

## Komplexe von Lanthanidnitraten mit 2-Methylpyridin-1-oxid

Von

L. Ramakrishnan und S. Soundararajan

Department of Inorganic and Physical Chemistry,  
Indian Institute of Science, Bangalore, Indien

(Eingegangen am 16. Oktober 1975)

### *Complexes of Lanthanide Nitrates with 2-Methylpyridine-1-oxide*

Complexes of lanthanide nitrates with 2-methylpyridine-1-oxide of the formula  $Ln(2-MePyO)_3(NO_3)_3$  where  $Ln = Nd, Sm, Tb, Dy$  and  $Yb$  and  $La(2-MePyO)_3(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$  have been prepared and characterized by chemical analyses, IR spectral, conductance and *DTA* data. IR spectral data have been interpreted in terms of the coordination of the ligand to the metal through the oxygen of the N—O group. Conductance and IR spectral data show that all the nitrate groups are bidentate and that two of the nitrate groups are bound to the metal in a different manner than the other.

### Einleitung

Es ist bekannt, daß Lanthanide in ihren Komplexen hohe Koordinationszahlen aufweisen. Während die Lanthanidperchlorate Komplexe mit einer hohen Anzahl von Liganden (6 bis 8) bilden, bilden die Lanthanidnitrate Komplexe mit geringerer Anzahl von Liganden, infolge der Koordinationsfähigkeit der Nitratgruppe. Über Komplexe von Lanthanidnitraten mit Pyridin-1-oxid (*PyO*) der Formel  $Ln(PyO)_4(NO_3)_3$  wurde in der Literatur berichtet<sup>1</sup>. Uns schien es von Interesse zu sein, die entsprechenden Komplexe mit 2-substituiertem Pyridin-1-oxid herzustellen, da wir wegen des sterischen Effektes der Liganden andere stöchiometrische Verhältnisse der Komplex-Species erwarten durften. Auch könnte die Substitution in 2-Stellung eine Wirkung auf die Koordinationsfähigkeit des Nitrations ausüben. Daher wurden Koordinationsverbindungen von Lanthanidnitraten mit 2-Methylpyridin-1-oxid (*2-MePyO*) untersucht und in der vorliegenden Mitteilung werden die Herstellung und Charakterisierung von sechs neuen Komplexen von Lanthanidnitraten mit *2-MePyO* beschrieben.

## Experimenteller Teil

### Materialien

Hydratisierte Lanthanidnitratre wurden hergestellt, indem man das entsprechende Lanthanidoxid (von 99,9% Reinheit, erhalten von der American Potash and Chemicals Corporation, U.S.A.) in der eben erforderlichen Menge  $\text{HNO}_3$  löste und die Lösung auf dem Wasserbad eindampfte.

2-*MePyO* wurde nach *Boekelheide* und *Linn*<sup>2</sup> aus 2-Methylpyridin und Peressigsäure hergestellt und durch Destillation (123 °C/15 Torr) gereinigt.

Nitrobenzol und Dimethylformamid (*DMF*) wurden nach üblichen Verfahren<sup>3</sup> gereinigt.

### Herstellung und Analyse der Komplexe

0,5 g des hydratisierten Lanthanidnitrats wurden in 10 ml Wasser gelöst und 0,8 g 2-*MePyO* hinzugefügt. Die Lösung wurde gut gerührt und auf dem Wasserbad getrocknet. Zunächst wurde ein polymerartiges Material erhalten, das auf dem Wasserbad in etwa zehn Tagen in feine Kristalle überging, die gut gepulvert, mehrmals mit trockenem Benzol gewaschen durch einen Sintertiegel filtriert, 2mal mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und in einem Vakuumexsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet wurden. Der Metallgehalt der Komplexe wurde durch *EDTA*-Titration mittels Xylenolorange bestimmt, das Nitration als Nitronnitrat<sup>4</sup>. Der 2-*MePyO*-Gehalt wurde spektrophotometrisch bei 254 nm, unter Anwendung des Kalibrierungskurvenverfahrens<sup>5</sup>, bestimmt. Die Analysenergebnisse führten zu den unten angegebenen Formeln der Komplexe.

### Physikalische Verfahren

Die IR-Spektren des unverdünnten Liganden und der Komplexe in Nujol-Mull und in KBr-Pellets wurden auf einem UR-10-Spektrophotometer der Fa. Carl Zeiss aufgenommen. Einige wichtige IR-Banden und deren Zuordnungen werden in Tab. 2 aufgeführt.

Die molare Leitfähigkeit der Komplexe wurde in Nitrobenzol und in *DMF* unter Verwendung einer Leitfähigkeitsbrücke von Siemens mit einer, vorher gegen Standard-KCl-Lösungen geeichten Immersionszelle (Typ LTA) bestimmt. Die verwendeten Lösungen waren 0,001*M*.

Tabelle 1

Nr.	Komplex	Molare Leitfähigkeit, $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$	
		Nitrobenzol	<i>DMF</i>
1	$\text{La}(2\text{-MePyO})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	4,32	124,3
2	$\text{Nd}(2\text{-MePyO})_3(\text{NO}_3)_3$	3,30	128,0
3	$\text{Sm}(2\text{-MePyO})_3(\text{NO}_3)_3$	1,89	116,9
4	$\text{Tb}(2\text{-MePyO})_3(\text{NO}_3)_3$	2,19	118,5
5	$\text{Dy}(2\text{-MePyO})_3(\text{NO}_3)_3$	2,87	107,4
6	$\text{Yb}(2\text{-MePyO})_3(\text{NO}_3)_3$	3,13	126,7

Tabelle 2. Einige wichtige IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) und deren Zuordnung \*

Ligand	La	Nd	Sm	Tb	Dy	Yb	Zuordnung
	1772 vw	1771 vw	1775 vw	1771 vw	1780 vw	1770 vw	$\nu_2(\text{A}_1) + \nu_5(\text{A}_1)$ Nitrat
	1740 vw	1741 vw	1740 vw	1731 vw	1740 vw	1730 vw	$\nu_2(\text{A}_1) + \nu_6(\text{B}_2)$ Nitrat
1500 vs	1505 s	1502 vs, b	1500 vs, b	1498 vs, b	1500 vs, b	1500 vs, b	Ring stretching
1467 vs	1470 vs, b	1470 vs, b	1470 vs, b	1462 vs, b	1470 vs, b	1462 vs, b	$\nu_1(\text{A}_1)$ Nitrat + Ligand
	1315 vs, b	1298 vs	1298 s	1290 s	1300 vs	1290 vs	$\nu_4(\text{B}_2)$ Nitrat
1255 vs	1230 s	1228 s	1228 s	1228 vs	1234 vs	1229 vs	N—O stretching
	1041 s	1032 s	1035 s	1034 s	1037 s	1034 s	$\nu_2(\text{A}_1)$ Nitrat
855 vs	860 s	868 } s, d	865 } s, d	864 } s, d	865 } s, d	865 } s, d	N—O bending
	823 m	856 } s, d	858 } s, d	860 } s, d	860 } s, d	860 } s, d	$\nu_3(\text{B}_1)$ Nitrat
			820 m	820 m	821 m	820 m	
				793 m	794 m	796 m	
				784 s	785 s	784 s	
775 vs	775 vs	779 vs	779 vs	777 s	780 vs	777 s	C—H out-of-plane
	739 m	739 m	739 m	749 m	749 m	752 m	$\nu_5(\text{A}_1)$ Nitrat
703 m	700 m	702 m	700 m	698 m	702 m	700 m	$\nu_6(\text{B}_2)$ Nitrat + Ligand

\* Der org. Ligand wurde unverdünnt untersucht, die Komplexe wurden in KBr gemessen.

An einigen Komplexen wurden thermische Differentialanalysen in einem von Hand aus betriebenen *DTA*-Instrument unter Verwendung eines Chromel—Alumel-Thermoelementes durchgeführt. Hierbei wurde die Erhitzungsgeschwindigkeit auf  $5 \pm 1$  °C/min eingestellt. Die Probe bestand aus einem Gemisch des Komplexes mit frisch geglühtem Aluminiumoxid im Gewichtsverhältnis 1 : 2.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe sind in Nitrobenzol, *DMF* und Acetonitril löslich, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CCl}_4$ . Die stöchiometrischen Verhältnisse dieser Komplexe sind verschieden von den für die entsprechenden *PyO*-Komplexe angegebenen<sup>1</sup>. Dies könnte auf sterische Effekte des Methylsubstituenten in 2-Stellung zurückzuführen sein. Jedoch wurde für die hier beschriebenen Komplexe ein anderes präparatives Verfahren angewendet als das für die Herstellung der Lanthanidnitrat-Komplexe von *PyO* beschriebene. Da das Syntheseverfahren auch die Koordinationszahl der Komplex-Species beeinflussen kann, wurden Synthesen einiger Lanthanidnitrat-Komplexe mit *PyO* nach dem Verfahren durchgeführt, welches zur Herstellung der 2-*MePyO*-Komplexe angewendet worden war. Die Analysenergebnisse der so hergestellten *PyO*-Komplexe zeigen, daß die Komplexe nur drei *PyO*-Moleküle enthalten; hieraus geht hervor, welche Rolle dem präparativen Verfahren für die stöchiometrischen Verhältnisse der komplexen Species zukommt. Um dies noch genauer zu studieren, haben wir eine Untersuchung der Komplexe von Lanthanidnitrat mit 2,6-Dimethylpyridin-1-oxid und 2,4,6-Trimethylpyridin-1-oxid unternommen, deren Ergebnisse später publiziert werden sollen.

Die IR-Spektren aller Komplexe sind in großen Zügen ähnlich, mit Ausnahme des Bereiches von 700—900  $\text{cm}^{-1}$ . Die leichteren Lanthanide (La, Nd und Sm) zeigen nur *eine* Bande bei etwa 775  $\text{cm}^{-1}$ , während die schwereren Lanthanide (Tb, Dy und Yb) eine Aufspaltung dieser Bande in *drei* Banden aufweisen.

Die bei 1255  $\text{cm}^{-1}$  auftretende N—O-Valenzschwingung des reinen Liganden ist in den Komplexen (in KBr-Pellets) nach etwa 1230  $\text{cm}^{-1}$  verschoben. Diese Verschiebung zeigt die Komplexbildung des Liganden mit dem Metall über das Sauerstoffatom der N—O-Gruppe an. Die mit dem freien Liganden bei 855  $\text{cm}^{-1}$  auftretende N—O-Deformationsschwingung erleidet bei der Komplexbildung keine wesentliche Verschiebung. Die bei 775  $\text{cm}^{-1}$  mit dem freien Liganden auftretende C—H „out of plane“-Schwingung zeigt bei der Komplexbildung keine wesentliche Verschiebung, jedoch ist bei den Komplexen der schwereren Lanthanide eine Aufspaltung dieser Bande zu beobachten.

Die Art der Nitratgruppe in den Komplexen kann durch die Unter-

suchung der Schwingungen der Nitratgruppe vorhergesagt werden<sup>6-8</sup>. Infolge der Abwesenheit einer starken Bande bei etwa  $1350\text{ cm}^{-1}$  kann kein Nitration in diesen Komplexen vorhanden sein. Zwar wurden keine Raman-Spektren aufgenommen, jedoch kann zwischen einzähnigen, zweizähnigen und Brücken-Nitratgruppen durch die Untersuchung der Kombinationsbanden im Bereiche von  $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  unterschieden werden<sup>8</sup>. Die ionische Nitratgruppe ( $D_{3h}$ -Symmetrie) ergibt infolge der Kombination von  $A_1$ - und  $E_1$ -Moden nur *eine* Bande in diesem Bereich. In der koordinierten Nitratgruppe ( $C_{2v}$ -Symmetrie) wird der  $E_1$ -Modus in  $A_1$ - und  $B_2$ -Moden aufgespalten. Für die koordinierte Nitratgruppe treten zwei Kombinationsbanden,  $A_1 + A_1$  und  $A_1 + B_2$ , im Bereich von  $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  auf. Da die Deformierung des O—N—O-Winkels in der zweizähnigen Nitratgruppe größer ist als in der einzähnigen, weisen die beiden Kombinationsbanden bei der zweizähnigen Nitratgruppe einen größeren Abstand auf als bei der einzähnigen Nitratgruppe<sup>9</sup>.

Der Abstand der Kombinationsbanden ( $A_1 + A_1$  und  $A_1 + B_2$ ) in den hier beschriebenen Komplexen liegt in der Größenordnung von  $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ , demnach in dem Bereich, welcher für eine zweizähnige Nitratgruppe ( $29\text{--}54\text{ cm}^{-1}$ ) angegeben wurde<sup>8, 10</sup>. Wieder wurde beobachtet, daß der Abstand der Kombinationsbanden der schwereren Lanthanide (etwa  $40\text{ cm}^{-1}$ ) größer ist als derjenige der leichteren Lanthanide (etwa  $30\text{ cm}^{-1}$ ). Dies war auch zu erwarten, da die schwereren Lanthanide im Vergleiche zu den leichteren Lanthaniden geringere Größen aufweisen, wodurch in den Komplexen der schwereren Lanthanide eine festere Bindung zwischen dem Metall und dem Nitrat entsteht. Hiedurch kann in den Komplexen der schwereren Lanthanide eine stärkere Deformierung des O—N—O-Winkels, als in den Komplexen der leichteren Lanthanide, erfolgen und zu den beobachteten Unterschieden der Abstände der Kombinationsbanden führen.

Der Lanthan-Komplex zeigt Schwingungsbanden bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$ , die auf die Anwesenheit von Wasser zurückzuführen sind. Das Fehlen einer neuen Absorptionsbande im Bereiche von  $650\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ , welche den Schwingungen von koordiniertem Wasser zuzuordnen wäre, zeigt<sup>11</sup>, daß die Wassermoleküle in dem La-Komplex im Gitter gebunden sind.

Die in Nitrobenzol erhaltenen Leitfähigkeitsdaten stützen die Annahme, daß die Komplexe in diesem Lösungsmittel Nicht-Elektrolyte sind<sup>12</sup>; das ist ein Hinweis dafür, daß hier alle Nitratgruppen kovalent an das Metall-Ion gebunden sind, wodurch die aus den IR-Spektren erhaltenen Ergebnisse gestützt werden. Dagegen führen die Leitfähigkeitsdaten in *DMF* — welches ein besserer Donor als Nitrobenzol ist — zu der Annahme, daß in diesem Lösungsmittel<sup>12</sup> die Komplexe 1 : 2-Elektrolyte sind. Daraus wäre zu schließen, daß zwei der Nitratgruppen

in anderer Weise an das Metallion gebunden sind als die dritte und daß diese zwei Nitratgruppen in Lösung durch *DMF* verdrängt werden.

Ähnliche Tendenzen der Leitfähigkeitsdaten wurden auch bei den Dimethylsulfoxid- und Antipyrinkomplexen von Lanthanidnitraten beobachtet<sup>13, 14</sup>. Röntgenstrahlenanalysen der Kristallstruktur einiger dieser Komplexe zeigten, daß zwei Typen zweizähliger Nitratgruppen in diesen Komplexen anwesend sind<sup>15-18</sup>. Während bei dem einen Typ zweizähliger Nitratgruppen beide *M*—O-Bindungslängen\* gleich sind (Typ I), weist der andere Typ zwei verschiedene *M*—O-Bindungslängen für die beiden Sauerstoffatome derselben Nitratgruppe auf (Typ II). Auf Grund der IR- und der Leitfähigkeitsdaten kann geschlossen werden, daß in den untersuchten Komplexen sowohl Nitratgruppen von Typ I, als auch von Typ II anwesend sind.

Thermische Differentialanalysen wurden an drei Komplexen (Nd, Tb und Dy) durchgeführt. Alle drei Komplexe zeigten ein ähnliches Zersetzungsmuster. Ein endothermer Peak mit dem Zentrum um 150 °C ist auf das Schmelzen der Komplexe zurückzuführen. Ein exothermer Peak mit dem Zentrum um 300 °C folgt der Zersetzung des Komplexes. Die vollständige Zersetzung des kohlenstoffhaltigen Materials wird durch den bei etwa 420 °C auftretenden exothermen Peak angezeigt. Kein anderer Peak wurde bis 650 °C beobachtet. Nach dem Erhitzen des Komplexes auf 600 °C aufgenommene IR-Spektren der Produkte zeigten keine auf die Carbonylgruppe oder den Liganden zurückzuführende Absorption, wodurch gezeigt wurde, daß die Bildung des Oxidgitters schon bei 600 °C begonnen hatte.

Einer der Autoren (*L. R.*) dankt den Leitern des Indian Institute of Science für ein Stipendium.

### Literatur

- <sup>1</sup> *G. A. Pneumaticakis*, Chem. and Ind. [London], **1968**, 770.
- <sup>2</sup> *V. Boekelheide* und *W. J. Linn*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1286 (1954).
- <sup>3</sup> *J. A. Riddick* und *W. B. Bunger*, Techniques of Chemistry, Vol. II, Organic Solvents. New York: Wiley-Interscience. 1970.
- <sup>4</sup> *A. I. Vogel*, A text-book of Quantitative Inorganic Analysis, 3. Aufl., S. 583. London: The English Language Book Society and Longmans. 1962.
- <sup>5</sup> *H. H. Willard*, *L. L. Merrit, Jr.*, und *J. A. Dean*, Instrumental Methods of Analysis, 4. Aufl., S. 89. New Delhi: Affiliated East-West Press Pvt. Ltd. 1965.
- <sup>6</sup> *N. F. Curtis* und *Y. M. Curtis*, Inorg. Chem. **4**, 804 (1965).
- <sup>7</sup> *C. C. Addison*, *N. Logan*, *S. C. Wallwork* und *C. D. Garner*, Quart. Rev. Chem. Soc. **25**, 289 (1971).

\* *M* = Metall.

- <sup>8</sup> A. B. P. Lever, E. Mantovani und B. S. Ramaswamy, *Canad. J. Chem.* **49**, 1957 (1971).
- <sup>9</sup> R. J. Foster und D. G. Hendriker, *Inorg. Chim. Acta* **6**, 371 (1972).
- <sup>10</sup> J. R. Ferraro, C. Cristallini und I. Fox, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 139 (1967).
- <sup>11</sup> K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, S. 167. New York: Wiley-Interscience. 1970.
- <sup>12</sup> W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
- <sup>13</sup> S. K. Ramalingam und S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1763 (1967).
- <sup>14</sup> S. S. Krishnamurthy und S. Soundararajan, *J. Less-common Metals* **13**, 619 (1967).
- <sup>15</sup> K. K. Bhandary und H. Manohar, *Acta Crystallogr.* **29** (B), 1093 (1973).
- <sup>16</sup> K. K. Bhandary, H. Manohar und K. Venkatesan, *Cryst. Structure Commun.* **2**, 99 (1973).
- <sup>17</sup> K. K. Bhandary, H. Manohar und K. Venkatesan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 288.
- <sup>18</sup> K. K. Bhandary, Ph. D. Thesis, Indian Institute of Science, 1973.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. S. Soundararajan*  
*Department of Inorganic*  
*and Physical Chemistry*  
*Indian Institute of Science*  
*560012 Bangalore*  
*Indien*