

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente II. Erstmalige Aufklärung der Elektronenstruktur eines metallorganischen σ -Komplexes der f-Elemente: Tris(bis(trimethylsilyl)methyl)erbium(III)[☆]

Hauke Reddmann, Clemens Guttenberger, Hanns-Dieter Amberger *

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

Eingegangen am 29 November 1999; Akzeptiert am 14 Februar 2000

Herrn Prof Dr B. Kanellakopulos zum 65. Geburtstag gewidmet.

Abstract

The linear dichroism spectrum of an oriented single crystal of tris(bis(trimethylsilyl)methyl)erbium has been measured at room and low temperatures. From the spectra obtained, a truncated crystal field splitting pattern is derived, and simulated by fitting the parameters of an empirical Hamiltonian. For 39 assignments, a reduced r.m.s. deviation of 20.4 cm^{-1} is achieved. The parameters derived allow the estimation of the crystal field strength produced by the bis(trimethylsilyl)methyl ligand, the insertion of this ligand into truncated empirical nephelauxetic and relativistic nephelauxetic series, and the construction of experimentally-based non-relativistic and relativistic molecular orbital schemes in the f range.

Zusammenfassung

Das lineare Dichroismus-Spektrum eines orientierten Einkristalls von Tris(bis(trimethylsilyl)methyl)erbium wurde bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen gemessen. Auf der Basis der erhaltenen Spektren wurde das zugrundeliegende Kristallfeld-Aufspaltungsmuster ermittelt und durch Anpassung der offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators simuliert. Bei 39 Zuordnungen wurde eine reduzierte r.m.s.-Abweichung von 20.4 cm^{-1} erzielt. Die erhaltenen Parameter gestatten die Abschätzung der Ligandenfeldstärke des Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden, dessen Einreihung in verkürzte empirische nephelauxetische und relativistische nephelauxetische Reihen sowie die Aufstellung experimentorientierter nichtrelativistischer und relativistischer Molekülorbital-Diagramme im f-Bereich. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Erbium; Bis(trimethylsilyl)methyl ligand; Linear dichroism spectrum; Crystal field analysis; Molecular orbital schemes

1. Einführung

Während der letzten beiden Jahrzehnte gelang uns die experimentelle Erfassung und rechnerische Simula-

tion der Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster diverser streng und quasi-homoleptischer π -Komplexe der f-Elemente mit η^3 -, η^5 - und η^8 -koordinierten organischen Liganden [1–4]. Die Elektronenstrukturen homoleptischer metallorganischer σ -Komplexe sind dagegen auch heute noch vollkommen unbekannt [5].

Evans und Wayda berichten, daß die Absorptionsspektren der quasi-tetraedrischen $\text{Li}(\text{THF})_n[\text{Ln}(\text{tBu})_4]$ -Komplexe ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er} (n = 4), \text{Yb} (n = 3)$) im

[☆] XLVIII. Mitteilung siehe [1].

* Corresponding author. Tel.: +49-40-428383524; fax: +49-40-428382893.

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

NIR/vis-Bereich weitgehend denen des freien Ln^{3+} -Ions entsprechen, und daß sich die bei Raumtemperatur gemessenen μ_{eff} -Werte (innerhalb experimenteller Fehlergrenzen) im Rahmen derer der freien Ln^{3+} -Ionen bewegen [6]. Diese Befunde weisen auf eine zu vernachlässigende Ligandenfeldstärke des σ -gebundenen 'Bu-Liganden hin. Sowohl im Rahmen elektrostatischer als auch kovalenter Bindungsmodelle wird mit abnehmenden Bindungsabstand Zentralion-Ligand eine gravierende Zunahme der Kristallfeld(KF)-Parameter erwartet [7–9]. Wendet man dieses Kriterium auf die derzeit bekannten metallorganischen σ -Komplexe der Lanthaniden an [5], dann werden insbesondere für die Tris(bis(trimethylsilyl)methyl)lanthanid(III)-Verbindungen ($\text{Ln}(\text{btmsm})_3$) besonders große KF-Aufspaltungseffekte erwartet. In der Tat haben wir im Falle der Grundmannigfaltigkeit $^3\text{H}_4$ bei $\text{Pr}(\text{btmsm})_3$ sowie des angeregten Multipletts $^4\text{F}_{3/2}$ bei $\text{Nd}(\text{btmsm})_3$ vergleichsweise große Totalaufspaltungen beobachtet [10], so daß sich die $\text{Ln}(\text{btmsm})_3$ -Komplexe prinzipiell für KF-theoretische Analysen eignen sollten.

Vor einigen Jahren beschrieben wir die Züchtung weitgehend transparenter Einkristalle des chemisch sehr labilen $\text{Ln}(\text{btmsm})_3$ [10] sowie des weitaus unempfindlicheren isoelektronischen und isostrukturellen Tris(bis(trimethylsilyl)amido)lanthanid(III) ($\text{Ln}(\text{btmsa})_3$) [11]. Neben den aufschlußreichen magnetischen Zirkulardichroismus-Spektren gelöster geradzahlicher f^n -Systeme können somit auch die linearen Dichroismus (LD)-Spektren orientierter Einkristalle geradzahlicher und ungeradzahlicher f^n -Systeme zur Identifikation der KF-Zustände der oben genannten Verbindungen herangezogen werden. Die mitunter recht komplizierte Orientierung der molekularen Hauptdrehachse(n) bezüglich des elektrischen Feldvektors der zu absorbierenden elektromagnetischen Strahlung gestaltet sich bei $\text{Ln}(\text{btmsm})_3$ - und $\text{Ln}(\text{btmsa})_3$ -Komplexen vergleichsweise einfach, da hier die dreizähligen Hauptdrehachsen der beiden Moleküle in der Elementarzelle nicht nur zueinander, sondern auch zur c-Achse der nadelförmigen Einkristalle parallel sind [12,13].

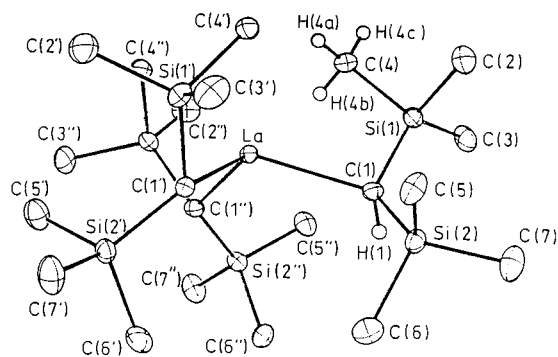


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{La}(\text{btmsm})_3$ [12].

Vorläufige optische Untersuchungen diverser $\text{Ln}(\text{btmsm})_3$ -Komplexe zeigten, daß die meisten Verbindungen – mit Ausnahme von $\text{Ln}=\text{Sm}$, Er – energetisch tief liegende angeregte KF-Zustände besitzen. Mangels eines funktionsfähigen He-Badkryostaten mußte bei der Aufnahme der Tieftemperatur-Spektren auf einen Closed-cycle-Kryostaten mit geringer Kühlleistung sowie auf einen Transferyostaten zurückgegriffen werden. Da die Wahrscheinlichkeit des Auftretens 'heißer' Übergänge offenbar bei den Sm- und Er-Verbindungen am geringsten ist (das KF-Aufspaltungsmuster der ersteren ist aber schwierig zu parametrisieren), befaßt sich die vorliegende erste Arbeit über die Elektronenstrukturen von σ -Komplexen der f-Elemente mit $\text{Er}(\text{btmsm})_3$ (**1**).

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, auf der Grundlage der beobachteten Polarisationsverhältnisse in den LD-Spektren von **1** ein partielles KF-Aufspaltungsmuster abzuleiten und dieses durch Anpassung der offenen Parameter eines 'phänomenologischen' Hamilton-Operators zu simulieren. Die so erhaltenen Parameter sollen zu Aussagen bezüglich spektrochemischer und nephelauxetischer Effekte des btmsm-Liganden sowie zur Aufstellung der experimentbezogenen nichtrelativistischen und relativistischen Molekülorbital(MO)-Schemata von **1** (im f-Bereich) herangezogen werden.

2. Experimentelles

In Anlehnung an die in Lit. [12] angegebene Synthesvorschrift wurde polykristallines **1** synthetisiert und hieraus gemäß der in Lit. [10] beschriebenen Methode weitgehend transparente Einkristalle der durchschnittlichen Größe $8 \times 2 \times 2$ mm gezüchtet. Die in verklebten Ampullen unter He-Atmosphäre versiegelten Einkristalle wurden mit Hilfe eines Absorptionsspektrometers (Modell Cary 5e) unter Verwendung polarisierter Strahlung in σ - und π -Orientierung vermessen. Zur Abkühlung der Proben diente ein 'Displex Closed-cycle Refrigeration System', Modell CSW 202 bzw. ein Transferyostate des Typs Helitran LT-3-110 der Firma Air Products.

3. Symmetriebetrachtungen

Unter Vernachlässigung der H-Atome besitzt **1** molekulare D_3 -Symmetrie [12]. Falls man jedoch nur die unmittelbar koordinierenden C-Atome der btmsm-Liganden berücksichtigt, resultiert ein effektives KF der Symmetrie C_{3v} (vgl. Abb. 1). Bei Vorliegen dieser Symmetrie gibt das f^{11} -System Er^{3+} zu KF-Zuständen von Γ_4 und $\Gamma_{5/6}$ -Symmetrie Anlaß. Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen gehorchen für α -, σ - und π -Orientierung den in Tabelle 1 angegebenen Auswahlregeln.

Tabelle 1
Auswahlregeln für Übergänge von erzwungenem elektrischen Dipolcharakter orientierter Er(btmsm)₃-Einkristalle

	Γ_4	$\Gamma_{5/6}$
Γ_4	α, σ, π	α, σ
$\Gamma_{5/6}$	α, σ	π

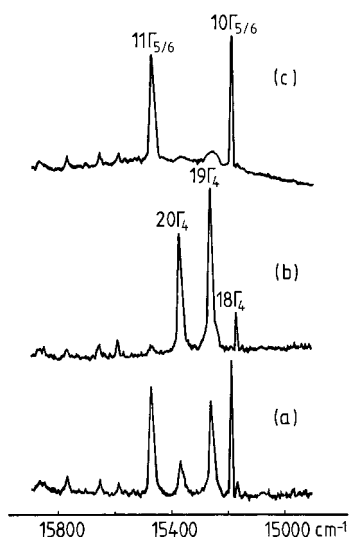


Abb. 2. Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von Er(btmsm)₃ im Bereich des Überganges ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$: (a) Pillenspektrum; (b) σ -; (c) π -Spektrum eines orientierten Einkristalls.

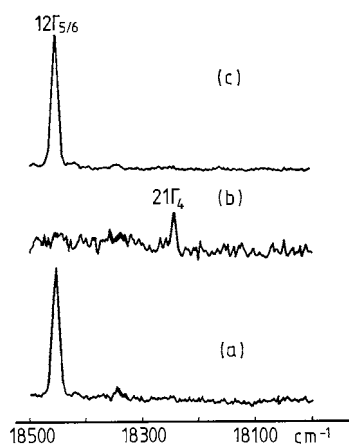


Abb. 3. Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von Er(btmsm)₃ im Bereich des Überganges ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$: (a) Pillenspektrum; (b) σ -; (c) π -Spektrum eines orientierten Einkristalls.

4. Ergebnisse

4.1. Ableitung des KF-Aufspaltungsmusters

Bei Vorliegen eines KF-Grundzustandes von Γ_4 -Symmetrie werden gemäß Tabelle 1 im σ -Spektrum 'kalte' Übergänge zu angeregten Γ_4 - und $\Gamma_{5/6}$ -Endzuständen erwartet, während im π -Spektrum nur Übergänge

zu Γ_4 -Endzuständen erlaubt sind. Dagegen sollten bei Existenz eines $\Gamma_{5/6}$ -Grundzustands im σ -Spektrum lediglich Übergänge zu Γ_4 - und im π -Spektrum nur Übergänge zu $\Gamma_{5/6}$ -Endzuständen auftreten. Da bei **1** letztere Situation vorliegt (vgl. Abb. 2–4), muß der KF-Grundzustand von $\Gamma_{5/6}$ -Symmetrie sein.

Ein Vergleich der magnetischen Zirkulardichroismus-Spektren gelöster Ln(btmsm)₃- und Ln(btmsa)₃-Komplexe zeigt, daß offenbar ähnliche Elektronenstrukturen vorliegen [10]. Dieser Befund wird durch vergleichbare Polarisationsverhältnisse in den LD-Spektren von **1** und Er(btmsa)₃ (**2**) bestätigt. Unter konsequenter Anwendung der Auswahlregeln auf die eindeutigen Polarisierungen der 'kalten' Übergänge in den LD-Spektren (vgl. Abb. 2–4) konnten 32 Endzustände identifiziert werden. Bei den restlichen Zuständen wurde angenommen, daß dieselbe Sequenz der KF-Zustände vorliegt wie bei **2**.

Wie üblich wurde versucht, die Energien der angeregten KF-Folgezustände der Grundmannigfaltigkeit (${}^4I_{15/2}$) den heißen Übergängen zu angeregten Multipletts niedriger Gesamtdrehimpulsquantenzahl *J* zu entnehmen, wobei sich bei Er^{III}-Verbindungen die Multipletts ${}^4F_{3/2}$ und ${}^4S_{3/2}$ anbieten. Neben dem auf der Grundlage des 'kalten' LD-Spektrums bereits zugeordneten Übergang zum Endzustand $17\Gamma_{5/6}$ (${}^4F_{3/2}$) liegen im Raumtemperatur-Spektrum drei zusätzliche 'heiße' Banden $h_1(\sigma)$, $h_2(\sigma)$ und $h_3(\pi)$ vor (vgl. Abb. 5), die von angeregten Zuständen 117, 187 und 218 cm^{-1} über dem KF-Grundzustand ausgehen. Die beobachteten Polarisationsverhältnisse gestatten die Identifizierung dieser angeregten Ausgangszustände mit $1\Gamma_4$, $2\Gamma_4$ und $2\Gamma_{5/6}$.

Im Tieftemperatur-LD-Spektrum sind die Übergänge zu den Endzuständen $12\Gamma_{5/6}$ (${}^4S_{3/2}$) und $21\Gamma_4$ (${}^4S_{3/2}$)

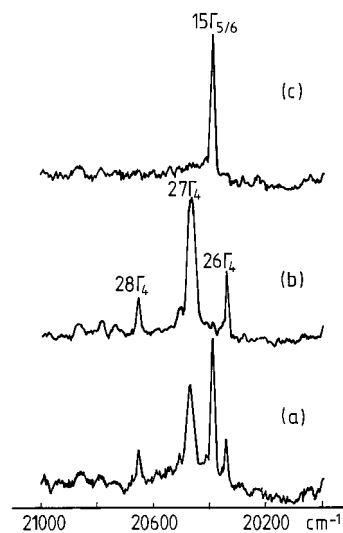


Abb. 4. Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von Er(btmsm)₃ im Bereich des Überganges ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$: (a) Pillenspektrum; (b) σ -; (c) π -Spektrum eines orientierten Einkristalls.

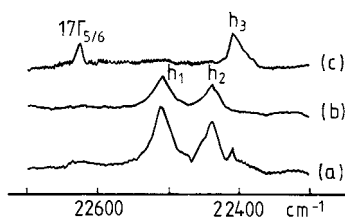


Abb. 5. Raumtemperatur-Absorptionsspektrum von $\text{Er}(\text{btmsm})_3$ im Bereich des Überganges ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow 17\Gamma_{5/6}({}^4\text{F}_{3/2})$: (a) Pillenspektrum; (b) σ -; (c) π -Spektrum eines orientierten Einkristalls. Mit h_1 , h_2 und h_3 werden 'heiße' Übergänge bezeichnet, die vom ersten, zweiten und dritten angeregten KF-Niveau ausgehen und auf $17\Gamma_{5/6}$ enden.

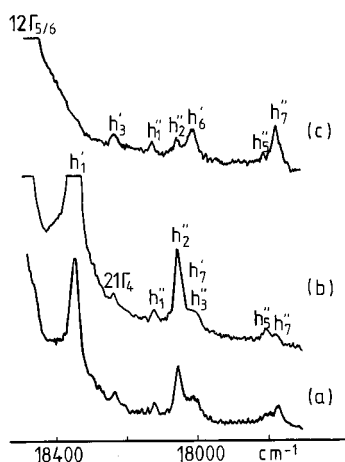


Abb. 6. Raumtemperatur-Absorptionsspektrum von $\text{Er}(\text{btmsm})_3$ im Bereich des Überganges ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow 21\Gamma_4({}^4\text{S}_{3/2})$: (a) Pillenspektrum; (b) σ -; (c) π -Spektrum eines orientierten Einkristalls. Mit h'_i bzw. h''_i werden 'heiße' Übergänge bezeichnet, die vom i -ten angeregten KF-Niveau ausgehen und auf $12\Gamma_{5/6}$ bzw. $21\Gamma_4$ enden.

bereits zugeordnet worden (vgl. Abb. 3). Im Raumtemperaturspektrum treten einige zusätzliche, teilweise breite Signale $h'_1(\sigma)$, $h'_3(\pi)$, $h'_1(\pi, \sigma)$, $h'_2(\pi, \sigma)$, $h'_6/h'_7/h'_3(\pi, \sigma)$, $h''_5(\pi, \sigma)$ und $h''_7(\pi, \sigma)$ auf (vgl. Abb. 6), die wir auf 'heiße' Übergänge zurückführen. Die beobachteten Polarisierungen von h'_1 , h'_1 und h'_2 bestätigen die oben getroffene Zuordnung der beiden ersten angeregten Zustände. Im Gegensatz zum Tieftemperatur-Spektrum (s. Abb. 3) ist der Übergang zu $21\Gamma_4$ bei Raumtemperatur auch π -polarisiert (h'_3). Wir gehen deshalb davon aus, daß die mit $21\Gamma_4/h'_3$ bezeichnete Bande simultan den Übergängen $1\Gamma_{5/6} \rightarrow 21\Gamma_4$ und $2\Gamma_{5/6} \rightarrow 12\Gamma_{5/6}$ entspricht. Das breite Signal $h'_6/h'_7/h'_3$ mit dem Maximum bei ca. 18010 cm^{-1} ist $430\text{--}480 \text{ cm}^{-1}$ von $12\Gamma_{5/6}$ und $200\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ von $21\Gamma_4$ separiert. Das deutliche Auftreten der Bande h'_3 im π -Spektrum (225 cm^{-1} von $21\Gamma_4$ und 455 cm^{-1} von $12\Gamma_{5/6}$ separiert) ist nicht mit dem naheliegenden Übergang $2\Gamma_{5/6} \rightarrow 21\Gamma_4$ vereinbar; es muß vielmehr mit dem Übergang $3\Gamma_{5/6} \rightarrow 12\Gamma_{5/6}$ korreliert werden. In der Gegend von 17800 cm^{-1} ist im σ -Spektrum eine breite diffuse Bande und im π -Spektrum ein schwaches Signal $h''_5(\pi, \sigma)$ und eine stärkere Bande $h''_6(\pi, \sigma)$ zu beobachten.

Die Signale h''_5 und h''_6 sind 430 cm^{-1} bzw. 465 cm^{-1} von $21\Gamma_4$ separiert und sollten aufgrund ihrer Polarisierungen jeweils $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$ -Übergängen entsprechen. Aus den oben genannten Gründen wurde die in Tabelle 2 angegebene Zuordnung der angeregten KF-Folgezustände des Grundmultipletts ${}^4\text{I}_{15/2}$ vorgenommen.

4.2. Simulation des KF-Aufspaltungsmusters

Die offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators $H = H_{\text{FI}} + H_{\text{KF}}(C_{3v})$ wurden dem experimentell ermittelten KF-Aufspaltungsmuster von **1** angepaßt (vgl. Tabelle 2). H_{FI} berücksichtigt dabei die Wechselwirkungen innerhalb des freien Ions und $H_{\text{KF}}(C_{3v})$ den Einfluß eines KF von C_{3v} -Symmetrie. H_{FI} ist in Lit. [14] näher spezifiziert, und $H_{\text{KF}}(C_{3v})$ hat das folgende Aussehen [15]:

$$H_{\text{KF}}(C_{3v}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_3^4 (C_{-3}^{(4)} - C_3^{(4)}) + B_0^6 C_0^{(6)} + B_3^6 (C_{-3}^{(6)} - C_3^{(6)}) + B_6^6 (C_{-6}^{(6)} + C_6^{(6)})$$

Die B_q^k stehen dabei für die anzupassenden KF-Parameter und die C_q^k für die Tensoroperatoren [15]. Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden die H_{FI} -Parameter α , β , γ , T^i , M^k , und P^k auf die entsprechenden Werte von $\text{LaCl}_3:\text{Er}^{3+}$ [16] festgelegt; die restlichen Parameter wurden variiert. Bei 39 Anpassungen wurde ein reduzierter r.m.s.-Wert von 20.4 cm^{-1} erzielt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 3 angegeben.

4.3. Ableitung der experimentorientierten MO-Schemata von $\text{Er}(\text{btmsm})_3$ im f-Bereich

Die Einsetzung der KF-Parameter von **1** in die Energiematrix des spinfreien f^1 -Systems (das einem KF der Symmetrie C_{3v} ausgesetzt ist) und ihre Diagonalisierung führt zu dem experimentorientierten nichtrelativistischen Molekülorbital(MO)-Schema der f-Orbitale [18,19]. Verwendet man dagegen die Energiematrix des spinbehafteten f^1 -Systems und setzt zusätzlich ζ_{4f} ein, dann entsprechen die Eigenwerte dem experimentbezogenen relativistischen MO-Schema im f-Bereich [20] (vgl. Abb. 7).

5. Diskussion

Der Parameter $N_v/\sqrt{4\pi} = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{(B_q^k)^2}{2k+1}}$ wird als ein Maß für die Ligandenfeldstärke betrachtet [21]. Die Einsetzung der hier gefundenen KF-Parameter führt zu $N_v/\sqrt{4\pi} = 820 \text{ cm}^{-1}$. In Tabelle 4 wird dieser Wert mit denen anderer trigonal-pyramidaler und trigonal-ebener Er^{III} -Komplexe sowie mit dem von $\text{LaCl}_3:\text{Er}^{3+}$ ver-

Tabelle 2

Vergleich des berechneten und des experimentell erfaßten KF-Aufspaltungsmusters von Er(btmsm)₃. Alle Werte in cm⁻¹

Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	Polarisation ^a	Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	Polarisation		
⁴ I _{15/2} ^b	1Γ _{5/6} ^c	± 15/2 ^d	0	0							
⁴ I _{15/2}	1Γ ₄	± 13/2	111	117 ^e	f	⁴ F _{9/2}	18Γ ₄	± 1/2	15168	15168	σ
⁴ I _{15/2}	2Γ ₄	± 11/2	168	187 ^e	f	⁴ F _{9/2}	10Γ _{5/6}	± 3/2	15213	15188	π
⁴ I _{15/2}	2Γ _{5/6}	± 9/2	226	218 ^e	f	⁴ F _{9/2}	19Γ ₄	± 5/2	15272	15259	σ
⁴ I _{15/2}	3Γ ₄	± 7/2	271			⁴ F _{9/2}	20Γ ₄	± 7/2	15349	15370	σ
⁴ I _{15/2}	4Γ ₄	± 5/2	440	430 ^e	f	⁴ F _{9/2}	11Γ _{5/6}	± 9/2	15489	15473	π
⁴ I _{15/2}	3Γ _{5/6}	± 3/2	453	455 ^e	f	⁴ S _{3/2}	21Γ ₄	± 1/2	18224	18232	σ
⁴ I _{15/2}	5Γ ₄	± 1/2	470	461 ^e	f	⁴ S _{3/2}	12Γ _{5/6}	± 3/2	18412	18457	π
⁴ I _{13/2}	6Γ ₄	± 13/2	6527	6512	σ	² H _{21/2}	22Γ ₄	± 11/2	19046	19011	
⁴ I _{13/2}	7Γ ₄	± 11/2	6622	6619	σ	² H _{21/2}	13Γ _{5/6}	± 3/2	19069	19033	
⁴ I _{13/2}	4Γ _{5/6}	± 9/2	6683	6688	π	² H _{21/2}	23Γ ₄	± 1/2	19074	19055	
⁴ I _{13/2}	8Γ ₄	± 7/2	6734	6733	σ	² H _{21/2}	24Γ ₄	± 5/2	19092		
⁴ I _{13/2}	9Γ ₄	± 5/2	6832	6831	σ	² H _{21/2}	14Γ _{5/6}	± 9/2	19160	19198	π
⁴ I _{13/2}	5Γ _{5/6}	± 3/2	6858	6862	π	² H _{21/2}	25Γ ₄	± 7/2	19169	19183	σ
⁴ I _{13/2}	10Γ ₄	± 1/2	6875	6883	σ	⁴ F _{7/2}	26Γ ₄	± 1/2	20339	20342	σ
⁴ I _{11/2}	11Γ ₄	± 11/2	10171	10196		⁴ F _{7/2}	15Γ _{5/6}	± 3/2	20373	20387	π
⁴ I _{11/2}	6Γ _{5/6}	± 9/2	10243			⁴ F _{7/2}	27Γ ₄	± 5/2	20485	20467	σ
⁴ I _{11/2}	12Γ ₄	± 7/2	10295			⁴ F _{7/2}	28Γ ₄	± 7/2	20658	20654	σ
⁴ I _{11/2}	13Γ ₄	± 5/2	10355			⁴ F _{5/2}	29Γ ₄	± 1/2	22022		
⁴ I _{11/2}	7Γ _{5/6}	± 3/2	10383			⁴ F _{5/2}	16Γ _{5/6}	± 3/2	22027	22041	π
⁴ I _{11/2}	14Γ ₄	± 1/2	10400			⁴ F _{5/2}	30Γ ₄	± 5/2	22134	22121	σ
⁴ I _{9/2}	8Γ _{5/6}	± 9/2	12378			⁴ F _{3/2}	31Γ ₄	± 1/2	22329		
⁴ I _{9/2}	15Γ ₄	± 5/2	12386			⁴ F _{3/2}	17Γ _{5/6}	± 3/2	22618	22614	π
⁴ I _{9/2}	16Γ ₄	± 7/2	12520			² H _{9/2}	32Γ ₄	± 5/2	24401	24396	σ
⁴ I _{9/2}	9Γ _{5/6}	± 3/2	12552			² H _{9/2}	18Γ _{5/6}	± 3/2	24405	24429	π
⁴ I _{9/2}	17Γ ₄	± 1/2	12577			² H _{9/2}	33Γ ₄	± 1/2	24470	24492	σ
						² H _{9/2}	34Γ ₄	± 7/2	24560	24537	σ
						² H _{9/2}	19Γ _{5/6}	± 9/2	24565	24555	π

^a Polarisation des Überganges vom KF-Grundzustand zum jeweiligen Endzustand in Absorption.^b Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.^c Hier wird die Bethesche Γ-Symbolik für die Doppelgruppe C_{3v}' verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ_i sind (bei festgehaltenem i) nach steigender Energie geordnet.^d Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen ± M_J grob charakterisiert.^e Dem Raumtemperatur-Absorptionsspektrum entnommen.^f Siehe Text.

glichen. Offenbar ist mit dem $(btmsm)^-$ -Liganden eine merklich niedrigere KF-Stärke verbunden als mit den $(btmsa)^-$ -, $[OC_6H_3Bu-2,6]^-$ - und $[C_5H_4Bu]^-$ -Liganden. Bei den letzteren wird jedoch die Ligandenfeldstärke durch 5 C-Atome hervorgerufen. Bezogen auf ein einziges C-Atom ist sie bei **1** mit 273 cm^{-1} erheblich größer als bei $Er(C_5H_4Bu)_3$ (72 cm^{-1}).

Über die numerischen Werte der nephelauxetischen ($F^2(\text{Komplex})/F^2(\text{FI})$) und relativistischen nephelauxetischen ($\zeta_{4f}(\text{Komplex})/\zeta_{4f}(\text{FI})$) Parameter können keine quantitativen Aussagen getroffen werden, da F^2 und ζ_{4f} des freien Er^{3+} -Ions nicht bekannt sind. Die Einreihung des $(btmsm)^-$ -Liganden in verkürzte empirische nephelauxetische und relativistische nephelauxetische Reihen ergibt sich aus Tabelle 4.

Im nichtrelativistischen MO-Schema kommt es beim Übergang von **1** zu **2** zu einer Überkreuzung der Orbitale $f_{x(x^2-3y^2)}$ und $f_{y(3x^2-y^2)}$ (vgl. Abb. 7a). Dies wird dadurch hervorgerufen, daß der KF-Parameter B_6^6 bei **1** negativ und bei **2** sowie $Er(OAr)_3$ positiv ist (s. Tabelle 4). Interessanterweise haben wir auch bei $Nd(btmsm)_3$ einen positiven KF-Parameter B_6^6 gefunden [25].

Entsprechende berechnete MO-Schemata für $Ln(btmsm)_3$ -Komplexe liegen derzeit noch nicht vor. Ergebnisse von quantenchemischen Modellrechnungen im Rahmen der 'complete active space' (CAS-SCF)-Nä-

Tabelle 3

Vergleich der Parametersätze von $Er(btmsm)_3$ und $Er(btmsa)_3$. Alle Werte in cm^{-1}

Parameter	$Er(btmsm)_3$	$Er(btmsa)_3$ ^a
F^2	94520	94772
F^4	67001	67699
F^6	50852	51052
ζ_{4f}	2357	2348
α	(15.9) ^b	(15.9) ^b
β	(-632)	(-632)
γ	(2017)	(2017)
T^2	(300)	(300)
T^3	(48)	(48)
T^4	(18)	(18)
T^6	(-342)	(-342)
T^7	(214)	(214)
T^8	(449)	(449)
M^0	(4.5)	(4.5)
M^2	(2.5)	(2.5)
M^4	(1.7)	(1.7)
P^2	(667)	(667)
P^4	(500)	(500)
P^6	(333.5)	(333.5)
B_0^2	-1628	-1983
B_0^4	+84	+489
B_0^6	-182	-141
B_3^4	-658	-1021
B_3^6	-192	-109
B_6^6	-495	+195

^a Ref. [17] entnommen.

^b Eingeklammerte Werte wurden von $LaCl_3:Er^{3+}$ [16] übernommen.

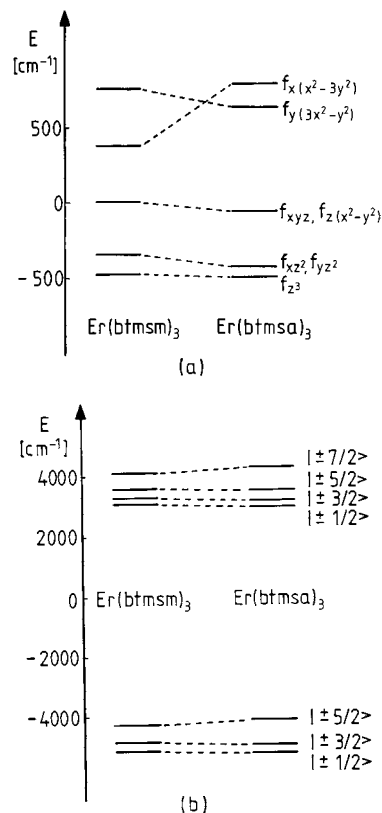


Abb. 7. Vergleich der experimentorientierten MO-Schemata von $Er(btmsm)_3$ und $Er(btmsa)_3$: (a) nichtrelativistisch; (b) relativistisch.

herung wurden zwar für die Modellverbindungen $An(CH_3)_3$ und $An(NH_2)_3$ ($An = U, Np, Pu$) mitgeteilt [26,27], jedoch stand hier mehr die Verifikation der pyramidalen Molekülstruktur der $An(btmsm)_3$ -Komplexe sowie deren Elektronenkonfigurationen im Vordergrund. Eine INDO-Studie über $Ln(btmsa)_3$ ($Ln = Eu, Yb$) führte zu unrealistischen Totalaufspaltungen der f-Orbitale; außerdem entspricht deren beobachtete Sequenz nicht der berechneten [28].

6. Schlussfolgerungen

Aufgrund der ähnlichen magnetischen Zirkulardichroismus-Spektren von $Pr(btmsm)_3$ und $Pr(btmsa)_3$ [10] sowie der hier gefundenen ähnlichen MO-Schemata von $Er(btmsm)_3$ und $Er(btmsa)_3$ sollten die bereits ermittelten Sequenzen der (nicht zugeordneten) KF-Zustände gepulverter oder gelöster $Ln(btmsm)_3$ -Komplexe [29] auf der Grundlage der bekannten KF-Parameter der entsprechenden $Ln(btmsa)_3$ -Komplexe interpretierbar und simulierbar sein.

Anerkennung

H.-D.A. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Sachbeihilfen.

Tabelle 4

KF-Parameter und KF-Stärken sowie F^2 - und ζ_{4f} -Werte ausgewählter trigonal-pyramidaler und trigonal-ebener Molekülkomplexe des Er^{III} sowie von $\text{LaCl}_3:\text{Er}^{3+}$ (in cm^{-1})

Verbindung	B_0^2	B_0^4	B_0^6	B_3^4	B_3^6	B_6^6	$N_e/\sqrt{4\pi}$	F^2	ζ_{4f}	Lit.
$\text{Er}(\text{btmsm})_3$	–1628	84	–182	–658	–192	–495	820	94 520	2357	
$\text{Er}(\text{btmsa})_3$	–1983	489	–141	–1021	–109	195	1027	94 772	2348	[17]
$\text{Er}(\text{OAr})_3$ ^{a,b}	–2095	735	–49	45	–581	118	996	95 053	2347	[22]
$\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3$ ^b	–1998	416	525			–1482	1085	90 763	2354	[23]
$\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{THF}$ ^b	–925	501	633	398	767	–1489	837	93 737	2318	[24]
$\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ^b	–796	555	722	–89	607	–1545	792	94 033	2331	[24]
$\text{LaCl}_3:\text{Er}^{3+}$	216	–271	–411			272	205	98 203	2379	[16]

^a $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3$ ¹ Bu_2 -2,6.

^b Vorläufige Parametersätze.

Literatur

- [1] H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopulos, S. Maiwald, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* 584 (1999) 310.
- [2] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Alloys Comp.* 250 (1997) 387.
- [3] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, F.T. Edelmann, *Mol. Phys.* 88 (1996) 1439.
- [4] S. Jank, Dissertation, Hamburg, 1998.
- [5] S.A. Cotton, *Coord. Chem. Rev.* 160 (1997) 93.
- [6] A.L. Wayda, W.J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7119.
- [7] M.T. Hutchings, *Solid State Phys.* 16 (1964) 227.
- [8] D. Garcia, M. Faucher, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Hrsg.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Band 21, Kapitel 144, Elsevier Science, BV, 1995, S. 263, und dort angegebene Literaturzitate.
- [9] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Hrsg.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Band 22, Kapitel 155, Elsevier Science BV, 1995, S. 121, und dort angegebene Literaturzitate.
- [10] C. Guttenberger, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* 545–546 (1997) 601.
- [11] C. Hagen, H.-D. Amberger, *Z. Naturforsch. Teil B* 48 (1993) 1365.
- [12] B. Hitchcock, F.M. Lappert, R.G. Smith, R.A. Bartlett, P.P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 1007.
- [13] R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* 179 (1996) 33, und dort angegebene Literaturzitate.
- [14] W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak, J.B. Mann, in: S.P. Sinha (Hrsg.), *Systematics and Properties of the Lanthanides*, NATO ASI Series 109, Reidel, Dordrecht, 1983, S. 389.
- [15] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York, 1965, S. 164.
- [16] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* , ANL Report, 1977, unveröffentlicht.
- [17] S. Jank, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta Part A* 54 (1998) 1645.
- [18] N.M. Edelstein, in: T.J. Marks, R.D. Fischer (Hrsg.), *Organometallics of the f Elements*, D. Reidel, Dordrecht, 1979, S. 58.
- [19] S. Jank, H.-D. Amberger, *Acta Phys. Polon.* 90 (1996) 21.
- [20] H.-D. Amberger, H. Reddmann, B. Unrecht, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 566 (1998) 125.
- [21] F. Auzel, O.L. Malta, *J. Phys (Paris)* 44 (1983) 201.
- [22] C. Guttenberger, H. Reddmann, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [23] S. Jank, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [24] H. Reddmann, H. Schulze, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [25] H. Reddmann, C. Guttenberger, H.-D. Amberger, in Vorbereitung.
- [26] J.V. Ortiz, P.J. Hays, R.L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1993) 2736.
- [27] P.J. Hays, R.L. Martin, *J. Alloys Comp.* 213–214 (1994) 196.
- [28] J. Ren, G. Xu, *Scientia Sinica (Series B)* 30 (1987) 337.
- [29] C. Guttenberger, B. Unrecht, H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.