

## **Komplexe einiger Seltenerd(III)-Ionen mit der SCHIFFSchen Base N,N'-Bis-(pyridin-2-yl) äthylendiimin und deren Fluoreszenzverhalten<sup>1)</sup>**

VON EHRENFRIED BUTTER, BERND LORENZ und EBERHARD HOYER

Mit 6 Abbildungen

*Herrn Professor Dr. Leopold Wolf zum 70. Geburtstag  
am 23. November 1966 gewidmet*

### **Inhaltsübersicht**

Es wurden die 1:1-Chelate von N,N'-Bis-(pyridin-2-yl)äthylendiimin (PAen) mit Sm(III), Eu(III) und Tb(III) als Nitrate dargestellt. Aus den IR-Spektren folgt, daß sowohl der Pyridin- als auch der Azomethinstickstoff und die Nitratgruppen im festen Zustand koordinieren. Diese Aussagen werden durch die Aufnahme der Fluoreszenzspektren an den festen Chelaten und Vergleich mit den ebenfalls untersuchten 1:2-Phenanthrolin-(Phen) bzw.  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl(Dip) Komplexen sowie durch die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz erhärtet.

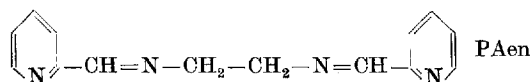
Seltene Erdionen (SE) der Oxidationszahl +3 bevorzugen Sauerstoffkoordination zeigen also A-Metalcharakter. Deshalb galt die Präparation von SE-Koordinationsverbindungen mit stickstoffhaltigen Liganden als wenig aussichtsreich. In den meisten Fällen erfolgt SE-Hydroxidausfall, wenn man Lösungen dieser Liganden mit SE-Ionen zur Reaktion bringt, bedingt durch die Basizität der in den Liganden enthaltenen Stickstoffatome. Die Darstellung von derartigen Koordinationsverbindungen erscheint nur dann erfolgversprechend, wenn die Basizität der Stickstoffatome in den Liganden so weit abgeschwächt ist, daß Liganden und Metallionen in größeren Konzentrationen nebeneinander in der Lösung vorhanden sein können, ohne daß Metallhydroxid ausfällt. Als geeignete Komplexbildner mit den geforderten schwach basischen Eigenschaften haben sich Phenanthrolin und  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl erwiesen. So berichteten KONONENKO und POLUEKTOV<sup>2)</sup> über Chelate

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung der Reihe „Untersuchungen an koordinierten SCHIFFSchen Basen des Äthylendiamins“. VI. Mitteilung: E. HOYER, Z. Chem. **5**, 231 (1965).

<sup>2)</sup> L. I. KONONENKO u. S. POLUEKTOV, J. anorg. Chem. (UdSSR) **7**, 965 (1962); J. analyt. Chem. (UdSSR) **15**, 1468 (1963).

von Nd und Er mit Phenanthrolin der Zusammensetzung  $[\text{Me}(\text{phen})_2]^{3+}$ . HART u. LAMING<sup>3)</sup> isolierten feste Komplexe von SE des Types  $[\text{Me}(\text{phen})_2]^{3+}$ . SINHA und Mitarbeiter<sup>4)</sup> stellten analoge  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Komplexe der SE als Chloride und Nitrate dar.

Auch SCHIFFSche Basen sollten sich als geeignete Liganden erweisen, da sie nur schwache basische Eigenschaften besitzen. Im Rahmen von Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten der difunktionellen SCHIFFSchen Base aus Pyridin-2-aldehyd und Äthylendiamin (PAen) haben wir auch ihr Verhalten gegenüber SE getestet. In dieser Mitteilung berichten wir über die Darstellung, IR-Spektren und Fluoreszenzeigenschaften dieser SE-Chelate.



### Ergebnisse

Die N,N'-Bis-(pyridin-2-al)-äthylendiimin-SE-Chelate wurden in fester Form aus absolutem Methanol bzw. Äthanol gewonnen. Die Analysenwerte zeigen, daß es sich um Chelate mit dem Verhältnis Diimin:Metall = 1:1 handelt. Die Chelate sind sehr schwer löslich in Methanol und Äthanol. Durch Wasser werden sie sofort hydrolytisch zersetzt, was mit der starken Feldwirkung dreiwertiger Metallionen im Einklang steht.

Die IR-Spektren zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den von SINHA untersuchten Dipyridylchelaten. Vergleicht man das Spektrum des freien Azomethins mit den Spektren der SE-Chelate, so wird offensichtlich, daß die Koordination einige bemerkenswerte Veränderungen in der IR-Absorption verursacht. Es treten an den Sm- und Tb-Chelaten zwei starke Banden bei  $1315\text{ cm}^{-1}$  und  $1490\text{ cm}^{-1}$  (am Eu-Chelat bei  $1310$  und  $1492$ ) auf, die bei der SCHIFFSchen Base nicht vorhanden sind. Im Gebiet um  $800\text{ cm}^{-1}$  findet man ebenfalls zwei neue Banden bei  $797\text{ cm}^{-1}$  und  $820\text{ cm}^{-1}$ .

### Diskussion der IR-Spektren

Die beim Chelatbildner bei  $975\text{ cm}^{-1}$  und  $985\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Banden sind sogenannte Pyridinatemschwingungen, die bei der Chelatbildung nach größeren Wellenzahlen verschoben werden, und zwar um rund  $40\text{ cm}^{-1}$  (Sm  $1013, 1021\text{ cm}^{-1}$ ; Eu  $1012, 1021\text{ cm}^{-1}$ ; Tb  $1015, 1021\text{ cm}^{-1}$ ). Ursache der Verschiebung sind die zwischen Metall- und Pyridin-N-Atomen gebildeten kovalenten Bindungen. Die bei allen Chelaten auftretende Bande bei

<sup>3)</sup> F. A. HART u. F. P. LAMING, Proc. Chem. Soc. **107** (1963); J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1605 (1965).

<sup>4)</sup> S. P. SINHA, Spectrochim. Acta **20**, 879 (1964).

1520  $\text{cm}^{-1}$  ist auf eine koordinierende Nitratgruppierung zurückzuführen. Die C=N-Arylschwingungen im Chelatbildner bei 1588 und 1570  $\text{cm}^{-1}$  werden durch Chelatbildung nach größeren Wellenzahlen verschoben (Tb 1601, Sm 1601, Eu 1601). Die Verschiebung der Azomethinbande (1651  $\text{cm}^{-1}$  im Chelatbildner) ist gering (bei Tb auf 1658, Sm auf 1656, Eu auf 1655). Die Verschiebungen zeigen, daß sowohl der Pyridin- als auch der Azomethinstickstoff an der Koordination beteiligt sind.

### Fluoreszenzuntersuchungen

Seit WEISSMANN<sup>5)</sup> die intramolekulare Energieübertragung vom absorbierenden organischen Liganden zum emittierenden Ion der Seltenen Erden an Europiumkomplexen entdeckt hatte, wurden zahlreiche Verbindungen, vor allem die Seltenerdchelate der  $\beta$ -Diketone<sup>6)</sup> auf dieses Verhalten untersucht. Das Absorptionsspektrum ist im kurzwelligen Bereich vollständig durch die Liganden bestimmt, hingegen hängt das Fluoreszenzspektrum bei Anregung im Bereich der Ligandenabsorption in charakteristischer Weise vom Zentralion ab. Die verschiedenen Liganden beeinflussen sowohl die Quantenausbeute der Fluoreszenz als auch die Linienstruktur des Fluoreszenzspektrums. Die Lage der Linien wird im allgemeinen nur wenig verändert.

In letzter Zeit haben sich stickstoffhaltige Quasiaromaten (o-Phenylanthrolin,  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl, Terpyridyl) als wirkungsvolle Energieüberträger erwiesen<sup>2,7)</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird die SCHIFFSche Base PAen in diese Untersuchungen einbezogen und darüber hinaus durch Vergleich der Fluoreszenzeigenschaften der SE-Chelate dieser Verbindung mit  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2][(\text{NO}_3)_3]$  und  $[\text{Eu}(\text{Dip})_2](\text{NO}_3)_3$  das Ergebnis der IR-Messungen unterstützt.

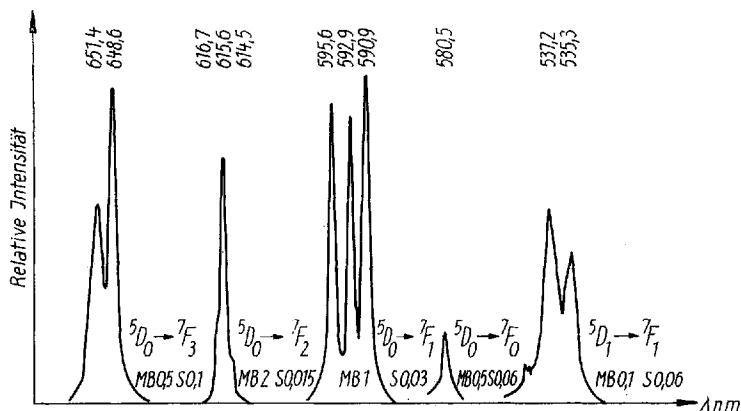


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum von  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2]$  bei 83 °K  
s = Spaltbreite in mm, MB = Meßbereich

<sup>5)</sup> S. I. WEISSMANN, J. chem. Physics **10**, 214 (1962).

<sup>6)</sup> G. A. CROSBY, R. E. WHAN u. R. M. ALIRE, J. chem. Physics **34**, 743 (1961); R. E. WHAN u. G. A. CROSBY, J. Mol. Spectr. **5**, 315 (1962); I. J. FREEMAN u. G. A. CROSBY, J. Physic. Chem. **67**, 2717 (1963).

<sup>7)</sup> S. B. SINHA, C. K. JORGENSEN u. R. PAPALARDO, Z. Naturforschg. **19 a**, 434 (1964). S. B. SINHA, Z. Naturforschg. **20 a**, 835 (1965).

Zunächst wurden die Fluoreszenzspektren der festen Komplexe von PAen, Phen, Dip mit Eu(III) und die von Sm und Tb mit PAen bei 83 °K aufgenommen (Abb. 1–5). Die drei Eu-Chelate (Abb. 1, 2, 3) zeigen das typische Fluoreszenzspektrum des dreiwertigen Euro-

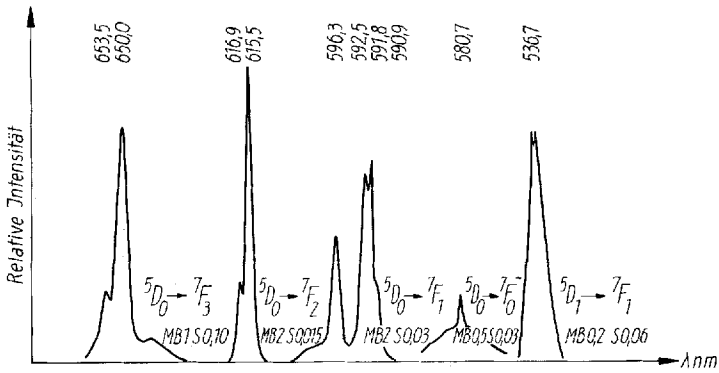


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum von  $[\text{Eu}(\text{Dip})_2]$  bei 83 °K  
 s = Spaltbreite in mm, MB = Meßbereich

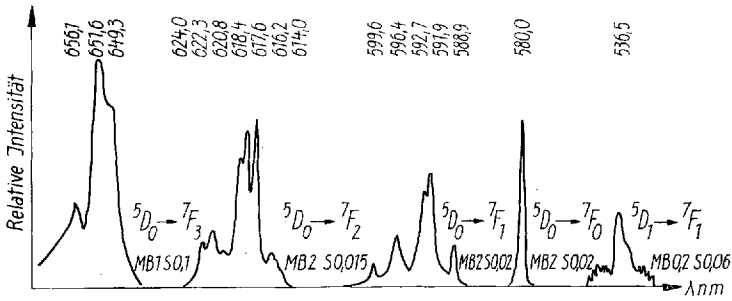


Abb. 3. Fluoreszenzspektrum von  $[\text{Eu}(\text{PAen})]$  bei 83 °K  
 s = Spaltbreite in mm, MB = Meßbereich

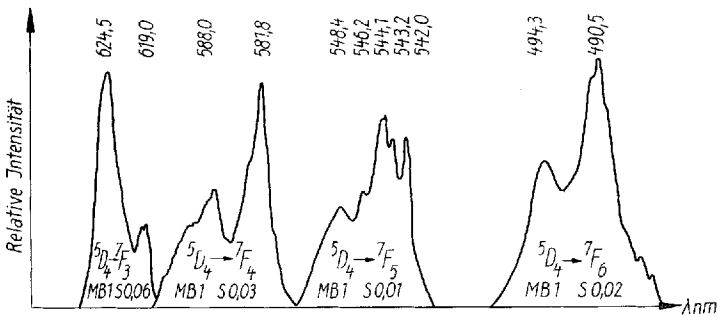


Abb. 4. Fluoreszenzspektrum von  $[\text{Tb}(\text{PAen})]$  bei 83 °K  
 s = Spaltbreite in mm, MB = Meßbereich

piums zwischen 530–650 nm; gekennzeichnet durch die Übergänge zwischen den Resonanz-Niveau  $^5D_0$  und  $^5D_1$  nach den im Molekülkomplex aufgespaltenen F-Termen. Die Symmetrie und Stärke des elektrischen Feldes der Liganden äußert sich bei den Seltenen Erden wegen der Abschirmung der f-Elektronen nur in einer Feinstruktur der betreffenden Übergänge, die beim Eu(III) am besten zu beobachten ist<sup>8,9</sup>). Obwohl Phen und Dip sehr ähnliche

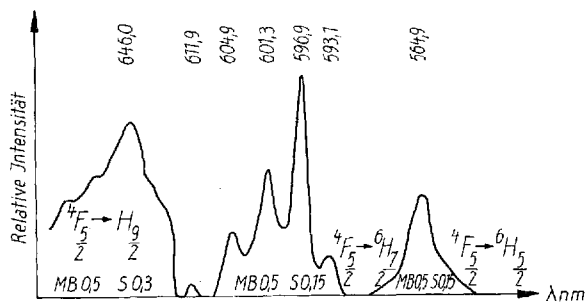


Abb. 5. Fluoreszenzspektrum von  $[\text{Sm}(\text{PAen})]$  bei 83 °K  
s = Spaltbreite in mm, MB = Meßbereich

Schulter bei  $[\text{Eu}(\text{Dip})_2]$  (590,9 nm), die vermutlich dem Übergang  $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$  zugeschrieben werden kann), aber die Aufspaltung zwischen der intensivsten Linie dieses Übergangs und der benachbarten Linie beträgt bei  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2]$  20 Å und bei  $[\text{Eu}(\text{Dip})_2]$  nur 7 Å. Weiterhin treten drei Linien bei  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2]$  und nur eine Linie bei  $[\text{Eu}(\text{Dip})_2]$  im Übergang  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$  auf. Diese Unterschiede beruhen wahrscheinlich auf geringen Abweichungen in

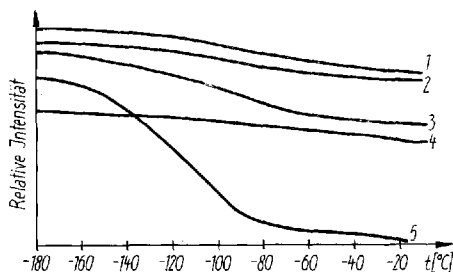


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der intensivsten Linien der untersuchten Chelate  
1.  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2]$  615,6 nm, 2.  $[\text{Eu}(\text{Dip})_2]$  615,5 nm, 3.  $[\text{Eu}(\text{PAen})]$  616,2 nm, 4.  $[\text{Sm}(\text{PAen})]$  596,9 nm, 5.  $[\text{Tb}(\text{PAen})]$  544,1 nm

der Symmetrie der betrachteten Komplexe. Noch größer sind die Unterschiede zwischen den Fluoreszenzspektren der Eu-Phen- bzw. Dip-Chelate einerseits und dem Eu-PAen-Chelat andererseits. Dadurch, daß vier Ligandenatome in einer Chelatmolekel vorliegen, erniedrigt sich die Symmetrie dieser Verbindung, was sich in einem größeren Linienreichtum bemerkbar macht. So treten im Bereich des Übergangs  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  drei Linien, im Übergang  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  sieben Linien und im Bereich  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  fünf Linien auf. Da der Term  $^7F_1$  nur maximal dreifach und der Term  $^7F_2$  nur maximal fünffach aufspalten kann, ist die höhere Linienzahl entweder durch das Vorliegen von Komplexgemischen oder durch Übergänge aus dem  $^5D_1$ -Niveau nach den F-Termen zu erklären. Wenn die erste Annahme zutreffen würde, dann müßte die hier sehr intensive Linie bei 588 nm aufspalten. Da dies nicht der Fall ist, kann man die Linien 588,9; 599,6; dem Übergang  $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$  und die Linien um 620 nm dem Übergang  $^5D_1 \rightarrow ^7F_4$  zuordnen.

<sup>8</sup>) C. BRECHER, H. SAMRISON u. A. LEMPECKI, J. chem. Physics **42**, 1081 (1965).

<sup>9</sup>) N. J. ROSE u. E. ABRAMSON, J. Chem. Physics **42**, 1849 (1965).

Dafür spricht auch die stärkere Temperaturabhängigkeit dieser Linien. Die Intensität der intensivsten Linie des Eu-PAen ist etwa um ein Drittel schwächer als die der zum Vergleich herangezogenen Europiumchelate.

Die Fluoreszenzspektren der Sm- und Tb-PAen-Chelate zeigen neben der typischen Bandenstruktur, daß auch hier eine wirkungsvolle Energieübertragung bei 83 °K stattfindet. Die Intensität der Sm-Strahlung ist wesentlich schwächer als die der Eu- und Tb-Komplexe.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen [Eu-(PAen)] und [Tb-(PAen)] besteht in der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität (Abb. 6). [Tb-(PAen)] zeigt bei Zimmertemperatur nur eine schwache Molekülfluoreszenz und Phosphoreszenz. Erst bei tiefen Temperaturen tritt die charakteristische Linienemission des Terbiums auf. Im Gegensatz dazu wird die Fluoreszenz von [Tb-(Dip)<sub>2</sub>] wie bei den Eu-Komplexen wenig durch Temperaturänderung beeinflusst<sup>7)</sup>.

S. P. SINHA<sup>7)</sup> schließt aus dem temperaturunabhängigen Verhalten, daß strahlungslose Desaktivierung durch Schwingungseffekte bei den Chelaten von Dipyridyl und Terpyridyl keinen Einfluß haben und daß deshalb die Quantenausbeute durch einen für Komplexe mit heterocyclischen Liganden charakteristischen „bottleneck“-Effekt bestimmt würde. Abgesehen davon, daß es Eu- und Tb-Chelate nach METHLEY<sup>10)</sup> und eigenen noch nicht veröffentlichten Untersuchungen gibt, die keine heterocyclischen Liganden enthalten, aber ebenfalls nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen, zeigt das hier untersuchte [Tb-(PAen)], welches heterocyclische Liganden enthält, eine starke Temperaturabhängigkeit (Abb. 6).

Das Verhalten der Substanzen läßt sich nun verstehen, wenn man von der CROSBYSCHEN Theorie<sup>6)</sup> ausgeht, wonach die temperaturabhängige strahlungslose Desaktivierung durch Schwingungseffekte bewirkt wird. Dabei spielt die Differenz zwischen dem Resonanzniveau des Ions und dem Triplettzustand des Chelatmoleküls die entscheidende Rolle.

In [Eu-(Dip)<sub>2</sub>] beträgt die Differenz zwischen den <sup>3</sup>D<sub>1</sub>-Niveau (19020 cm<sup>-1</sup>) und dem Triplettzustand des Komplexes (20800 cm<sup>-1</sup>)<sup>7)</sup> etwa 1800 cm<sup>-1</sup> und im entsprechenden Tb-Chelat etwa 400 cm<sup>-1</sup>. Nach METHLEY<sup>10)</sup> scheint die Differenz groß genug, um Schwingungseffekte auszuschließen. Da [Tb-(PAen)] eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigt wie das Tb-tris-Dibenzoylmethan<sup>10)</sup> nehmen wir an, daß der Triplettzustand in der von uns untersuchten Verbindung nur etwa 100 cm<sup>-1</sup> über dem Resonanzniveau liegt. Genauere Untersuchungen sind noch im Gange.

## Experimenteller Teil

### N,N'-Bis-(pyridin-2-yl)-äthylendiimin (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>)

Die SCHIFFSCHE Base wurde nach der von BUSCH und BAILAR<sup>11)</sup> angegebenen Vorschrift dargestellt. Fp. 67 °C.

Die zu Vergleichszwecken synthetisierten 1:2-Chelate von Europium mit Dipyridyl und Phenanthrolin als Nitrate wurden ähnlich präpariert wie von SINHA beschrieben<sup>4)</sup>:

Wir setzten Lösungen der wasserhaltigen SE-Nitrate ein, die durch Zugabe von Benzol und anschließende azeotrope Destillation des ternären Gemisches wasserfrei gemacht wurden.

### Darstellung der Diimin-Komplexe als Nitrate

1 Millimol des entsprechenden SE-Oxids wird in halbkonz. Salpetersäure gelöst (bei Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> unter Zusatz einiger Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne

<sup>10)</sup> M. METHLEY, J. Elektrochem. Soc. **111**, 1253 (1964).

<sup>11)</sup> D. H. BUSCH u. J. C. BAILAR, J. Amer. chem. Soc. **15**, 1137 (1956).

eingedampft und das verbliebene wasserhaltige Nitrat in 25 ml absolutem Alkohol gelöst. Zur Lösung gibt man nun 5 ml absolutes Benzol und destilliert das ternäre Gemisch aus Wasser, Benzol und Äthanol ab. Auf diese Weise wird das Wasser entfernt, und der auf 5 ml eingeeengte Rückstand wird langsam unter Rühren in eine methanolische Lösung der SCHIFFSchen Base (1 Millimol in 40 ml Methanol) getropft. Es fallen augenblicklich farblose Kristalle aus, die abgesaugt und mit Methanol gewaschen werden. Man trocknet den feinkristallinen Niederschlag im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$ . Die Metallwerte wurden durch Verglühen der Komplexe zu den entsprechenden Oxiden ermittelt. Die Nitratbestimmung erfolgte gravimetrisch mit „Nitron“.

	$[\text{Sm}(\text{PAen})](\text{NO}_3)_3$	$[\text{Eu}(\text{PAen})](\text{NO}_3)_3$	$[\text{TB}(\text{PAen})](\text{NO}_3)_3$
Metall: ber.:	26,2	26,4	27,3
gef.:	26,0	26,1	26,9
Nitrat: ber.:	32,4	32,3	31,9
gef.:	32,5	31,8	31,6

### Fluoreszenzspektren

Die Aufnahme des Fluoreszenzspektren erfolgte mit dem registrierenden Einstrahlphotometer UV VIS vom VEB Carl Zeiss Jena. Die Empfindlichkeit des Gerätes wurde durch den Einbau eines Schmalbandverstärkers erhöht. Das spektrale Auflösungsvermögen betrug  $5 \text{ \AA}$  pro Millimeter Spaltbreite. Die Anregung erfolgte mit einer Quecksilberdampf-Höchstdrucklampe HBO 200 über ein Schottfilter UG 11. Die meiste Energie wurde durch die 365er Linie geliefert. Die Substanz war in einer Kupferküvette mit Quarzfenster untergebracht, die mit einem Kühlfinger verbunden war. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1966.