

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente LXI. Welche Oxidationszahl hat Cer im tiefvioletten 1,1',4,4'-Tetrakis(trimethylsilyl)cerocen? ☆

Hanns-Dieter Amberger ^{a,*}, Hauke Reddmann ^a, Frank T. Edlmann ^b

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

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

Eingegangen am 17 November 2004; angenommen am 24 Januar 2005
vorhandenes on-line 14 April 2005

Zusammenfassung

Unter Verwendung der Originalvorschrift anstelle der kürzlich vorgeschlagenen neuen Syntheseroute wurde $\text{Ce}[\text{C}_8\text{H}_6(1,4\text{-SiMe}_3)_2]_2$ (**1**) als tiefviolettes Öl resynthetisiert. Die Absorptions-, MCD- und Lumineszenzspektren wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen gemessen. Vor allem die Tieftemperatur-Spektren sprechen mehr für das Vorliegen einer Ce^{III} -Verbindung.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Abstract

Using the original and not a newly suggested synthetic route, $\text{Ce}[\text{C}_8\text{H}_6(1,4\text{-SiMe}_3)_2]_2$ (**1**) was resynthesized as an oil of deep purple color. The absorption, MCD and luminescence spectra of this compound were measured at room temperature as well as at low temperatures. Especially, the low-temperature spectra are more consistent with a Ce^{III} compound.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Cerium; Substituted cyclooctatetraenyl ligand; Luminescence spectra; Absorption spectra; Magnetic circular dichroism spectra

1. Einführung

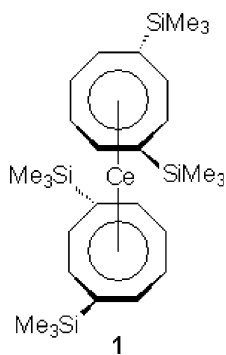
Kürzlich berichteten Streitwieser et al. über einen neuen Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Di}(\pi\text{-[8]annu-$

len)cer(IV) (Ceroce) sowie von substituierten Ceroce-
nen der Stöchiometrien $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{C}_8\text{H}_7\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, t\text{Butoxy}$) und $\text{Ce}^{\text{IV}}[\text{C}_8\text{H}_6(1,4\text{-SiMe}_3)_2]_2$ (**1**) [2]. Die präparierten Komplexe wurden durch ihre Farben, die Lage ihrer Absorptionsmaxima, ihre $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren charakterisiert. Die letztere Verbindung wurde von Streitwieser et al. als “dunkelbraunes, halbfestes Material” bezeichnet, was nicht der ursprünglichen Beschreibung als “tiefviolettes Öl” entspricht, wie es bei dem von Kilimann et al. vorgeschlagenen Syntheseweg anfällt [3].

☆ LX. Mitteilung siehe [1].

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

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



Gemäß den Ergebnissen diverser quantenchemischer Rechnungen von Neumann und Fulde [4] sowie von Dolg et al. [5–8] soll bei Cerocen nicht das ursprünglich aus der Stöchiometrie gefolgerte $4f^0$ -System Ce^{IV} , sondern nach Elektronentransfer zwischen dem Oxidationsmittel Ce^{IV} und dem Reduktionsmittel $[C_8H_8]^{2-}$ das $4f^1$ -System $Ce^{3+}[(C_8H_8)^{1.5-}]_2$ vorliegen. Durch Konfigurationswechselwirkung zwischen den Zuständen $^1A_{1g}$ der Grundkonfiguration $4f^1_{e_{2u}}\pi_{e_{2u}}^3$ und der angeregten Konfiguration $4f^0_{e_{2u}}\pi_{e_{2u}}^4$ resultiert nach Dolg et al. [5] letztendlich ein unmagnetischer Grundzustand der Symmetrie $^1A_{1g}$ (Annahme molekularer D_{8h} -Symmetrie), der ca. 3790 cm^{-1} niedriger liegt als der erste angeregte magnetische Triplettzustand $^3E_{2g}$, was den beobachteten Diamagnetismus des postulierten $Ce^{3+}[(C_8H_8)^{1.5-}]_2$ erklären würde. Außerdem sagen diese Modellrechnungen eine Reihe von elektrisch dipolerlaubten Übergängen zur Superkonfiguration $4f^1\pi_{e_{2u}}^4\pi_{e_{2g}}^3$ voraus, die sich zwischen ca. 19500 und ca. 25100 cm^{-1} bewegen und damit sowohl mit den Methoden der Absorptions- als auch der magnetischen Zirkulardichroismus(MCD)-Spektroskopie leicht erfassbar sein sollten. Möglicherweise liegt bei Komplex **1** – ähnlich wie bei den typischen Ce^{III} -Verbindungen – ein fluoreszierendes Niveau im oben genannten Energiebereich vor, das zu Lumineszenzübergängen zu den beiden am niedrigsten gelegenen Energieniveaus $^1A_{1g}$ und $^3E_{2g}$ Anlaß geben könnte.

Durch Vergleich der Ergebnisse von XANES-Messungen [9] an tiefvioletterm **1** und $Ce[C_8H_5(1,3,6-SiMe_3)_3]_2$ mit denen typischer Ce^{III} - und Ce^{IV} -Verbindungen versuchten Edelstein et al. diese Voraussagen zu bestätigen [10]. Typische Ce^{IV} -Verbindungen hatten dabei K-Kanten-Verschiebungen (bezogen auf CeB_6) in der Gegend von 13 eV , und metallorganische Ce^{III} -Verbindungen wie $Li[Ce\{C_8H_6(SiMe_3)_2\}_2]$, $K[Ce(C_8H_8)_2]$ und $Ce[C_5H_3(1,3-tBu)_2]_3$ in der Nähe von 0.0 eV [10]. $Ce[C_8H_6(SiMe_3)_2]_2$ und $Ce[C_8H_5(SiMe_3)_3]_2$ bewegten sich – ähnlich wie die typischen Ce^{III} -Verbindungen CeF_3 , $Ce(NO_3)_3$ oder $Ce_2(SO_4)_3$ – zwischen $3\text{--}4.5\text{ eV}$, so daß auf die Oxidationszahl III der Ce-Zentralionen der substituierten Cerocene geschlossen wurde [10].

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, durch absorptions- und MCD-spektroskopische Messungen bei Komplex **1** Kristallfeld(KF)-Niveaus aufzufinden, die vergleichbare Energien wie die vorhergesagten von $Ce^{3+}[(C_8H_8)^{1.5-}]_2$ besitzen, um so durch zusätzliche Methoden die Existenz von Ce^{3+} -Zentralionen zu belegen. Außerdem soll überprüft werden, ob bei Verbindung **1** möglicherweise ein KF-Niveau der Superkonfiguration $4f^1\pi_{e_{2u}}^4\pi_{e_{2g}}^3$ fluoresziert und dabei das Lumineszenzspektrum die vorhergesagte Energiedifferenz von 3790 cm^{-1} zwischen dem ersten angeregten KF-Niveau $^3E_{2g}$ und dem KF-Grundzustand $^1A_{1g}$ [5] annähernd widerspiegelt.

2. Experimentelles

$Ce[C_8H_6(SiMe_3)_2]_2$ wurde nach der in [3] beschriebenen Methode hergestellt und fiel dabei wie erwartet als tiefvioletter Öl an.

Die Absorptionsmessungen eines Films von **1** sowie die von **1** gelöst im glasartig erstarrenden Inertlösungsmittel Methylcyclohexan wurde mit Hilfe des Absorptionsspektrophotometers Cary 5E (Varian) vorgenommen. Die Registrierung der Lumineszenzspektren erfolgte mittels eines (mit einem Ar^+ -Laser bestückten) Raman-Spektrometers (Modell U 1000 der Firma Jobin-Yvon).

Bei den Absorptions- und Lumineszenzmessungen bei tiefen Temperaturen waren die in versiegelten Küvetten bzw. Röhrchen befindlichen Proben während der gesamten Messung in fl. N_2 eingetaucht. Wir nehmen an, daß die Meßtemperatur bei Aufnahme der Absorptionsspektren ca. 77 K , und bei der Registrierung der Lumineszenzspektren ca. 100 K betragen hat.

Die Aufnahme der MCD-Spektren (Lösungsmittel Methylcyclohexan) erfolgte mit Hilfe des Dichrographen J-500 C der Firma JASCO (welcher $\Delta\epsilon$ als Funktion der Wellenlänge aufzeichnet), wobei ein Elektromagnet mit einer maximalen Feldstärke von 1.35 T verwendet wurde. Bei den Tieftemperaturmessungen (ca. 100 K , ca. 150 K) wurde ein temperaturgeregelter, mit fl. N_2 betriebener Transferkryostat Modell Helitran LT-3-110 (Firma Air Products) verwendet.

3. Ergebnisse und diskussion

Die ölige Konsistenz und die damit verbundene Adhäsionskraft von tiefvioletterm **1** an Glas gestattet die Aufnahme des Raumtemperatur-Absorptionsspektrums eines dünnen Films, der an der Schlenkrohrwand anhaftet. Im Gegensatz zum kürzlich synthetisierten dunkelbraunen " $Ce^{IV}[C_8H_6(SiMe_3)_2]_2$ ", das lediglich eine Hauptbande bei 470 nm (entsprechend ca. 21275 cm^{-1}) mit einer Schulter auf der langwelligen Seite

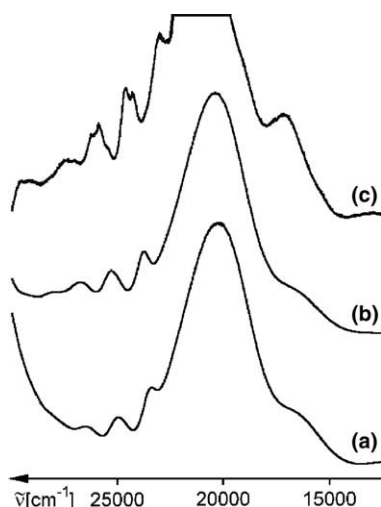


Abb. 1. Das Absorptionsspektrum von $\text{Ce}[\text{C}_8\text{H}_6(1,4\text{-SiMe}_3)_2]_2$ im Bereich $13000\text{--}28000\text{ cm}^{-1}$: (a) Öl, Raumtemperatur; (b) Methylcyclohexan-Lösung, Raumtemperatur; (c) glasartig erstarrte Methylcyclohexan-Lösung, ca. 77 K.

aufweist [2], zeigt die violette Spezies bei Raumtemperatur das in Abb. 1(a) veranschaulichte Absorptionsspektrum mit einer Hauptbande bei ca. 20250 cm^{-1} , einem diffusen Signal zwischen ca. 15000 und ca. 17000 cm^{-1} auf der langwelligen Flanke sowie mindestens vier schwächeren Signalen auf der kurzwelligen Flanke, deren Bandenlagen in Tabelle 1 angegeben sind. Eine Lösung von **1** im glasartig erstarrenden Inertlösungsmittel Methylcyclohexan weist bei Raumtemperatur ein vergleichbares Absorptionsspektrum auf, dessen Signale um maximal ca. 350 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben sind (s. Tabelle 1, Abb. 1(b)). Bei Abkühlung der Lösung auf ca. 77 K verschiebt sich das Maximum der Hauptbande nach ca. 20600 cm^{-1} und die schwächeren Banden spalten jeweils in zwei bis drei Komponenten auf (s. Abb. 1(c), Tabelle 1). Nach Auftauen der gefrorenen Lösung (ca. 150 K) hat das Spektrum wieder

weitgehend das ursprüngliche Erscheinungsbild, die Bandenmaxima sind jedoch noch merklich verschoben (s. Tabelle 1). Nach Erreichen der Raumtemperatur ergab eine abschließende Absorptionsmessung wieder das ursprüngliche Spektrum. Am nächsten Tag hatte sich jedoch die Farbe der Küvettenlösung von schwach violett zu gelbbraun geändert und die Bandenmaxima traten dann bei 16000 , 22700 , 23800 , 25350 und 26800 cm^{-1} auf.

Kürzlich mitgeteilte absorptionsspektroskopische Untersuchungen von $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_7\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, t\text{Butoxy}$) gelöst in THF zeigen dagegen nur eine einzige, etwas asymmetrisch wirkende Bande, die durch Simulation mittels Gauß-Peaks in jeweils ein Hauptsignal zwischen ca. 472 und ca. 492 nm (entsprechend 21200 bzw. 20325 cm^{-1}) und eine Schulter zwischen ca. 567 und ca. 585 nm (entsprechend 17650 bzw. 17100 cm^{-1}) aufgelöst werden konnte [2]. Für das Auftreten dieser Banden wurden bereits früher Charge-transfer-Übergänge des Typs $\pi_{e2g} \rightarrow 4f_{e3u}$ verantwortlich gemacht [12].

Die quantenchemischen Rechnungen von Dolg et al. sagen für unsubstituiertes $\text{Ce}^{3+}[(\text{C}_8\text{H}_8)^{1.5-}]_2$ neben verbotenen elektrischen Dipol-Übergängen innerhalb der Grundkonfiguration auch teilweise erlaubte Übergänge zur Superkonfiguration $4f^1\pi_{e2u}^4\pi_{e2g}^3$ voraus [6]. Unter Berücksichtigung von Korrelationskorrekturen werden x,y -polarisierte Absorptionsübergänge vom Typ $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ bei ca. 19500 , 20000 , 20970 , 21370 , 21850 , 23150 und 23800 cm^{-1} , sowie z -polarisierte vom Typ $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$ bei ca. 19850 , 21050 , 23700 und 25100 cm^{-1} erwartet, wobei der letztere Übergang der intensivste sein sollte [6]. Die von uns bei **1** beobachteten Signale (s. Tabelle 1) haben insgesamt etwas höhere Energien und die intensivste Bande hat das Maximum bei ca. 20250 cm^{-1} bzw. ca. 494 nm (Öl, Raumtemperatur).

Das als Öl anfallende **1** gestattet natürlich keine informativen optischen Polarisationsmessungen an orientierten Einkristallen, wohl aber die Aufnahme von MCD-Spektren, die zumindest bei f-f-Übergängen

Tabelle 1

Beobachtete Absorptionsmaxima von tiefvioletterm $\text{Ce}[\text{C}_8\text{H}_6(1,4\text{-SiMe}_3)_2]_2$ als Öl (Raumtemperatur) und als Methylcyclohexan-Lösung (Raumtemperatur, 150, 77 K)

Öl, Raumtemperatur	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$ -Lösung, Raumtemperatur	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$ -Lösung, ca. 150 K	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$ -Lösung, ca. 77 K
		$\sim 13250?$	$\sim 13250?$
		16150	
~ 16600	~ 16600	17050	17050
20250	20350	20600	20600
23400	23750	23475	23000
			24250
24950	25250	24730	24600
			~ 25500
26500	26800	26400	25850
		26630	26250
			~ 27000
	28000	~ 27500	27500

Alle Werte in cm^{-1} .

metallorganischer Komplexe der Lanthanoide [1,13] und Actinoide [14,15] wertvolle Hinweise über die Natur von Ausgangs- und Endzuständen geliefert haben.

Im Raumtemperatur-MCD-Spektrum tritt im wesentlichen ein Kurvenzug auf, der stark einem negativen Faraday-A-Term ähnelt (s. Abb. 2(b)). Der Wendepunkt dieses Kurvenzuges stimmt nicht vollständig mit dem Hauptmaximum des Absorptionsspektrums überein, und die deutlichen Nebenmaxima auf der kurzwelligen und die diffuse Schulter auf der langwelligen Flanke des Hauptpeaks machen sich kaum im Raumtemperatur-MCD-Spektrum bemerkbar. Im 150 K-MCD-Spektrum (s. Abb. 2(c)) treten im Bereich der oben erwähnten kurzwelligen Nebenmaxima Kurvenzüge auf, deren Natur wegen des ungünstigen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses nicht eindeutig bestimmt werden kann. Die oben erwähnte diffuse Schulter im Absorptionsspektrum scheint zu einem breiten positiven Faraday-B-Term Anlaß zu geben. Auch die Aufnahme von mehreren 100 K-MCD-Spektren war bei der Identifizierung der beobachteten Kurvenzüge zwischen 350–450 nm nicht hilfreich, da jeweils diverse nicht reproduzierbare schärfere Signale auftraten, die vermutlich auf Spannungsdoppelbrechungen zurückzuführen sind.

Akzeptiert man die von Dolg et al. [5,6] postulierte Elektronenstruktur, dann sollte ein negativer Faraday-A-Term $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$, und Faraday-B-Terme jeweils $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$ -Übergängen entsprechen.

Im MCD-Spektrum von $Ce[(H_2O)_9]$ wurden von Okada et al. nur f-d-Übergänge von glockenkurvenartigem Aussehen (also positive Faraday-B-Terme und

keine mutmaßlichen Faraday-A-Terme wie bei **1**) aufgefunden [16].

Im Rahmen unserer gegenwärtig laufenden Untersuchungen der Lumineszenzeigenschaften metallorganischer Ce^{III} -Verbindungen nahmen wir unter anderem auch die Lumineszenzspektren von $[Li(THF)_4][Ce^{III}(C_8H_8)_2]$ (s. Abb. 3(a)), $(C_8H_8)Ce^{III}[HB(3,5-Me_2pz)_3]$ (pz = pyrazol-1-yl) sowie des Ce-Tripeldeckers $Ce_2^{III}[C_8H_6(SiMe_3)_2]_3$ auf [11] und versuchten kürzlich auch, eines von **1** zu erhalten. Die drei erstgenannten Verbindungen weisen bei Raumtemperatur jeweils zwei breite Lumineszenzbanden (in der Gegend zwischen 12000 cm^{-1} und 18000 cm^{-1}) auf, die jeweils ca. $1250\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ voneinander separiert sind [11] und gemäß den quantenmechanischen Modellrechnungen am $5f^1$ -System $Pa^{IV}(\eta^8-C_8H_8)_2$ [17–20] am sinnvollsten mit den (vibronischen) Übergängen $5d_{z^2} \rightarrow {}^2F_{7/2}/{}^2F_{5/2}$ korreliert werden [11]. Dagegen traten im Fall von **1** bei Raumtemperatur vier deutlich weniger breite Signale bei ca. $15490, 16655, 17745$ und 19455 cm^{-1} sowie breitere Banden mit Maxima bei ca. 14500 cm^{-1} und 16400 cm^{-1} auf (s. Abb. 3(c)). Bei Abkühlung der Probe auf ca. 90 K verschwanden die schärferen Signale, und es erschienen die bei Ce^{III} -Verbindungen erwarteten zwei breiteren Banden. Die beiden beobachteten Maxima bei ca. 14250 und ca. 17900 cm^{-1} (s. Abb. 3(b)) haben allerdings mit 3650 cm^{-1} eine Energieseparation, die erheblich größer ist als die bei den oben genannten

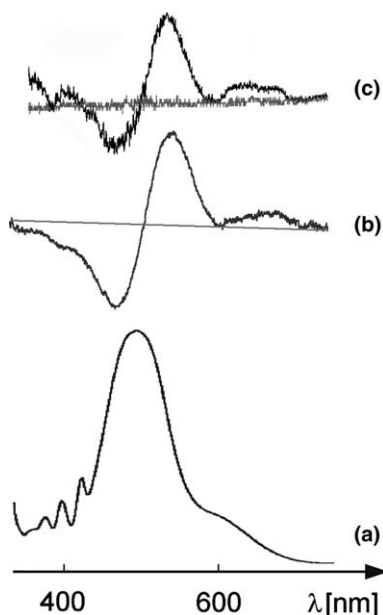


Abb. 2. Vergleich der Absorptions- und MCD-Spektren von $Ce[C_8H_6(1,4-SiMe_3)_2]$ (jeweils Methylcyclohexan-Lösung) im Bereich $750\text{--}350\text{ nm}$: (a) Absorptionsspektrum, Raumtemperatur; (b) MCD-Spektrum, Raumtemperatur; (c) MCD-Spektrum, ca. 150 K.

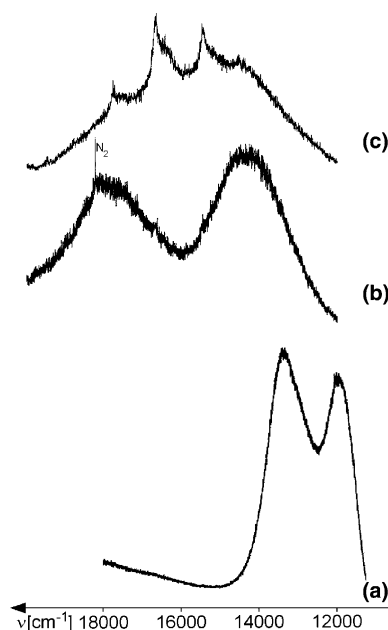


Abb. 3. Vergleich der Lumineszenzspektren von $Ce[C_8H_6(1,4-SiMe_3)_2]$ und $[Li(THF)_4][Ce^{III}(C_8H_8)_2]$ im Bereich von $12000\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$: (a) $[Li(THF)_4][Ce^{III}(C_8H_8)_2]$, Pulver, Raumtemperatur, Erregerlinie bei 458 nm ; (b) $Ce[C_8H_6(1,4-SiMe_3)_2]$, ca. 100 K, Erregerlinie bei 488 nm (das mit "N₂" markierte Signal bei 18162 cm^{-1} wird vom Kühlmittel fl. N₂ verursacht); (c) $Ce[C_8H_6(1,4-SiMe_3)_2]$, Raumtemperatur, Erregerlinie bei 476.5 nm .

“richtigen” Ce^{III}-Verbindungen mit unsubstituierten oder substituierten [C₈H₈]²⁻-Liganden. Sie ist jedoch vergleichbar mit dem früheren (3790 cm⁻¹ [5]) und dem aktuellen (auf korrelationskorrigierte Rechnungen zurückgehenden) Schätzwert von 5250 cm⁻¹ [21] für die Energiedifferenz zwischen dem ersten angeregten Zustand ³E_{2g} und dem Grundzustand ¹A_{1g} der Grundkonfiguration. Die beiden bei tiefen Temperaturen beobachteten Lumineszenzbanden bei ca. 14250 und ca. 17900 cm⁻¹ könnten demnach Übergängen von einem vorläufig noch unbekanntes fluoreszierenden Niveau der Superkonfiguration 4f¹π_{e2u}⁴π_{e2g}³ zu ³E_{2g} und ¹A_{1g} entsprechen. Allerdings kann vorerst die Möglichkeit nicht völlig ausgeschlossen werden, daß das tiefviolette gefrorene und damit örtlich fixierte **1** sich im Laserstrahl zersetzt und dabei zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen, die aufgrund der Bandenlagen ihrer Lumineszenzsignale sowohl Ce³⁺ als auch [C₈H₆(SiMe₃)₂]²⁻ enthalten sollten. Außerdem müßten dann bei diesen Ce^{III}-Reaktionsprodukten die beiden Übergänge 5d_{z²} → ²F_{7/2}/²F_{5/2} nicht aufgespalten sein, was bei den von uns bislang untersuchten Ce^{III}-Verbindungen mit substituierten oder unsubstituierten [η⁸-C₈H₈]²⁻-Liganden nicht der Fall ist [11]. Um die oben geschilderte Situation auszuschließen, wäre ein Tieftemperatur-Exzitationsspektrum sehr hilfreich, da dann im Rahmen der hier versuchsweise erfolgten Zuordnung weitgehende Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum zu erwarten wäre. Leider haben wir keinen Zugang zu einem derartigen Gerät.

Bei dem von Streitwieser et al. postulierten Vorliegen eines Ce^{IV}-Zentralions mit einem charge-transfer-Zustand bei 470 nm (21277 cm⁻¹) [2] wäre das beobachtete Tieftemperatur-Lumineszenzspektrum von Verbindung **1** nicht zu erwarten.

4. Schlußfolgerungen

Die diversen, insbesondere im Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von **1** auftretenden Signale, die annähernd mit den vorhergesagten Bandenlagen von Ce³⁺[(C₈H₈)^{1.5-}]₂ übereinstimmen, sowie das Auftreten von zwei breiten Signalen im Tieftemperatur-Lumineszenzspektrum, die eine deutlich größere Energieseparation als die üblichen 5d → ²F_{7/2}/²F_{5/2}-Übergänge bei typischen Ce^{III}-Verbindungen aufweisen, sprechen für die auf quantenchemischer Basis vorgeschlagene Elektronenstruktur von Cerocen. Möglicherweise liegt bei Verbindung **1** ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einem (substituierten) Ce^{III}- und Ce^{IV}-Cerocen vor.

Um die hier bei **1** angetroffenen spektroskopischen Besonderheiten zu überprüfen, ist geplant, entsprechende Untersuchungen am ebenfalls tiefvioletten, aber kristallinen Ce[C₈H₅(SiMe₃)₃]₂ durchzuführen.

Natürlich wäre es für alle Parteien am befriedigendsten, falls man feststellen könnte, daß das dunkelbraune, von Streitwieser et al. synthetisierte “Ce^{IV}[C₈H₆(SiMe₃)₂]₂” mit einer deutlich unterschiedlichen Wellenlänge des Hauptmaximums im Absorptionsspektrum mehr Ce^{IV}-Charakter besitzt als die tiefviolette Ce[C₈H₆(SiMe₃)₂]₂-Verbindung **1**.

Dank

H.-D.A. und F.T.E. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1166 “Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material”) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literatur

- [1] H. Schulz, C. Hagen, H. Reddmann, H.-D. Amberger, Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 268.
- [2] A. Streitwieser, S.A. Kinsley, C.H. Jenson, J.T. Rigsbee, Organometallics 23 (2004) 5169.
- [3] U. Kilimann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, F.T. Edelmann, Angew. Chem. 106 (1994) 1684; U. Kilimann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, F.T. Edelmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 33 (1994) 1618.
- [4] C.-S. Neumann, P. Fulde, Z. Phys. B 74 (1989) 277.
- [5] M. Dolg, P. Fulde, W. Küchle, C.-S. Neumann, H. Stoll, J. Chem. Phys. 94 (1991) 3011.
- [6] M. Dolg, P. Fulde, H. Stoll, H. Preuss, A. Chang, R.M. Pitzer, Chem. Phys. 195 (1995) 71.
- [7] M. Dolg, H. Stoll, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Hrsg.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Band 22, Elsevier, Amsterdam, 1996 (Kapitel 152), S. 607, und dort angegebene Literaturzitate.
- [8] M. Dolg, P. Fulde, Chem. Eur. J. 4 (1998) 200.
- [9] R. Prins, D.E. Koningsberger, X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques for EXAFS, SEXAFS and XANES, Wiley-Interscience, New York, 1988.
- [10] N.M. Edelstein, P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, C.D. Sofield, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 13115.
- [11] H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, J. Gottfriedsen, R. Herbst-Irmer, S. Jank, U. Kilimann, A. Masino, H. Reddmann, M. Schäfer, J. Takats, in Vorbereitung.
- [12] A. Streitwieser, S.A. Kinsley, J.T. Rigsbee, I.L. Fragalà, E. Ciliberto, N. Rösch, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 7786.
- [13] H.-D. Amberger, W. Jahn, N.M. Edelstein, Spectrochim. Acta A 41 (1985) 465.
- [14] H.-D. Amberger, R.D. Fischer, K. Yünlü, Organometallics 5 (1986) 2109.
- [15] H.-D. Amberger, H. Reddmann, N.M. Edelstein, Inorg. Chim. Acta 141 (1988) 313.
- [16] K. Okada, J. Kaizu, H. Kobayashi, K. Tanaka, F. Marumoto, Mol. Phys. 54 (1985) 1293.
- [17] A.H. Chang, W.C. Ermler, R.M. Pitzer, J. Alloys Comp. 213 (1994) 191.
- [18] N. Kaltsoyannis, B.E. Bursten, J. Organomet. Chem. 528 (1997) 19.
- [19] J. Li, B.E. Bursten, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 11456.
- [20] J. Li, B.E. Bursten, in: T.R. Cundari (Ed.), Computational Organometallic Chemistry, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [21] M. Dolg, Privatmitteilung, 2004.