

TABLE I

CATALYTIC SODIUM CLEAVAGE OF METHYL-HYDRO-SILOXANES IN THF

R = CH₃.

Starting materials	Products		Reaction temperature	Approx. time (hours) for 50% conversion
	Silanes	Siloxanes		
HR ₂ SiOSiR ₃	H ₂ R ₂ Si HR ₃ Si	R ₃ SiO(SiR ₂ O) _n SiR ₃ n = 1 or 2	60°	1
(HR ₂ Si) ₂ O	H ₂ R ₂ Si	(R ₂ SiO) ₄	60°	1
(R ₂ SiO) ₂ SiHR	H ₃ RSi	(R ₃ SiO) ₃ SiR	60°	1
(R ₂ HSiO) ₂ SiHR	H ₂ R ₂ Si	[(R ₂ SiO) ₂ RSi ₂ O (RSiO ₁₋₃) _x]	-10°	0.1
	HR ₃ Si			
	H ₃ RSi			
(RHSiO) ₄	H ₂ R ₂ Si H ₃ RSi	(RSiO ₁₋₃) _x	-10°	0.1

The reaction described here differs from previously reported cleavage reactions in that only catalytic amounts of alkali are used, and thus silanols or silanolates are absent from the products.

Imperial Chemical Industries Ltd., Plastics Division,
Research Department, Welwyn Garden City, Hertfordshire (Great Britain)

E. L. ZICHY

1 M. C. HARVEY, W. H. NEBERGALL AND J. S. PEAKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1437.2 J. C. B. SMITH, *Analyst*, 85 (1960) 465.3 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworth, 1960, p. 286.4 N. WRIGHT AND M. J. HUNTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 803; H. KRIEGSMANN, *Z. Elektrochemie*, 65 (1961) 330.

Received July 23rd, 1965

J. Organometal. Chem., 4 (1965) 411-412

Innere Elektronenanregungen von Tricyclopentadienyli-Komplexen des Ytterbiums

Von den zahlreichen in letzter Zeit beschriebenen Lanthaniden-cyclopentadienyl-Komplexen¹ beanspruchen die Verbindungen des verhältnismässig einfachen Chromophors Yb(III) mit der Elektronenkonfiguration [Xe]4f¹³ besonderes Interesse. Wir berichten hier über die Absorptionsspektren von Lösungen der Verbindungen des Typs Cp₃YbX (Cp = π-C₅H₅; X = basischer Neutralligand) bei Raumtemperatur im Bereich von 9.00 bis 19.00 kK.

Sämtliche Spektren (vgl. Tabelle), einschliesslich dem des Grundkörpers Cp₃Yb, zerfallen offensichtlich stets in vier engere Bandengruppen I-IV. Die Absorptionen der Gruppen I-III ordnen wir auf Grund ihrer Frequenzen², Intensitäten und durchschnittlichen Halbwertsbreiten (Δν_{1/2} ≈ 100 K) f-f-Übergängen innerhalb der Konfiguration 4f¹³ zu. Im hier betrachteten Frequenzbereich sollten die Übergänge von den niedrigsten Stark-Komponenten des Terms ²F_{7/2} nach den drei Kramers-Dubletts liegen, die durch Ligandenfeld(LF)-Aufspaltung aus dem Term ²F_{5/2} entstehen. Zugleich dürften auch einige Schwingungsanregungen auftreten. Die jeweils intensivsten Banden der drei ersten Gruppen (I,2, II,3 und III,1) gehören wahrscheinlich zu den

J. Organometal. Chem., 4 (1965) 412-414

TABELLE I

ABSORPTIONSFREQUENZEN VERSCHIEDENER KOMPLEXE Cp_3YbX (in kK) ZWISCHEN 9.00 UND 19.00 kK.

Unter der Frequenz jeweils die ungefähren molaren dekadischen Extinktionswerte ϵ_{max} .
Lösungsmittel: Benzol.

Banden- gruppen	Cp_3Yb	X von: Cp_3YbX				
		$P(C_6H_5)_3$	C_4H_8O	C_3H_5N	CNC_6H_{11}	NH_3^a
I 1	9.461	9.443	9.542 sh	9.592 sh	9.766	9.756
	23.5	10.5	14.0	18.7	17.2	
	9.742	9.676	9.681	9.742	9.896	9.888
2	36.8	43.4	55.0	89.8	92.7	
	~ 9.828 sh	9.823 sh	9.804 sh	9.872 sh	10.025	10.025
II 1		16.0	20.4	27.3	23.5	
	10.439	10.395	10.582	10.363	10.554	10.610 sh
	9.42	4.9	8.0	3.4	2.1	
2	10.667	10.537	10.753 sh	10.599	10.700	10.718 sh
	13.6	7.7	15.9	10.6	10.5	
3	10.953	10.929	10.881	~ 10.811 sh	10.899	10.840
	29.0	20.9	33.0	~ 32.8	43.9	
4	~ 11.173 sh	~ 11.013 sh	11.050 sh	~ 10.881	~ 10.989 sh	10.959 sh
	5.7		15.5	~ 23.0	13.5	
III 1	11.415	11.416	11.396	11.111	11.274	11.268
	31.9	15.3	4.95	14.8	15.6	
2	11.744					
	5.8					
3	12.027					
	2.9					
IV 1	15.255	15.267	15.385	15.625	16.353	16.447
	57.7	63.2	46.1	53.27	71.7	
2	16.234 sh	16.420 sh	16.393 sh	~ 16.666 sh	17.391 sh	
	~ 51.3	47.5	35.9		55.6	
3	~ 17.094 sh	17.241 sh				~ 18.500
	~ 32.6					

^a zersetzt sich in Lösung allmählich.

drei vom Grundzustand ausgehenden $O-O$ -Übergängen. Die Absorptionen I,1, II,1 und II,2 sind möglicherweise als sog. "heisse Banden" aufzufassen und würden somit auf das Vorhandensein von niedrigen angeregten Zuständen zwischen 100 und 500 K hindeuten. Verschiedene Banden zeigen noch eine feinere Schwingungsstruktur.

Die erheblich breiteren Banden der Gruppe IV ($\Delta r_{1/2} \approx 1600$ K), welche die für Yb(III)-Verbindungen ungewöhnliche tiefgrüne Farbe bedingen, lassen sich am ehesten den gleichfalls paritätsverbotenen $5p-4f$ -Anregungen zuordnen. In Übereinstimmung mit der Beobachtung sollte ein Elektronensprung von $5p^6 4f^{13}$ nach $4f^{14} 5p^5$ im wesentlichen drei Absorptionsbanden hervorbringen, gemäss den Übergängen vom Grundzustand nach den drei Stark-Komponenten der neuen Terme $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$. Die grössere Bandenbreite dieser $p-f$ -Übergänge steht in Einklang mit der üblichen Annahme, dass $(n \pm 1)p$ -Funktionen zwar energetisch niedriger als die zugehörigen nf -Funktionen liegen, jedoch räumlich etwas weiter expandierte Radialanteile besitzen sollten. Dadurch würde eine ausgeprägtere Wechselwirkung mit inneren Molekülschwingungen möglich werden. Ab ca. 20 kK beginnt stets ein steiler Absorptionsanstieg mit (für X = NH_3) einer ersten Schulter bei 22.20 kK ($\epsilon_{max} \approx 300$) und einer nachfolgenden breiten Bande bei ca. 26.66 kK ($\epsilon_{max} \approx 600$).

Als vorläufig deutlichstes Ordnungsprinzip für die verschiedenen Liganden X erweist sich die Frequenz der Bande IV,1. In der Tabelle sind die bisher untersuchten Komplexe nach steigenden (IV,1)-Werten geordnet aufgeführt. Dabei zeigen auch die Absorptionen I,2 und II,3 einen, allerdings nicht ganz stetigen Frequenz- und Intensitätsgang; ähnlich verhält sich die Wellenzahldifferenz $\Delta r(\text{II},3-\text{I},2)$. Eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit der $f-f$ -Absorptionsfrequenzen von der jeweiligen Basenstärke bzw. Basenhärte³ von X ist indessen nicht zu erwarten. Einmal bestimmen innerhalb der hier vorliegenden, relativ niedrigen Molekülsymmetrie (mögliche Punktgruppen: D_{3h} , C_{3h} oder C_{3v}) mindestens vier verschiedene LF-Parameter gemeinsam mit dem Parameter der Spin-Bahn-Kopplung die totale Termaufspaltung. Zudem erzeugt die dreizählige Symmetrie bereits mehrere dicht zusammenliegende Zustände gleicher Rasse, die miteinander deutlich in Konfigurationswechselwirkung treten müssen. So dürften die ursprünglichen Ligandeneigenschaften nur noch verschwommen durch die gemessenen Frequenzen wiedergegeben werden.

Während Untersuchungen an konventionellen Yb(III)-Salzen auf nur sehr schwache LF-Aufspaltungen hindeuten², zeigen sich bei Anwesenheit von Cp-Liganden erheblich grössere Effekte. So ergeben sich für die mittlere Wellenzahldifferenz $\Delta r(\text{II},3-\text{I},2)$ der Komplexe Cp_3YbX und die vergleichbaren Differenzen zweier anderer Verbindungen jeweils recht verschiedene Werte:

Cp_3YbX (Mittelwert)	1113 K
$(\text{Cp}_2\text{YbNH}_2)_2$	153 K (Ref. 4)
$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15 K (Ref. 2)

Das Cp-System tritt demnach offenbar auch in Lanthaniden-Komplexen als ein erheblich "stärkerer Ligand" auf als die meisten übrigen Koordinationspartner. Die Fünfring-Metall-Bindung scheint nicht ausschliesslich elektrostatischer Natur zu sein. In Cp_3M -Komplexen mit $4f^n$ -Konfigurationen sollte man für $n=2-12$ merkliche Verringerungen der Elektronenabstossungs-Parameter des freien Ions durchaus berücksichtigen³.

Eine ausführliche Diskussion der hier aufgeführten Beobachtungen, insbesondere unter Einbeziehung der Absorptionsspektren zwischen 30 und 3000 K, soll demnächst folgen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle und materielle Unterstützung gedankt.

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium,
Technische Hochschule München (Deutschland)*

RAINER DIETER FISCHER
HARTMUT FISCHER

¹ Vgl. G. WILKINSON UND J. M. BIRMINGHAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 6210; 78 (1956) 42; R. E. MAGINN, S. MANASTYRSKIJ UND M. DUBECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 672; *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 904; E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 181; *Angew. Chem.*, 77 (1965) 26.

² G. H. DIEKE UND H. M. CROSSWHITE, *J. Opt. Soc. Am.*, 46 (1956) 885.

³ R. G. PEARSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.

⁴ H. FISCHER, Dissertation T.H. München, 1965.

⁵ vgl. R. PAPPALARDO, *Helv. Phys. Acta*, 38 (1965) 178.

Eingegangen den 16. Juni 1965