachtbar ist, tritt der symmetrieerlaubte (siehe Tabelle 1) Übergang b = $10\Gamma_9({}^4F_{3/2}) \rightarrow 1\Gamma_8({}^4I_{9/2})$ deutlich bei 11 001 cm^{-1} auf, und die Differenz der Banden 0 (11 352 cm^{-1}) und b ergibt die gesuchte KF-

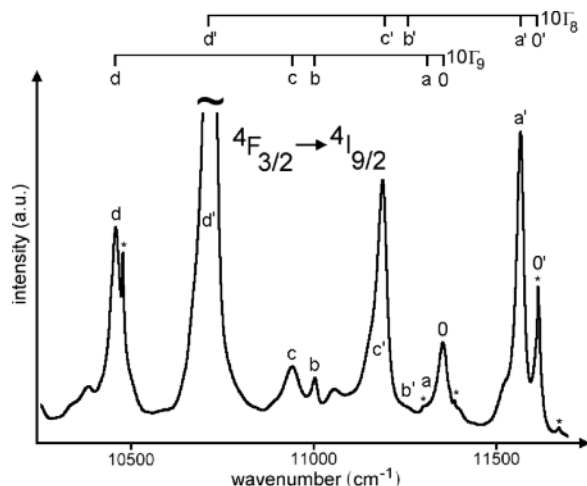


Abbildung 5. Lumineszenzspektrum des Übergangs $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$ (Raumtemperatur, unorientierter Einkristall). Mit 0, a, b, c, d werden die von $10I_9$, und mit 0', a', b', c', d' die von $10I_8$ ausgehenden Lumineszenzübergänge zu den KF-Folgezuständen von $4I_{9/2}$ bezeichnet. Auftretende Raman-Linien sind mit * gekennzeichnet.

Energie von $1I_8$ (351 cm^{-1}), die gut mit der vorhergesagten (359 cm^{-1} [32]) übereinstimmt.

Bei Aufnahme der Raman-Spektren von **5** unter Verwendung der Erregerlinien bei 532 und 632,8 nm sind – ähnlich wie bei $\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_3)$ [53] und NdCp^*_3 [48] – jeweils „negative“ Signale (Absorption aus der Hintergrundstrahlung, „inner filter effect“ [54]) zu verzeichnen. Dieser Befund führte jedoch nicht zu sicheren „neuen“ Energien, sondern bestätigte nur früher getroffene Zuordnungen.

Eine erneute Anpassung des KF-Aufspaltungsmusters von **5** unter Verwendung der hier abgeleiteten zusätzlichen Energien führte zu einer Verbesserung der r. m. s.-Abweichung um ca. 2 cm^{-1} (bei 65 Zuordnungen), wobei sich die Parameter nicht wesentlich änderten (siehe Tabellen SI-5 und SI-6).

Schlussfolgerungen und Ausblick

In GAUSSIAN kann man als Ausgangspunkt nur tatsächlich existierende Atomkoordinaten verwenden, so dass eine Rechnung in der absorptions- und lumineszenzspektroskopisch nahegelegten D_{3h} -Symmetrie von **1** nicht möglich ist. Eine versuchsweise Rechnung mit den röntgenographisch gefundenen Koor-

dinaten von **1** konvergierte nicht, so dass als Kompromiss die Rechnung in einer idealisierten C_{3h} -Geometrie (jeweils eine C–H-Bindung eines Cp-Rings liegt in der Ringschwerpunktebene) durchgeführt wurde. Die so berechneten Frequenzen der Normalschwingungen sind (mit Ausnahme der $\nu(\text{C–H})$ -Schwingungen) generell etwas zu niedrig. Außerdem wird auch die Reihenfolge der (experimentell bereits eindeutig zugeordneten) vier Raman-aktiven $\nu(\text{La–Cp})$ -Skelettschwingungen zwischen 214 und 243 cm^{-1} von **1** nicht korrekt reproduziert (gleiches berichten die Autoren von Zit. [55] auch für die beiden Raman-aktiven Skelettschwingungen ν_s und Kipp_{oop} des Sandwich-Komplexes $\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2$).

Aufgrund dieser Befunde scheint es nicht gerechtfertigt, unsere DFT-Ergebnisse bei $\text{LaCp}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (angenommene C_3 -Symmetrie) und LaCp_3 (angenommene C_{3h} -Symmetrie) zur Zuordnung der eng beieinanderliegenden literaturbekannten Werte der $\nu(\text{La–Cp})$ -Schwingungen dieser Verbindungen (sowie $\text{TbCp}_3 \cdot \text{NCCH}_3$) heranzuziehen.

Der Ersatz der fünfzähligen Cp- durch die sechszähligen C_6H_6 -Liganden bei LaCp_3 führte zwar zu der gewünschten Erhöhung der Frequenz von ν_1 , die von ν_{10} wurde jedoch zu stark abgesenkt, so dass auch bei $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_6)^{3+}$ die bei **1** experimentell gefundene Sequenz der $\nu(\text{La–Cp})$ -Schwingungen rechnerisch nicht reproduziert wird.

Diese Misserfolge veranlassen uns, das Projekt „DFT-Rechnungen zur Aufklärung der Schwingungsstrukturen metallorganischer Lanthanoid-Cp-Verbindungen“ nicht länger zu verfolgen.

Eine nähere DFT-Rechnung der Skelettschwingungen von ψ -tetraedrischen AnCp_4 -Komplexen scheint sich ebenfalls nicht zu lohnen, da hier – zumindest bei Raumtemperatur – im Raman-Spektrum von hellgefärbtem und damit gut streuendem ThCp_4 nur drei Linien von Skelettschwingungen ($148, 206, 266 \text{ cm}^{-1}$) und zwei FIR-Banden bei 148 und 206 cm^{-1} zu beobachten sind [56]. Es tritt demnach eine Raman-Linie weniger auf, als im Rahmen des stark vereinfachenden Punktmassenmodells erwartet wird. Bei Gültigkeit des realistischeren Scheibchenmodells sind im Raman-Spektrum acht Linien und im FIR-Spektrum fünf Banden der Skelettschwingungen zu erwarten [20].

Wertvollere Hinweise von DFT-Rechnungen versprechen wir uns im Falle von LnCp^*_3 -Komplexen, bei denen gemäß ersten „polarisierten“ Raman-

Spektren orientierter Einkristalle die $\nu(Ln-Cp^*)$ -Skelettschwingungen energetisch besser separiert sind [57]. Allerdings tritt hier die Erschwernis auf, dass drei $\gamma(CCH_3)$ - und zwei $\beta(CCH_3)$ -Schwingungen vergleichbare Frequenzen wie die Skelettschwingungen haben [57].

Im Gegensatz zu den Verbindungen $[LaCp_3(NCCH_3)_2:Ln^{3+}]$ ($Ln = Pr, Sm$), bei denen vor allem Skelettschwingungen mit rein elektronischen KF-Übergängen koppeln, sind bei $[LaCp_3(NCCH_3)_2:Nd^{3+}]$ vor allem höherenergetische totalsymmetrische Innerligandschwingungen involviert. Dies bietet die Möglichkeit, die Energien der durch intensive binäre Kombinationsschwingungen verdeckten KF-Übergänge $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ anhand der Frequenzen ihrer vibronischen Seitenbanden zu ermitteln.

Bei Nd^{III} -Verbindungen, die einem KF der Symmetrie D_{3h} ausgesetzt sind, ist der symmetrieverbotene „heiße“ Übergang $1\Gamma_8(^4I_{9/2}) \rightarrow 32\Gamma_8(^2P_{1/2})$ im Raumtemperatur-Absorptionsspektrum nicht beobachtbar. Ähnlich wie bei den ψ -trigonal-planaren Komplexen $NdCp^*_3$ und $Nd(C_5Me_4H)_3$ kann auch beim ψ -trigonal-bipyramidalen $[LaCp_3(NCCH_3)_2:Nd^{3+}]$ die Energie von $1\Gamma_8(^4I_{9/2})$ dem Lumineszenzübergang $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ entnommen werden.

Die zusätzliche Berücksichtigung der hier gefundenen KF-Energien der Multipletts $^4I_{9/2}$ und $^4I_{13/2}$ von $[LaCp_3(NCCH_3)_2:Nd^{3+}]$ im KF-Aufspaltungsmuster führte zu einer leichten Verbesserung der r. m. s.-Abweichung.

Experimenteller Teil

Die hier veranschaulichten Tieftemperatur-Absorptions- bzw. Raumtemperatur-Lumineszenzspektren wurden anhand eines bereits früher gezüchteten unorientierten $[LaCp_3(NCCH_3)_2:Nd^{3+}]$ -Einkristalls (Einzelheiten der Züchtung siehe Zit. [32]) mit Hilfe der Absorptionsspektrometer Cary 17 und Cary 5E bzw. Senterra-Raman-Spektrometer (jeweils Bruker) aufgenommen. Beim ersteren Gerät kann die Extinktion nur als Funktion der Wellenlänge dargestellt werden, und bei letzterem wird die Intensität der Streustrahlung in Abhängigkeit von der Raman-Verschiebung aufgezeichnet. Da bei Lumineszenz- und „inner filter effect“-Spektren üblicherweise die Intensitäten gegen absolute Wellenzahlen aufgetragen werden, wurde in Abbildung 5 die Raman-Verschiebung durch absolute Wellenzahlen ersetzt.

Für die Tieftemperatur-Messungen stand ein „Displex Closed-cycle Refrigerator System“ (Modell CSW 202 der Firma Air Products) zur Verfügung, das mit fl. He oder fl. N_2 beschickt werden kann.

Supporting information

Die im Text genannten Abbildungen SI-1 bis SI-4 und die Tabellen SI-1 bis SI-6 sind online erhältlich (DOI: [10.5560/ZNB.2013-3169](https://doi.org/10.5560/ZNB.2013-3169)).

Dank

Die Autoren danken Herrn J. Walter für die Probenvorbereitung bereits vorhandener Einkristalle und Frau C. Bretzke für deren Vermessung. Die vorliegende Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

- | | |
|---|---|
| <p>[1] E. R. Lippincott, R. D. Nelson, <i>J. Chem. Phys.</i> 1953, <i>21</i>, 1307–1308.</p> <p>[2] H. P. Fritz, <i>Adv. Organomet. Chem.</i> 1964, <i>1</i>, 239–316, und dort angegebene Literaturzitate.</p> <p>[3] R. T. Bailey, E. R. Lippincott, <i>Spectrochim. Acta</i> 1965, <i>21</i>, 389–398, und dort angegebene Literaturzitate.</p> <p>[4] D. M. Adams, W. S. Fernando, <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> 1972, 2507–2511, und dort angegebene Literaturzitate.</p> <p>[5] J. S. Bodenheimer, W. Low, <i>Spectrochim. Acta, Part A</i> 1973, <i>29</i>, 1733–1743, und dort angegebene Literaturzitate.</p> <p>[6] A. Bérces, T. Ziegler, L. Fan, <i>J. Phys. Chem.</i> 1994, <i>98</i>, 1584–1595.</p> <p>[7] E. Kemner, L. M. de Schepper, G. J. Kearly, V. A. Jaysooriya, <i>J. Chem. Phys.</i> 2000, <i>113</i>, 10926–10929.</p> | <p>[8] J. P. Margl, K. Schwarz, P. E. Blöchl, <i>J. Chem. Phys.</i> 1994, <i>100</i>, 8194–8203.</p> <p>[9] M. H. Prosenc, H. Reddmann, H.-D. Amberger, <i>Spectrochim. Acta, Part A</i> 2012, <i>87</i>, 126–134.</p> <p>[10] D. M. Duggan, I. N. Hendrickson, <i>Inorg. Chem.</i> 1975, <i>14</i>, 955–970.</p> <p>[11] L. Philipps, A. R. Lacey, M. K. Cooper, <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> 1988, 1383–1391.</p> <p>[12] P. L. Stanghellini, E. Diana, E. Boccaleri, R. J. Rossetti, <i>J. Organomet. Chem.</i> 2000, <i>593–594</i>, 36–43.</p> <p>[13] D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1979, <i>101</i>, 892–897.</p> <p>[14] D. C. Liles, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, <i>J. Organomet. Chem.</i> 1985, <i>288</i>, C33–C36.</p> <p>[15] M. O. Albers, D. C. Liles, D. J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, J. C. A. Boeyens, D. C. Levendis, <i>Organometallics</i> 1986, <i>5</i>, 2321–2327.</p> |
|---|---|

- [16] H.-D. Amberger, H. Reddmann, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2455–2460.
- [17] H.-D. Amberger, M. H. Prosenc, H. Reddmann, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *698*, 42–48.
- [18] H. Reddmann, M. H. Prosenc, H.-D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 791–797.
- [19] H. P. Fritz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 780–791.
- [20] H. P. Fritz, Habilitationsschrift, TH München, München **1962**, und dort angegebene Literaturzitate.
- [21] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 181–187.
- [22] F. Calderazzo, R. Pappalardo, S. Losi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 987–999.
- [23] V. T. Aleksanyan, G. K. Borisov, G. G. Devyatykh, B. F. Gaechter, J. A. Koningstein, B. E. Schneider, *J. Raman Spectrosc.* **1974**, *2*, 345–349.
- [24] B. Kanellakopulos, H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] V. T. Aleksanyan, G. K. Borisov, I. A. Garbuzova, G. G. Devyatykh, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 251–255.
- [26] C. Qian, C. Ye, H. Lu, Y. Li, J. Zhou, Y. Ge, M. Tsutsui, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 161–170.
- [27] X. F. Li, S. H. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R. D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 183–199.
- [28] H.-D. Amberger, H. Reddmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *639*, 134–141.
- [29] H.-D. Amberger, H. Schulz, H. Reddmann, S. Jank, N. M. Edelstein, C. Qian, B. Wang, *Spectrochim. Acta, Part A* **1996**, *52*, 429–440.
- [30] H.-D. Amberger, H. Reddmann, H. Schultze, S. Jank, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, *Spectrochim. Acta Part A* **2003**, *59*, 2527–2539.
- [31] S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Organometallics* **1986**, *5*, 383–385.
- [32] H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, J. Rebizant, N. M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 19–32.
- [33] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 69–74.
- [34] C. Görller-Walrand, K. Binnemans in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Band 23, (Eds.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam **1996**, Kapitel 155, und dort angegebene Literaturzitate.
- [35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, GAUSSIAN 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (USA), **2009**.
- [36] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524–4529.
- [37] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053–1062.
- [38] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [39] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [40] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406–7406.
- [41] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [42] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [43] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse **1992**.
- [44] R. Böhlander, Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe **1986**.
- [45] H.-D. Amberger, H. Schultze, *Spectrochim. Acta, Part A* **1987**, *43*, 1301–1306.
- [46] H.-D. Amberger, H. Reddmann, G. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 138–145.
- [47] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, C29–C35.
- [48] H.-D. Amberger, H. Reddmann, T. J. Mueller, W. J. Evans, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2829–2836.
- [49] A. F. Reid, D. E. Scaife, P. C. Wailes, *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 1257–1268.
- [50] H. Reddmann, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [51] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 341–345.
- [52] W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6745–6752.
- [53] H.-D. Amberger, H. Reddmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 291–296.
- [54] C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst* **1962**, *87*, 83–111, und dort angegebene Literaturzitate.
- [55] J. S. Hager, J. Zahardis, R. M. Pagni, R. N. Compton, J. Li, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2708–2718.
- [56] H.-D. Amberger, *Spectrochim. Acta, Part A* **1980**, *36*, 933–934.
- [57] H.-D. Amberger, H. Reddmann, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10811–10818.