

JOM 23728

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Verbindungen der *f*-ElementeXXXIV *. Ist der *N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato-Ligand im Falle von Lanthanoid-Zentralionen ein elektronisches Äquivalent zum η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden?

Chrystel Hagen, Hauke Reddmann und Hanns-Dieter Amberger

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

Frank T. Edelmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen (Deutschland)

Ulrich Pegelow

Institut für Physikalische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität, Schloßplatz 4 + 7, D-48149 Münster (Deutschland)

George V. Shalimoff und Norman M. Edelstein

Materials and Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720 (USA)

(Eingegangen den 9. März 1993)

Abstract

Magnetic data and the results of low temperature absorption, luminescence and magnetic circular dichroism spectra of 4-methoxy-substituted lanthanide(III)tris[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]s [(MeOBA)₃Ln; Ln = Eu (1), Pr (2)], and of adducts derived from tris(η^5 -cyclopentadienyl)-europium(III) [Cp₃EuX; X = CNC₆H₁₁ (3), THF (4)] are reported. In case of 1, 3 and 4 the ¹⁵¹Eu Mössbauer spectra also were recorded. On the basis of the optical measurements the truncated crystal field (CF) splitting patterns of 1 and 2 were derived. The parameters of an empirical Hamiltonian were fitted to the experimentally derived splitting patterns. The parameters obtained suggest that the BA ligand may be considered to a certain extent as an electronic equivalent to the Cp ligand in case of Ln central ions with small electron affinity. In case of central ions with higher oxidation power such as Eu³⁺, the BA ligand behaves in a conventional manner. The Cp ligand, however, causes unusual physical properties which cannot be explained on the basis of an Eu³⁺ central ion which is surrounded by three Cp ligands.

Zusammenfassung

Es wird sowohl über die magnetischen Daten als auch die Ergebnisse von Absorptions-, Lumineszenz- und magnetischen Zirkulardichroismusspektren von 4-Methoxy-substituierten Lanthanid(III)tris[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]s [(MeOBA)₃Ln; Ln = Eu (1), Pr (2)] sowie von Addukten des Grundkörpers Tris(η^5 -cyclopentadienyl)-europium(III) [Cp₃EuX; X = CNC₆H₁₁ (3), THF (4)] berichtet. Im Falle von 1, 3 und 4 wurden zusätzlich auch die ¹⁵¹Eu-Mössbauer-Spektren aufgenommen. Auf der Grundlage der optischen Messungen konnten die partiellen Kristallfeld (KF)-Aufspaltungsmuster von 1 und 2 abgeleitet werden. Die Parameter eines empirischen Hamilton-Operators wurden den experimentellen KF-Aufspaltungsmustern angepaßt. Die erhaltenen Parameter deuten an, daß der BA-Ligand zu einem gewissen Grad auch ein elektronisches Äquivalent des Cp-Liganden darstellt, falls das Ln-Zentralion eine geringe Elektronenaffinität besitzt. Im Falle von Zentralionen mit größerem Oxida-

Correspondence to: Professor H.-D. Amberger.

* XXXIII. Mitteilung siehe Lit. 18.

tionsvermögen wie z.B. Eu^{3+} verhält sich der BA-Ligand konventionell, die Cp-Liganden bewirken dagegen ungewöhnliche physikalisch-chemische Eigenschaften, die nicht auf der Grundlage eines von drei Cp-Liganden umgebenen Eu^{3+} -Zentralions erklärt werden können.

1. Einführung

Im Rahmen mehrerer Arbeiten demonstrierten Edlmann *et al.* [1–4], daß der *N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato (BA)- ähnlich wie der Bis(trimethylsilyl)amido (Btmsa)- [5–8] oder der Bis(trimethylsilyl)methanido-Ligand [9] im Falle von *f*-Element-Zentralionen ein sterisches Äquivalent zum η^5 -Cyclopentadienyl (Cp)-Liganden darstellt.

Während der letzten Jahre studierten wir mit Hilfe diverser physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden die Kristallfeld (KF)-Aufspaltungsverhältnisse von monomeren $\text{Cp}'_3\text{Ln}$ - ($\text{Cp}' = \text{Et}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$) [10,11] und $(\text{Btmsa})_3\text{Ln}$ -Komplexen [12,13] sowie von Mono- und Bisaddukten der Grundkörper Cp_3Ln [14–18] und $(\text{Btmsa})_3\text{Ln}$ [19]. Es war deshalb naheliegend, diese Untersuchungen auch auf die BA_3Ln -Komplexe auszudehnen.

Bekanntlich werden die KF-Aufspaltungsverhältnisse einer neuartigen homologen Verbindungsklasse bevorzugt anhand der entsprechenden Eu^{III} - und Pr^{III} -Verbindungen studiert [20]. Die beobachteten Absorptionsübergänge ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{0,1,2}$ und die Lumineszenzübergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ von $(\text{MeOBA})_3\text{Eu}$ wurden bereits von Wedler *et al.* im Rahmen eines einfachen KF-Ansatzes 1. Ordnung interpretiert [4]. Danach sollte sich der quadratische KF-Parameter B_0^2 in der Gegend von -850 cm^{-1} , und die Parameter B_0^4 bzw. B_3^4 bei ca. -950 bzw. $\pm 1900 \text{ cm}^{-1}$ bewegen [4]. Die Werte der höheren KF-Parameter B_0^6 , B_3^6 und B_6^6 konnten nicht abgeschätzt werden, da die Mehrzahl der beobachteten Übergänge ohne zusätzliche experimentelle oder rechnerische Information nicht zu identifizieren waren [4].

Es ist Ziel der vorliegenden Arbeit, anhand der Komplexe $(\text{MeOBA})_3\text{Ln}$ [$\text{Ln} = \text{Eu}$ (1), Pr (2)] einen für BA_3Ln -Verbindungen der ersten Halbperiode repräsentativen KF-Parametersatz abzuleiten, der mit den entsprechenden Parametersätzen von $(\text{Et}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Pr}$ [10] bzw. $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [21] verglichen werden soll. Auf diese Weise hoffen wir, Schlüsse bezüglich der elektronischen Äquivalenz von BA- und Cp-Liganden bei Lanthanoidionen mit geringerer Elektronenaffinität ziehen zu können.

Um etwaige elektronische Unterschiede zwischen BA- und Cp-Liganden aufzuzeigen, die auf der leichteren Oxidierbarkeit des Cp_3 -Ligandenkollektivs

beruhen, sollen außerdem diverse physikalisch-chemische Eigenschaften eines Cp_3Ln -Addukts näher studiert werden, wobei Ln ein Element mit größerer Elektronenaffinität darstellt. Zweckmäßigerweise wird dabei $\text{Cp}_3\text{Eu} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (3) sowie $\text{Cp}_3\text{Eu} \cdot \text{THF}$ (4) verwendet.

2. Experimentelles

1 und 2 wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen gemäß der dort erarbeiteten Vorschrift [4], 3 und 4 nach der üblichen Standardprozedur [22,23] hergestellt.

Die optischen und magneto-optischen Untersuchungen wurden an der Universität Hamburg durchgeführt, die ${}^{151}\text{Eu}$ -Möbbauser-Spektren wurden an der Universität Münster aufgenommen (als Strahlungsquelle und Standard diente ${}^{151}\text{Sm}$ in EuF_3), und die Bestimmungen der paramagnetischen Suszeptibilitäten erfolgten am Lawrence Berkeley Laboratory. Über die jeweils verwendeten Geräte wurde mehrmals anderweitig berichtet [24–26].

3. Symmetriebetrachtungen

Betrachtet man nicht das Gesamtmolekül, sondern nur die $\text{Pr}(\text{NCN})_3$ -Einheit, so ist gemäß einer kürzlich durchgeführten Röntgenstrukturanalyse das Pr-Zentralion bei 2 einem effektiven KF der Symmetrie D_3 ausgesetzt [4].

Wegen der ungünstigen Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle [4], sind von einkristalloptischen Untersuchungen unter Verwendung linear polarisierter Strahlung keine zusätzlichen Informationen zu erwarten. Aus diesem Grunde wurden 1 und 2 bevorzugt unter Verwendung des glasartig erstarrenden Lösungs-

TABELLE 1. Auswahlregeln für Übergänge von erzwungenem elektrischen bzw. magnetischen Dipolcharakter für geradzahlige f^n -Systeme, die einem KF der Symmetrie D_3 ausgesetzt sind

	A_1	A_2	E
A_1	– *	+ *	+
A_2	+	–	+
E	+	+	+

* + bzw. – beziehen sich auf erlaubte bzw. verbotene Übergänge.

mittels 2-Methyltetrahydrofuran (MeTHF), teilweise aber auch in Form polykristallinen Materials untersucht. Die erhaltenen optischen Spektren hatten (bei gleicher Temperatur) im wesentlichen dasselbe Aussehen.

In Tabelle 1 sind die Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipol- bzw. magnetische Dipolstrahlung für geradzahlige f^n -Systeme angegeben (Lösungen oder polykristallines Material), die einem KF der Symmetrie D_3 ausgesetzt sind [27].

Die im Absorptionsspektrum auftretenden Übergänge gelöster Spezies können ohne zusätzliche experimentelle Informationen kaum zugeordnet werden [28]. Unter Verwendung der Untersuchungsmethode des magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) gelingt häufig auch in Lösung die Interpretation der Übergänge geradzahliger f^n -Systeme, falls die Wellenfunktion des Ausgangs- oder Endzustandes sowie das Vorzeichen des MCD-spektroskopisch zugänglichen Faraday A-Terms des betreffenden Überganges bekannt sind [29].

Bei Vorliegen erzwungener elektrischer Dipolstrahlung gelten dabei die folgenden Auswahlregeln für die durch J_z bzw. J'_z charakterisierten Wellenfunktionen des Ausgangs- bzw. Endzustandes [30].

Rechts zirkular polarisiert: $J'_z - J_z = -1 - q$

Links zirkular polarisiert: $J'_z - J_z = +1 - q$

q kann bei D_3 -Symmetrie des effektiven KF die Werte ± 3 und ± 6 annehmen [31]. Für magnetische Dipolstrahlung gilt [30]:

Rechts zirkular polarisiert: $J'_z - J_z = -1$

Links zirkular polarisiert: $J'_z - J_z = +1$

Bei **1** wird der KF-Grundzustand (symmetriestimmig) durch $J_z = 0$ beschrieben und bei **2** liegt ebenfalls ein KF-Grundzustand vor (*vide infra*), in dessen Wellenfunktion $J_z = 0$ dominiert. "Kalte" erzwungene elektrische Dipolübergänge, die vom KF-Grundzustand ausgehen und bei zweifach entarteten Zuständen enden, bei denen $J_z = \pm 1$ oder $J_z = \pm 4$ in der Wellenfunktion dominiert, führen demnach zu positiven Faraday A-, und angeregte Zustände mit $J_z = \pm 2$ oder ± 5 zu negativen Faraday A-Termen.

Im Rahmen eines KF-Ansatzes 1. Ordnung werden die Eigenfunktionen der drei E-Zustände der Grundmannigfaltigkeit 3H_4 von **2** durch die Linearkombination $\alpha|\pm 4\rangle \pm \beta|\pm 1\rangle + \gamma|\mp 2\rangle$ beschrieben, wobei jeweils α , β oder γ dominiert [24]. Gemäß den oben angegebenen Auswahlregeln für erzwungene elektrische MCD-Übergänge werden für die "heißen" Übergänge ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ positive Faraday A-Terme erwartet, falls $|4\alpha^2| > |2\gamma^2 - \beta^2|$ oder $|\beta^2| > |2\gamma^2 -$

$4\alpha^2|$ ist. Mit $|2\gamma^2| > |4\alpha^2 + \beta^2|$ ist dagegen ein negativer Faraday A-Term verbunden [24].

Über die Auswahlregeln bei Cp_3LnX -Addukten wurde bereits früher berichtet [24,27,29].

4. Ergebnisse

4.1. (MeOBA)₃Eu

4.1.1. Das Absorptions- und MCD-Spektrum

Über das Absorptionsspektrum von **1** (aufgenommen bei Raumtemperatur sowie ca. 120 K) war bereits von Wedler *et al.* berichtet worden [4].

Die beobachteten $f-f$ -Übergänge ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$ bei 17271, 19001, 19051, 21450, 21505 und 21552 cm^{-1} waren dabei der abfallenden Flanke einer breiten Bande von mutmaßlichem charge transfer-Charakter aufgesetzt. Interessanterweise war der Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, der bei Vorliegen von D_3 -Symmetrie gemäß Tabelle 1 verboten ist, im Raumtemperaturspektrum kaum, im Tieftemperaturspektrum jedoch stark zu verzeichnen, und anstelle der beiden erwarteten Banden des Übergangs ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ traten drei Signale auf [4]. Offenbar bewirkt eine geringfügige Abweichung von der strengen D_3 -Symmetrie, daß verbotene Übergänge erlaubt werden, jedoch scheint die Symmetrierniedrigung nicht stark genug ausgeprägt zu sein, um zweifach entartete KF-Zustände deutlich in zwei Komponenten aufzuspalten.

Die bislang mitgeteilten Signale der Übergänge ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$ [4] konnten zwangsläufig auf der Grundlage alleiniger Absorptionsspektren nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Die Anwendung der in Abschn. 3 angegebenen Auswahlregeln für induzierte elektrische Dipol- bzw. magnetische Dipolübergänge auf die beobachteten Vorzeichen der Faraday A-Terme im MCD-Spektrum gestattet die später in Tabelle 2 vorgenommene Zuordnung der KF-Folgezustände der Multipletts 7F_1 , 5D_1 und 5D_2 .

4.1.2. Das Lumineszenzspektrum

Wedler *et al.* haben berichtet, daß im Lumineszenzspektrum von **1** Signale beobachtbar sind, die den Übergängen ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4,5,6}$ entsprechen könnten [4]. Da außerhalb des Intervalls 15900–17500 cm^{-1} (Erwartungsbereich der Übergänge ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$) die Signale ziemlich diffus waren, wurden die restlichen Übergänge ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4,5,6}$ in [4] nicht veranschaulicht. Bei der hier verwendeten mehrfach umkristallisierten Probe waren diese diffusen Bereiche sowohl in MeTHF-Lösung als auch im reinen Festkörper teilweise merklich besser zu erkennen.

Die erzwungenen elektrischen Dipolübergänge ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4,5,6}$ sollten bei Vorliegen von strenger D_3 -Sym-

metrie des effektiven KF zu 4, 4, 6 bzw. 6 Signalen Anlaß geben [27].

Anstelle der vier erwarteten Signale sind bei dem Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ zwei stärkere Banden mit Maxima bei 15 375 und 15 329 cm^{-1} sowie drei schwächere Schultern bei ca. 15 300, 15 230 und 15 150 cm^{-1} zu verzeichnen.

Die vier vorhergesagten Signale des Überganges $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ sind bei 14 443, 14 227, 14 099 und 14 033 cm^{-1} beobachtbar.

Der Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ war auch bei der neuen Probe sehr diffus. Simultan in Lösung und im Festkörper auftretende Signale sind bei ca. 13 540, 13 460, 13 250 und 13 065 cm^{-1} zu erkennen.

Den sechs erwarteten Signalen des Überganges $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ entsprechen vier deutliche Banden mit Maxima bei 12 489, 12 365, 12 179 und 11 930 cm^{-1} . Zusätzliche Schultern oder schwächere Signale sind bei 12 419, 12 077 und 12 019 cm^{-1} zu beobachten.

Unter Verwendung der Energie von 17 271 cm^{-1} des fluoreszierenden Ausgangszustandes 5D_0 führen die oben genannten absoluten Wellenzahlen zu den in Tabelle 2 angegebenen KF-Energien.

4.1.3. Das Mößbauer-Spektrum

Das Mößbauer-Spektrum von **1** wurde bei 4,2, 50, 100, 150, 200 und 250 K aufgenommen. Bei sämtlichen Temperaturen ist nur eine einzelne, leicht asymmetrische Linie im Geschwindigkeitsbereich um +1 mm s^{-1} zu verzeichnen. Ein für Eu^{II} charakteristisches Signal mit einer Isomerieverschiebung von ca. -13 mm s^{-1} ist nicht beobachtbar, so daß innerhalb experimenteller Nachweisgrenzen kein Eu^{II} vorhanden ist. Die Isomerieverschiebung δ bewegt sich zwischen 1.29(2) (4,2 K) und 1.1(1) (250 K), und die innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängige Quadrupolaufspaltung ΔE_Q bei +10(2) mm s^{-1} . Die Linienbreite auf halber Höhe betrug bei allen Meßtemperaturen 2.7(2) mm s^{-1} .

Die im oberen Grenzbereich für ionische Eu^{III} -Verbindungen liegende Isomerieverschiebung weist auf eine erhöhte s-Elektronendichte am Kernort hin. Dies könnte durch eine teilweise Delokalisierung von Ligandenorbitalen in Eu-s-Orbitale hervorgerufen werden. Die Quadrupolaufspaltung ist von der Größenordnung und vom Vorzeichen her mit einem Gitterbeitrag in Einklang zu bringen, wie er bei einem durch Methoxybenzamidinat-Liganden umgebenen Eu^{3+} zu erwarten ist [32].

Die bei **1** beobachtete Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung entsprechen den bei $\text{Eu}(\text{Btmsa})_3$ gefundenen Werten ($\delta = 1.5$; $\Delta E_Q = +10 \text{ mm s}^{-1}$ bei 4,2 K).

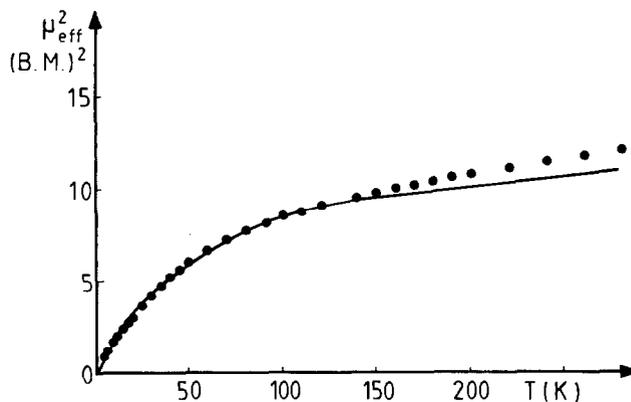


Abb. 1. Vergleich der experimentellen und berechneten Temperaturabhängigkeiten von μ_{eff}^2 . ●●● Meßwerte von **2**; — berechnete Werte von **2**.

4.2. $(\text{MeOBA})_3\text{Pr}$

4.2.1. Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität

Im μ_{eff}^2 -gegen- T -Diagramm von **2** ist im Tieftemperaturbereich zwischen 5 und 25 K ein quasi-linearer Bereich zu verzeichnen, dessen Extrapolation durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft.

Die experimentellen Befunde deuten auf einen unmagnetischen KF-Grundzustand hin, der starke Zeeman-Wechselwirkungen zweiter Ordnung mit einem energetisch tief liegenden angeregten KF-Zustand aufweist.

Die relativen Intensitäten der Übergänge im Tieftemperatur-Absorptions- sowie die Vorzeichen der Faraday-Terme im MCD-Spektrum gestatten den Schluß, daß der unmagnetische KF-Grundzustand von der Symmetrie A_1 (mit hohem Anteil von $|0\rangle$), und der erste angeregte Zustand von der Symmetrie E (wobei $|\pm 1\rangle$ dominiert) ist.

4.2.2. Das Absorptions- und MCD-Spektrum

Bereits auf den ersten Blick wird offenkundig, daß das Raumtemperatur-Absorptionsspektrum von **2** — ähnlich wie das von $\text{Pr}(\text{Btmsa})_3$ [5,12] — erheblich breitere Banden aufweist als das von $\text{Cp}'_3\text{Pr}$ [10,11] oder Cp_3PrX [18].

Der bei Vorliegen von D_3 -Symmetrie des effektiven KF verbotene Übergang vom KF-Grundzustand der Symmetrie A_1 zu $A_1(^3P_0)$ ist bei **2** erheblich intensitätsschwächer als der entsprechende (in C_{3v} -Symmetrie erlaubte) Übergang bei Cp_3PrX [18] oder $\text{Pr}(\text{Btmsa})_3$ [5,12]. Bei Verwendung von fl. N_2 oder He als Kühlmittel ist der oben erwähnte Übergang jedoch deutlicher zu verzeichnen; außerdem werden die beobachteten Signale erheblich schärfer.

Bei der Zuordnung der KF-Folgezustände der Grundmannigfaltigkeit 3H_4 erweist sich das MCD-Spektrum des "heißen" Überganges $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ als hilfreich, da ein negativer Faraday A-Term bei ca. 498 nm und ein positiver bei ca. 513 nm zu verzeichnen sind. Gemäß den Ausführungen in Abschn. 3. ist mit dem negativen Faraday A-Term der Übergang $|\pm 2\rangle (^3H_4) \rightarrow |0\rangle (^3P_0)$ und mit dem positiven Faraday A-Term der Übergang $|\pm 4\rangle (^3H_4) \rightarrow |0\rangle (^3P_0)$ zu korrelieren.

Einige signale des Tieftemperatur-Absorptionsspektrums konnten auf der Grundlage der beobachteten Vorzeichen der Faraday A-Terme des bei ca. 120 K aufgenommenen MCD-Spektrums, die überwiegende Mehrheit der beobachteten Banden jedoch nur auf rechnerischer Basis identifiziert werden (*vide infra*).

4.2.3. Das Lumineszenzspektrum

Unter Gebrauch diverser Erregerlinien eines Ar⁺-Lasers wurde versucht, sowohl in Lösung als auch unter Verwendung von reinem **2**, das Lumineszenzspektrum aufzunehmen. Die besten Ergebnisse wurden mit reinem **2** und Benutzung der Resonanzlinie bei 487.986 nm (entsprechend 20492 cm⁻¹) erzielt, die dem Übergang $1A_1(^3H_4) \rightarrow 13A_1(^3P_0)$ nahezu energiegleich ist. Es waren dabei Übergänge zwischen den Multipletts $^3P_0 \rightarrow ^3H_{4,5,6}$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_{2,3,4}$ sowie $^1D_2 \rightarrow ^3H_{4,6}$ zu verzeichnen. Die hieraus gefolgerten KF-Energien sind in Tabelle 3 angegeben.

4.3. $Cp_3Eu \cdot X$ ($X = CNC_6H_{11}, THF$)

4.3.1. Magnetische Eigenschaften

Bereits früher wurde darauf hingewiesen, daß **3** "einen ungewöhnlichen Temperaturverlauf der Suszeptibilität aufweist" [33–35]. Prinzipiell ist der Schluß naheliegend, daß damals neben Eu^{III} auch das stark magnetische Eu^{II} als Verunreinigung vorgelegen sein könnte.

Eine frisch bereitete mehrmals sublimierte kristalline Probe **3**, die gemäß Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen kein Eu^{II} enthielt (*vide infra*), wurde noch einmal magnetisch vermessen. Die Probe wurde zunächst auf 5 K heruntergekühlt, und dann die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität unter Verwendung einer Magnetfeldstärke von 0.5 T bei ansteigender Temperatur bestimmt (Kurvenzug A in Abb. 2). Im Tieftemperaturbereich ist dabei im wesentlichen temperaturunabhängiger Paramagnetismus von 0.029 cm³ mol⁻¹ zu verzeichnen, und der gefundene Raumtemperaturwert entspricht einem μ_{eff}^2 von 16.8 μ_B^2 . Dann wurde eine Feldstärke von 4 T angelegt und bei abnehmender Temperatur gemessen (Kurvenzug B). Abschließend wurde bei derselben

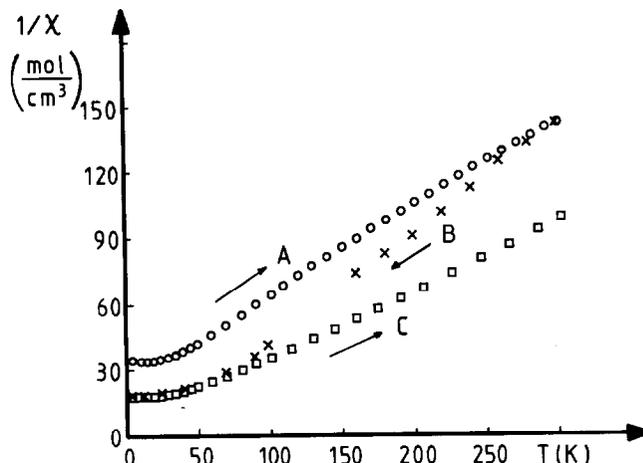


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von $1/\chi$ des Komplexes **3**. ○○ bei 0.5 T und ansteigender Temperatur; ××× bei 4 T und abnehmender Temperatur; □□□ bei 4 T und ansteigender Temperatur.

Magnetfeldstärke aber zunehmender Temperatur noch einmal die paramagnetische Suszeptibilität bestimmt (Kurvenzug C). Hierbei war im Tieftemperaturbereich temperaturunabhängiger Paramagnetismus von 0.057 cm³ mol⁻¹ zu verzeichnen, und der Raumtemperaturwert entspricht einem μ_{eff}^2 von 24.5 μ_B^2 .

Ähnliche Effekte beobachteten Edelstein *et al.* auch bei UCl₄ [36]. Dort wurden diese Befunde dadurch erklärt, daß sich die einzelnen UCl₄-Mikrokristallite auf Grund ihrer ausgeprägten magnetischen Anisotropie bei Anwesenheit stärkerer Magnetfelder in der Form reorientieren, daß maximale μ_{eff}^2 -Werte resultieren [36].

Die KF-Parameter von $Cp_3Ln \cdot CNC_6H_{11}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) variieren nur geringfügig [15]. Falls sich das Kollektiv der drei Cp-Liganden gegenüber Eu^{III} als "innocent ligand" benehmen würde, sollte demnach der oben erwähnte Satz der KF-Parameter auch für **3** repräsentativ sein. Wir haben die KF-Parameter von $Cp_3Sm \cdot CNC_6H_{11}$ [15] zusammen mit den Parametern des freien Ions von LaF₃·Eu³⁺ [37] in die Energiematrix des f⁶-Systems (Symmetrie C_{3v}) eingesetzt und die Energien und Wellenfunktionen der einzelnen KF-Zustände berechnet. Auf der Grundlage dieser Daten berechneten wir die Temperaturabhängigkeit der gemittelten paramagnetischen Suszeptibilität ($\bar{\chi}$) bzw. μ_{eff}^2 sowie von $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Gemäß diesen Rechnungen sollte sich $\bar{\chi}$ im Tieftemperaturbereich in der Gegend von 0.0041 cm³ mol⁻¹ bewegen und bei Raumtemperatur ein μ_{eff}^2 -Wert von 8.26 (B.M.)² beobachtbar sein. Außerdem ist die berechnete paramagnetische Anisotropie nur sehr schwach ausgeprägt, so daß Reorientierungen nicht zu erwarten sind. Bei 0.5 T ist jedoch der gefundene temperaturunabhängige Para-

magnetismus im Tieftemperaturbereich um den Faktor sieben und der experimentelle μ_{eff}^2 -Wert bei Raumtemperatur um den Faktor zwei größer als die entsprechenden errechneten Werte.

Jahn *et al.* haben demonstriert, daß $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ von $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ -Komplexen auf der Grundlage der beobachteten NMR-Verschiebungen der Protonen (des Cyclohexylringes) abgeschätzt werden kann [38]. Unter Verwendung der entsprechenden Literaturdaten [34] ergibt sich $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ bei 223 K zu $-0.00725 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ was dem fünffachen des berechneten Wertes entspricht.

Im Gegensatz zu **3** war bei **4** im Tieftemperaturbereich Curie-Weiß-Magnetismus zu verzeichnen (z.B. $0.1187 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 5 K und 0.1 T), was auf einen merklichen Anteil von Eu^{II} hinweist. Der Curie-Magnetismus von Eu^{II} -Verbindungen läßt bei 5 K ein χ von ca. $1.54 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ erwarten [39]. Unter Verwendung des $\bar{\chi}$ -Wertes von **3** (bei 5 K und 0.5 T) gestattet das bei **4** gefundene $\bar{\chi}$ von $0.1187 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ den Schluß, daß **4** mit ca. 6% Eu^{II} verunreinigt war.

4.3.2. Die optischen Spektren

Das Absorptionsspektrum von **3** ist im UV/VIS-Bereich zwischen 300 und 800 nm durch drei extrem starke, teilweise asymmetrische Absorptionsbanden mit Maxima bei 312, 415 und 640 nm dominiert. Interessanterweise sind im Absorptionsminimum zwischen 550 und 580 nm mehrere scharfe Signale geringer Intensität zu verzeichnen, wie sie für f - f - oder vibronische Übergänge typisch sind. Bei Abkühlung der Probe (sowohl KBr-Pille als auch Methylcyclohexan-Lösung) verschwinden mehrere dieser Signale und diejenigen bei 17618, 17740, 17848, 18450, 18674, 18964 und 19172 cm^{-1} , die erhalten bleiben, werden deutlich intensiver. Die Mehrzahl der beobachteten Banden ist nicht mit der Existenz von erzwungenen elektrischen oder magnetischen Dipolübergängen eines weitgehend ungestörten Eu^{3+} -Zentralions vereinbar [20]. Möglicherweise entsprechen sie – ähnlich wie die Signale zwischen 17550 – 18500 cm^{-1} bei $\text{Eu}(\text{Btmsa})_3$ [19] – teilweise vibronischen Seitenbanden des Überganges ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$.

Im NIR-Bereich zwischen 1600 und 2500 nm treten im Tieftemperatur-Pillenspektrum von **3** zahlreiche Signale auf, die jedoch überwiegend mit binären CH-Kombinationsschwingungen identifiziert werden müssen, da sie auch im Falle der entsprechenden La-, Gd- oder Nd-Verbindungen bei ähnlicher Bandenlage zu verzeichnen sind [40,41]. Die Signale bei 4836, 4968, 5252, 5328, 5574, 5602 und 5698 cm^{-1} scheinen jedoch f - f -Übergängen zu entsprechen. Vergleichbare Bandenlagen sind auch bei **4** beobachtbar. Gemäß Tabelle 2 werden in diesem Energiebereich Übergänge zwischen den Mannigfaltigkeiten ${}^7\text{F}_0$ und ${}^7\text{F}_6$ erwartet.

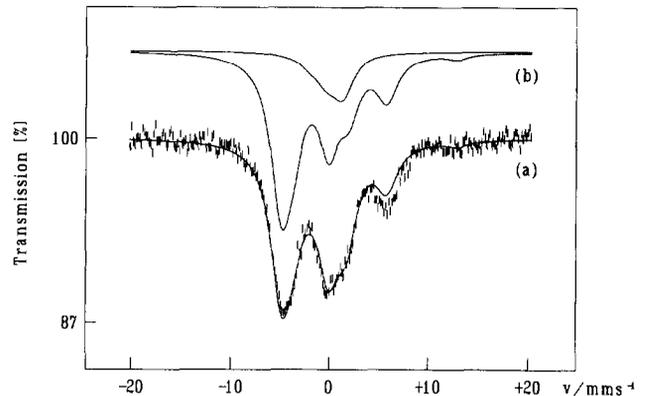


Abb. 3. ^{151}Eu -Mößbauerspektren von **3**: (a) bei 4.2 K; (b) die bei der Anpassung (durchgezogene Linie) verwendeten Anteile.

Im MCD- sowie Lumineszenz-Spektrum waren dagegen keinerlei Signale zu verzeichnen, die mit f - f -Übergängen identifiziert werden können.

4.3.3. Das Mößbauer-Spektrum

Das Mößbauer-Spektrum von **3** wurde bei 4.2, 40, 77, 100, 150 und 225 K aufgenommen (Abb. 3 zeigt das 4.2 K-Spektrum). Es waren dabei innerhalb der Nachweisgrenzen keine Anzeichen für die Existenz von Eu^{II} , wohl aber zwei Eu^{III} Anteile A und B zu verzeichnen. Der Anteil A zeigt eine für ionisches Eu^{III} typische Isomerieverschiebung von $\delta = +0.4(4) \text{ mm s}^{-1}$ und eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta D_Q = +8(6) \text{ mm s}^{-1}$ (hier und im folgenden jeweils für 4.2 K). Der Anteil B weist dagegen Werte von $\delta = -1.5(1) \text{ mm s}^{-1}$ und ein innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängiges $\Delta E_Q = -37(1) \text{ mm s}^{-1}$ auf, was mit ionischem Eu^{III} nicht in Einklang zu bringen ist. Das Flächenverhältnis A/B verändert sich von 15%/85% (bei 4.2 K) auf 27%/73% (bei 225 K).

Das für Eu^{III} -Verbindungen ungewöhnlich große und negative ΔE_Q gab Anlaß zu der zusätzlichen mößbauerspektroskopischen Untersuchung von **4** (Abb. 4). Hier werden analog zu **3** ein Anteil A mit $\delta = +0.2(2) \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = +12(1) \text{ mm s}^{-1}$ sowie ein Anteil B mit $\delta = -1.83(3) \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = -34.0(3) \text{ mm s}^{-1}$ beobachtet. Das Flächenverhältnis A/B wächst hier jedoch von 15%/85% (bei 4.2 K) auf 65%/35% (bei Raumtemperatur). Bei **4** war im Gegensatz zu **3** ein zusätzlicher Anteil C mit $\delta = -13.0(2) \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = +10(2) \text{ mm s}^{-1}$ zu verzeichnen, der für Eu^{II} typisch ist. Der hier gefundene Prozentsatz von ca. 8% Eu^{II} am Gesamteuropium steht mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessung in Einklang (*vide supra*).

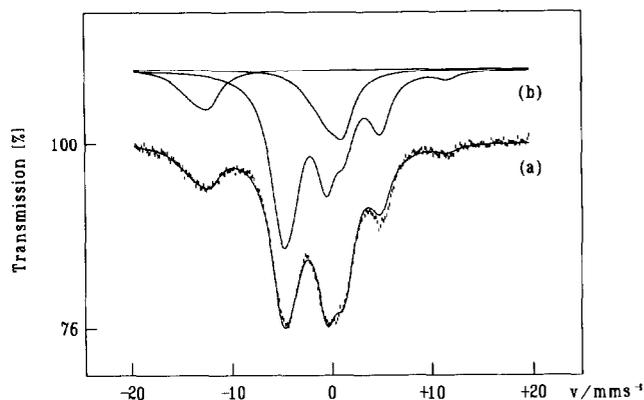


Abb. 4. ^{151}Eu -Mößbauerspektren von 4: (a) bei 4.2 K; (b) die bei der Anpassung (durchgezogene Linie) verwendeten Anteile.

4.4. KF-theoretische Analysen

Die bei den $(\text{MeOBA})_3\text{Ln}$ -Komplexen näherungsweise vorliegende molekulare D_3 -Symmetrie [4] gibt zu den KF-Parametern B_0^2 , B_0^4 , B_3^4 , B_0^6 , B_3^6 , und B_6^6 Anlaß [27].

Die auf der Grundlage von Absorptions-, Emissions- und MCD-Spektren abgeleiteten KF-Aufspaltungsmuster von 1 und 2 wurden mit Hilfe der in Tabelle 4 angegebenen Parametersätze rechnerisch simuliert.

Die experimentell ermittelten KF-Aufspaltungsmuster von 1 und 2 werden in den Tabellen 2 bzw. 3 mit den entsprechenden berechneten Werten verglichen. In Spalte 4 der Tabelle 2 ist das berechnete KF-Aufspaltungsmuster von 3 angegeben, wobei die Parameter des freien Ions von $\text{LaF}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ [37] und die KF-Parameter von $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [15] verwendet wurden.

4.5. Simulation der magnetischen Daten von $(\text{MeOBA})_3\text{Pr}$

Unter Verwendung der KF-Eigenfunktionen von 2 und der experimentell abgeleiteten KF-Energien berechneten wir die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 auf der Grundlage der Van Vleck-Beziehung. Der Orbitalreduktionsfaktor k wurde dabei gleich 1.00 gesetzt [42]. Wie Abb. 2 zu entnehmen ist, konnte dabei insbesondere im Tieftemperaturbereich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten erzielt werden. Oberhalb von ca. 200 K sind die experimentellen Werte jedoch zu groß.

5. Diskussion

In den Tieftemperatur-Absorptions- und Emissionsspektren (ca. 30 K) von 1 und 2 werden nicht nur die Auswahlregeln für D_3 -Symmetrie nicht mehr beachtet,

TABELLE 2. Vergleich des experimentellen und des berechneten KF-Aufspaltungsmusters von 1 sowie das berechnete KF-Aufspaltungsmuster von 3 (Alle Werte in cm^{-1})

KF-Zustand	$(\text{MeOBA})_3\text{Eu}$ Beobachtete Bandenlagen	$(\text{MeOBA})_3\text{Eu}$ Berechnete KF-Energien	$\text{Cp}_3\text{Eu} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ Berechnete KF-Energien ^a
1A ₁	0	0	0
1A ₂	200	207	121
1E	457	460	571
2A ₁		894	1038
2E	884	891	1076
3E	1296	1283	1302
2A ₂	1896	1887	1678
4E	1896	1895	1894
5E	1942	1951	2123
3A ₂	1985	2019	2223
3A ₁	2043	2068	2358
4A ₂		2668	2716
6E	2828	2736	2954
4A ₁		2764	3070
7E	3044	2976	3193
5A ₁	3172	3139	3315
8E	3238	3192	3515
5A ₂	3734	3769	3932
9E	3734	3732	4068
10E	3812	3857	4123
6A ₁	3870	3857	4277
11E	4022	4062	4361
12E	4206	4231	4590
6A ₂	4206	4238	4602
7A ₁		4793	4904
7A ₂	4782	4811	4934
13E	4906	4940	5288
14E	5092	5071	5453
8A ₁	5194	5176	5493
8A ₂	5252	5248	5574
15E	5341	5319	5616
16E	5341	5376	5687
9A ₁		5396	5714
10A ₁	17271	17321	17554
9A ₂	19001	18991	19233
17E	19051	19067	19357
18E	21450	21436	21752
10A ₂	21505	21489	21812
19E	21552	21524	21826

^a Unter Verwendung der Parameter des freien Ions von $\text{LaF}_3 \cdot \text{Eu}$ [37] und der KF-Parameter von $\text{Cp}_3\text{Sm} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [15].

es sind teilweise sogar zusätzliche Aufspaltungen von KF-Zuständen ($20\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten, die bei Vorliegen von D_3 -Symmetrie zweifach entartet sind. Offenbar findet bei tieferen Temperaturen ein Phasenübergang statt, der zu einer niedrigeren molekularen Symmetrie als D_3 führt. Die nur befriedigende Anpassung der KF-Aufspaltungsmuster von 1 und 2 ist demnach teilweise auch darauf zurückzuführen, daß prinzipiell zusätzliche Parameter eingeführt werden müßten, um diese Symmetrierniedrigung zu berücksichtigen.

TABELLE 3. Vergleich des experimentellen und des berechneten KF-Aufspaltungsmusters von **2** (Alle Werte in cm^{-1})

KF-Zustand	Beobachtete Bandenlage A ^a	Beobachtete Bandenlage L ^b	Berechnete KF-Energie
1A ₁	0	0	0
1E	93 ^c	88	116
1A ₂	~ 390 ^c	390	384
2E	~ 470 ^c	456	484
2A ₁		836	776
3E	~ 1018 ^c	1000	954
4E		2236	2279
2A ₂		2348	2323
5E			2422
3A ₁			2487
3A ₂			2833
6E			2827
7E		2994	2991
8E		4335	4337
4A ₁		4365	4372
9E			4465
4A ₂			4558
5A ₁	4773	4806	4788
10E	5000	4932	4983
11E	5020	5025	5054
5A ₂	5243	5238	5267
6A ₁			5281
12E	5350	5373	5384
13E	5494	5526	5503
7A ₁	5574		5535
8A ₁		6567	6541
14E	6618		6594
6A ₂	6739	6738	6689
15E	6812		6837
16E			6902
9A ₁			6923
7A ₂	7007		7012
17E	7037	7035	7018
8A ₂	7158	7100	7131
18E	7309		7318
10A ₁	7429		7439
11A ₁			9380
19E	9442		9459
20E	9794		9770
9A ₂	10030		9984
21E	10101		10144
10A ₂			10548
22E	16528		16493
12A ₁	17085		17054
23E	17253		17291
13A ₁	20501	20498	20539
14A ₁	20676		20677
24E	20746		20741
25E	20881		20878
11A ₂	21008		20978
12A ₂	21059		21015
26E	21166		21183
15A ₁	21321		21390
27E	21758		21736
28E	21908		21923
13A ₂	22026		22040
16A ₁	22117		22119

TABELLE 3 (Fortsetzung)

KF-Zustand	Beobachtete Bandenlage A ^a	Beobachtete Bandenlage L ^b	Berechnete KF-Energie
29E	22241		22261
30E	22497		22457
16A ₁			22461
17A ₁			44890

^a Auf der Grundlage von Absorptionsmessungen gefolgert. ^b Auf der Basis von Lumineszenzmessungen abgeleitet. ^c Aus heißen Banden gefolgert.

5.1. Pr-Komplexe

Bei der hier näher untersuchten Verbindung **2**, dem in Lit. 10 studierten $(\text{Et}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Pr}$ sowie den in Lit. 43 KF-theoretisch analysierten $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{X}$ -Addukten liegt mit Pr^{III} jeweils ein Lanthanoidzentration mit einer geringeren Elektronenaffinität vor. Ein Vergleich der partiellen KF-Aufspaltungsmuster der Grundmannigfaltigkeit $^3\text{H}_4$ von **2** und $(\text{Et}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Pr}$ [10] zeigt, daß eine ähnliche Sequenz der KF-Zustände vorliegt. Die Totalaufspaltung von $^3\text{H}_4$ ist bei **2** mit ca. 1000 cm^{-1} vergleichbar mit der von $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{X}$ -Addukten [43], aber etwas geringer als beim basenfreien Komplex $(\text{Et}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Pr}$ (1270 cm^{-1}) [10].

Die Ligandenfeldstärke einer *f*-Elementverbindung wird häufig anhand der Größe des Parameters $N_{\nu}/\sqrt{4\pi} = \sum_{k,q} \sqrt{(B_q^k)^2} / (2k+1)$ diskutiert [45]. Die bei **2** gefundenen KF-Parameter führen zu einem $N_{\nu}/\sqrt{4\pi}$ -Wert von 1017 cm^{-1} . Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als bei $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [43] aber deutlich kleiner als bei $(\text{Et}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Pr}$ [10] (s. Tabelle 4).

Der nephelauxetische Parameter $\beta = F_{\text{Kompl.}}^2 / F_{\text{freies Ion}}^2$ von **2** ist mit 0.935 geringfügig größer als bei $(\text{Et}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Pr}$ [10] oder $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [43] (vgl. Tabelle 4). Der relativistische nephelauxetische Parameter $\beta' = \zeta_{\text{Kompl.}} / \zeta_{\text{freies Ion}}$ ist dagegen innerhalb der in Tabelle 4 betrachteten Komplexreihe weitgehend konstant.

Bei Ln-Zentralionen mit geringem Oxidationsvermögen scheint demnach der BA-Ligand zu einem gewissen Grad nicht nur ein sterisches, sondern auch ein elektronisches Äquivalent darzustellen.

5.2. Eu-Komplexe

Obwohl im Falle von **1** ein Ln-Zentralion mit einem größeren Oxidationsvermögen vorliegt, verhält sich hier der BA-Ligand durchaus konventionell. Die optischen, magneto-optischen, magnetochemischen und mößbauerspektroskopischen Eigenschaften lassen sich im wesentlichen durch die Existenz eines Eu^{3+} -Zentral-

ions erklären, das einem KF von drei BA-Liganden ausgesetzt ist ($N_v/\sqrt{4\pi} = 803 \text{ cm}^{-1}$).

Die gefundenen geringfügigen Abweichungen des nephelauxetischen bzw. relativistischen Parameters sowie der Isomeriewerschiebung von den entsprechenden Werte typisch ionischer Verbindungen gestattet den Schluß, daß bei **1** Kovalenzeffekte nur sehr schwach ausgeprägt sind.

Bereits das tiefschwarze Aussehen von grobkristallinem **3** weist darauf hin, daß hier eine ungewöhnliche Elektronenstruktur vorliegt.

Sowohl die hier beobachtete gemittelte paramagnetische Suszeptibilität als auch die paramagnetische Anisotropie läßt sich nicht mehr mit der weitgehend ungestörten Existenz des f^6 -Zentralions Eu^{3+} erklären. Andererseits stimmen die Bandenlagen der f - f -Übergänge im Absorptionsspektrum von **1** im engen experimentell zugänglichen Bereich von 1700–2100 nm in befriedigender Weise mit den Voraussagen einer KF-Rechnung überein.

Die bislang mößbauerspektroskopisch untersuchten ionischen Eu^{II} - bzw. Eu^{III} -Verbindungen weisen typi-

scherweise Isomeriewerschiebungen zwischen -14 und -11 mm s^{-1} bzw. zwischen 0 und $+1 \text{ mm s}^{-1}$ auf [46]. In die Serie der Eu^{II} -Verbindungen reiht sich EuCp_2 mit $\delta = -12.2 \text{ mm s}^{-1}$ ein, und die Isomeriewerschiebungen von $\text{CpEuCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ (0.41 mm s^{-1}) und $\text{Eu}(\text{C}_9\text{H}_7)_3 \cdot 3\text{THF}$ (0.58 mm s^{-1}) bewegen sich im üblichen Rahmen von Eu^{III} -Verbindungen [46]. Sowohl die hier beobachteten negativen Isomeriewerschiebungen als auch die ungewöhnlich große, negative Quadrupolaufspaltung des Anteils B der Komplexe **3** und **4** deuten darauf hin, daß hier keine rein ionischen Verbindungen mit ungestörten Eu^{3+} -Zentralion vorliegen können.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann nur vermutet werden, daß die hier gefundenen ungewöhnlichen Eigenschaften von **3** und **4** auf Wechselwirkungen zwischen der Grundkonfiguration [f^6 , Ligandensystem q] und der extrem niedrig gelegenen angeregten Konfiguration [f^7 , Ligandensystem $^{q-1}$] zurückzuführen sind.

Bei Vorliegen von Ln-Zentralionen mit größerem Oxidationsvermögen scheint sich der BA-Ligand konventionell, das Cp-Ligandenkollektiv jedoch wie ein

TABELLE 4. Vergleich der Parametersätze von **1**, **2**, $(\text{Et}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Pr}$, $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ und des freien Ions Pr^{3+} (Alle Werte in cm^{-1})

Parameter	$(\text{MeOBA})_3\text{Eu}$	$(\text{MeOBA})_3\text{Pr}$	$(\text{Et}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{Pr}^a$	$\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}^b$	Pr^{3+}^c
F^2	82557	67131	66314	65575	71822
F^4	58863	45384	48145	47985	51827
F^6	42269	30970	32743	32070	33890
ζ_{4f}	(1314) ^d	745	749	737	766
α	(20.16)	(23.1)	(23.1)	21.8	23.9
β	(-567)	(-757)	(-757)	-698	-599
γ	(1500)	(1534)	(1534)	(1534)	(1400)
T^2	(300)	-	-	-	-
T^3	(40)	-	-	-	-
T^4	(60)	-	-	-	-
T^6	(-300)	-	-	-	-
T^7	(370)	-	-	-	-
T^8	(32)	-	-	-	-
M^0	(2.10)	(1.76)	(1.76)	(1.76)	-
M^2	(1.18)	(0.99)	(0.99)	(0.99)	-
M^4	(0.65)	(0.67)	(0.67)	(0.67)	-
p^2	(360)	(275)	(275)	(75)	166
p^4	(180)	(206)	(206)	(206)	-
p^6	(36)	(138)	(138)	(138)	-
B_0^2	-894	-646	-2481	-1372	-
B_0^4	600	-44	1503	1625	-
B_0^6	850	1310	417	792	-
B_2^4	1827	+2638	-	98	-
B_2^6	-75	-710	-	889	-
B_4^6	-491	-293	-1762	-2395	-
$N_v/\sqrt{4\pi}$	803	1017	1316	1100	-
β	-	0.935	0.923	0.913	-
β'	-	0.973	0.977	0.962	-

^a Lit. 10 entnommen. ^b Lit. 43 entnommen. ^c Lit. 44 entnommen. ^d Die eingeklammerten Werte wurden während der Anpassungsprozeduren konstant gehalten.

“non innocent ligand” zu verhalten, so daß hier keine elektronische Äquivalenz von BA- und Cp-Liganden vorliegt.

Dank

H.-D.A. und F.T.E. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachbeihilfen. C.H. dankt für die Gewährung eines Wiedereinstiegsstipendiums aus dem Hochschulsonderprogramm II/3.

This work was supported in part by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098.

Literatur

- M. Wedler, H.W. Roesky und F.T. Edelman, *J. Organomet. Chem.*, **345** (1988) C1.
- M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, D. Stalke und F.T. Edelmann, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 941; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 894.
- M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **388** (1990) 21.
- M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F.T. Edelmann und H.-D. Amberger, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 2171.
- D.C. Bradley, J.S. Ghotra und F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1021.
- J.S. Ghotra, M.B. Hursthouse und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 669.
- P.G. Eller, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse und D.W. Meek, *Coord. Chem. Rev.*, **24** (1977) 1.
- R.A. Andersen, Alkyl, hydride and related bis(trimethylsilyl)amide derivatives of the 4f and 5f-Block metals, in N.M. Edelstein (Hrsg.), *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, ACS Symposium Series 131, Washington, DC, 1980.
- P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Smith, R.A. Bartlett und P.P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1007.
- M. Sievers, H. Reddmann, H.-D. Amberger und R.D. Fischer, in Vorbereitung.
- C. Apostolidis, B. Kanellakopulos und H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- H.-D. Amberger, C. Hagen, G. Shalimoff und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A*, **48** (1992) 1107.
- C. Hagen, H. Reddmann und H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- H. Reddmann, H. Schulze und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, **411** (1991) 331, und dort angegebene Literaturzitate.
- H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, *J. Alloys Comp.*, **180** (1992) 337.
- C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Klenze, H. Reddmann, H. Schulz und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, **426** (1992) 307.
- H. Schulz, H. Reddmann und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, **440** (1992) 317.
- H. Schulz und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, **443** (1993) 71.
- C. Hagen, H. Reddmann, H.-D. Amberger, R.A. Andersen und N.M. Edelstein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1968.
- H.-D. Amberger, K. Yünlü und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A*, **42** (1986) 27.
- M. Tsutsui, T. Takino und D. Lorenz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **21** (1966) 1.
- E.O. Fischer und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **6** (1966) 141.
- H.-D. Amberger und W. Jahn, *Spectrochim. Acta, Part A*, **40** (1984) 1025.
- E. Mörsen, B.D. Mosel, W. Müller-Warmuth, M. Rehuis und W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids*, **49** (1988) 785.
- K. Rajnak, E. Gamp, R. Banks, R. Shimomoto und N.M. Edelstein, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 5924.
- J.L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, NBS Monograph 19.
- N. Edelstein, in T.J. Marks und I. Fragalà (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht, 1985.
- H.-D. Amberger, W. Jahn und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A*, **41** (1985) 465.
- C. Görller-Walrand und J. Godemont, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 48.
- C. Görller-Walrand, Y. Beyens und J. Godemont, *J. Chim. Phys.*, **76** (1979) 190.
- U. Pegelow, unveröffentlichte Ergebnisse.
- B. Kanellakopulos, *Privatmitteilung*, 1972.
- R. v. Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer und V. Formacek, *Z. Naturforsch., Teil B*, **28** (1973) 200.
- N.M. Edelstein, *Privatmitteilung*, 1984.
- N.M. Edelstein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak und R.S. Rana, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 3443.
- W. Jahn, K. Yünlü, W. Oroschin, H.-D. Amberger und R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, **95** (1984) 85.
- B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Publishers, New York, 1967.
- H.-D. Amberger, H. Schultze und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A*, **42** (1986) 657.
- H. Schultze und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- K.W.H. Stevens, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **219** (1954) 542.
- H.-D. Amberger, K. Yünlü und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A*, **42** (1986) 27.
- H.M. Crosswhite und H. Crosswhite, *J. Opt. Soc. Am.*, **B1** (1984) 246.
- F. Auzel und O.L. Malta, *J. Phys. (Paris)*, **44** (1983) 201
- F. Grandjean und G.J. Long, Mössbauer spectroscopy of europium-containing compounds, in G.J. Long und F. Grandjean (Hrsg.), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 3, New York, 1989.