

Magnetische Untersuchungen an Komplexen von La(III), Pr(III) und Nd(III) mit Schiff'schen Basen

Von

Shiv K. Agarwal und Jagdish P. Tandon

Department of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur, Indien

(Eingegangen am 30. April 1976)

Magnetic Studies on the Schiff Base Complexes of La(III), Pr(III), and Nd(III)

Specific magnetic susceptibilities (χ_s) of several newly synthesized chelates of some of the lanthanons [La(III), Pr(III) and Nd(III)] are reported. These derivatives are of the general type, $Ln(O-i-C_3H_7)_{3-n}(C_6H_5CH:NRO)_n$ [where, $Ln = La(III)$, Pr(III) or Nd(III); $n = 1$ or 2 and $R = CH_2CH_2$, CH_2CHCH_3 or C_6H_4] and have been prepared by the reaction of the alkoxides of the lanthanons with Schiff bases such as benzylidene-2-hydroxyethylamine ($C_6H_5CH:NCH_2CH_2OH$), benzylidene-2-hydroxy-*n*-propylamine ($C_6H_5CH:NCH_2CHOHCH_3$) and benzylidene-*o*-aminophenol ($C_6H_5CH:NC_6H_4OH$) in different molar relations in dry benzene.

The resulting crystalline derivatives are non-volatile, light to deep yellow or blackish in colour. These tend to polymerize on keeping as shown by their insoluble nature and higher melting points, the polymerisation possibly occurring by the intermolecular coordination through oxygen atoms as reported earlier¹.

Using Gouy method², the bis-isopropoxy mono-Schiff base and mono-isopropoxy bis-Schiff base complexes of La(III) have been shown to be diamagnetic, with χ_s values being in the range of -0.32 to -0.45×10^{-6} and -0.39 to -0.55×10^{-6} c.g.s. units at 305 K respectively.

In the remaining derivatives, $Pr(O-i-C_3H_7)_{3-n}(C_6H_5CH:NRO)_n$ and $Nd(O-i-C_3H_7)_{3-n}(C_6H_5CH:NRO)_n$ (where, $n = 1$ or 2 and $R = CH_2CH_2$, CH_2CHCH_3 or C_6H_4) the magnetic moment values range between 3.25 to 3.32 and 3.30 to 3.33 μ_B respectively indicating their paramagnetic nature.

Einleitung

Birmingham und Wilkinson³ berichteten über die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen des Typs $(C_5H_5)_3M$ (worin $M = Ce$,

Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er oder Yb ist). *Holleck* und *Liebold*⁴ veröffentlichten Messungen über die magnetischen Suszeptibilitäten des Chelats von Nd^{3+} mit *EDTA*. *Grenthe* et al.⁵ untersuchten das magnetische Verhalten von Komplexen des Typs $M(\text{acac})_3\text{H}_2\text{O}$ (worin $M = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ oder Tm ist) und auch von Komplexen des Pr, Nd und Gd mit *EDTA*. Jedoch scheinen noch keine magnetischen Untersuchungen von Komplexen der Lanthanone mit *Schiffschen* Basen beschrieben worden zu sein. Im Hinblick darauf wurden in unseren Laboratorien einige neue Komplexe von La(III), Pr(III) und Nd(III) durch die Umsetzung ihrer Propoxyde mit *Schiffschen* Basen in verschiedenen Molverhältnissen synthetisiert; in der vorliegenden Mitteilung wird über das magnetische Verhalten dieser Komplexe berichtet.

Experimenteller Teil

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden mittels *Gouy-Waage*^{2, 6, 7} bei Raumtemp. ($32 \pm 1^\circ\text{C}$), unter Verwendung von wäbr. Nickelchloridlösung als Kalibrierungsmittel, bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die spezifischen Suszeptibilitäten (χ_s) der Bis-isopropoxykomplexe mit einer *Schiffschen* Base, der allgemeinen Formel $\text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NR})_2$ (worin $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CHCH}_3$ oder

Tabelle 1. *Spezifische magnetische Suszeptibilitäten der Komplexe von Lanthan mit Schiffschen Basen*

Verbindung	$-\chi_s \times 10^{-6}$ (c.g.s.)
$\text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})$	0,32
$\text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$	0,39
$\text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NCH}_2\text{CHCH}_3\text{O})$	0,35
$\text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NCH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_2$	0,44
$\text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_4\text{O})$	0,45
$\text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_4\text{O})_2$	0,55

C_6H_4 ist), aufgeführt. Diese liegen im Bereiche von $-0,32$ bis $-0,45 \times 10^{-6}$ c.g.s.-Einheiten in der Reihenfolge $\text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}) < \text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NCH}_2\text{CHCH}_3\text{O}) < \text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_4\text{O})$. Dies deutet auf deren diamagnetischen Charakter hin.

Tabelle 2. *Magnetische Daten (μ_B) der Komplexe von Praseodym und Neodym mit Schiffischen Basen bei der Temperatur von 305 °K*

Verbindung	Grundzustand des Metallions	g	ber. = $gJ (J + 1)^{1/2}$	$\chi_s \times 10^{-6}$	$\chi_m \times 10^{-6}$	exp. = $2,83 (\chi_M T)^{1/2}$
			μ_{eff}			μ_{eff}
Pr(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ (C ₆ H ₅ CH:NCH ₂ CH ₂ O)	³ H ₄	4/5	3,58	11,01	4484	3,31
Pr(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅ CH:NCH ₂ CH ₂ O) ₂	³ H ₄	4/5	3,58	9,01	4473	3,30
Pr(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ (C ₆ H ₅ CH:NCH ₂ CHCH ₃ O)	³ H ₄	4/5	3,58	10,72	4515	3,32
Pr(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅ CH:NCH ₂ CHCH ₃ O) ₂	³ H ₄	4/5	3,58	8,31	4356	3,26
Pr(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ (C ₆ H ₅ CH:NC ₆ H ₄ O)	³ H ₄	4/5	3,58	9,52	4334	3,25
Pr(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅ CH:NC ₆ H ₄ O) ₂	³ H ₄	4/5	3,58	7,57	4484	3,31
Nd(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ (C ₆ H ₅ CH:NCH ₂ CH ₂ O)	4I _{9/2}	8/11	3,62	11,14	4574	3,34
Nd(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅ CH:NCH ₂ CH ₂ O) ₂	4I _{9/2}	8/11	3,62	9,16	4577	3,34
Nd(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ (C ₆ H ₅ CH:NCH ₂ CHCH ₃ O)	4I _{9/2}	8/11	3,62	10,79	4581	3,35
Nd(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅ CH:NCH ₂ CHCH ₃ O) ₂	4I _{9/2}	8/11	3,62	8,46	4465	3,30
Nd(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ (C ₆ H ₅ CH:NC ₆ H ₄ O)	4I _{9/2}	8/11	3,62	10,20	4679	3,38
Nd(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅ CH:NC ₆ H ₄ O) ₂	4I _{9/2}	8/11	3,62	7,68	4574	3,34

Ebenso wurde gefunden, daß die Mono-isopropoxykomplexe mit zwei *Schiffschen* Basen, der allgemeinen Formel $\text{La}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NRO})_2$ (worin $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$, CH_2CHCH_3 oder C_6H_4 ist), diamagnetisch sind, wobei die Werte für die spezifischen magnetischen Suszeptibilitäten im Bereiche von $-0,39$ bis $-0,55 \times 10^{-6}$ c.g.s.-Einheiten liegen. Wegen ihrer Unlöslichkeit in Benzol konnten jedoch ihre molekularen magnetischen Suszeptibilitäten nicht bestimmt werden.

Die magnetischen Eigenschaften der Bis-isopropoxykomplexe mit einer *Schiffschen* Base und der Mono-isopropoxykomplexe mit zwei *Schiffschen* Basen von Praseodym und Neodym, der allgemeinen Formel $\text{Ln}'(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_{3-n}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NRO})_n$ [worin $\text{Ln}' = \text{Pr}(\text{III})$ oder $\text{Nd}(\text{III})$, $n = 1$ oder 2 und $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$, CH_2CHCH_3 oder C_6H_4 ist], wurden ebenfalls untersucht und paramagnetische Eigenschaften gefunden. In Tab. 2 sind die effektiven magnetischen Momente (μ_{effexp}) dieser Komplexe bei 305 K aufgeführt. Es wurde gefunden, daß die experimentellen magnetischen Momente von Pr^{3+} und Nd^{3+} im Bereiche von 3,25 bis 3,32 μ_{B} bzw. von 3,30 bis 3,38 μ_{B} liegen.

Im Falle von Pr^{3+} und Nd^{3+} ist der Grundzustand gut von dem nächst höher liegenden Zustand getrennt. Unter diesen Bedingungen können die magnetischen Eigenschaften des Systems als die des Grundzustands allein betrachtet werden. Da die Energientrennung der Zustände mit verschiedenen J -Werten groß im Vergleiche zu kT ist (starke Spin—Orbitalkupplung), wird das *Curie*-Gesetz befolgt.

Die experimentellen und theoretischen Werte der magnetischen Momente haben im Falle von Pr^{3+} und Nd^{3+} fast die gleiche Größenordnung. Es kann daher angenommen werden, daß in diesen Fällen die 4f-Elektronen an der chemischen Bindung nicht teilnehmen, da sie durch die darüberliegenden 5s- und 5p-Elektronen wirksam abgeschirmt werden. Auch lassen die experimentellen Werte annehmen, daß diese unabhängig von dem komplexbildenden Mittel sind.

Wir danken den Herren Prof. *R. C. Mehrotra* und Prof. *K. C. Joshi*, Department of Chemistry, University of Rajasthan, die alle Laboratoriumserfordernisse zur Verfügung stellten. Einer der Autoren (*S. K. A.*) dankt auch dem C.S.I.R., New Delhi, für die Auszeichnung des P.D.F.

Literatur

- ¹ *S. K. Agarwal* und *J. P. Tandon*, *Acta Chim.* [Budapest] **85**, 71 (1975).
- ² *B. N. Figgis* und *J. Lewis*, *Technique in Inorganic Chemistry*, S. 137. Interscience. 1965.
- ³ *J. M. Birmingham* und *G. Wilkinson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 42 (1956).

- ⁴ *L. Holleck* und *G. Liebold*, *Naturwissensch.* **44**, 582 (1957).
⁵ *I. Grenthe* und *W. C. Fernelius*, *Rare Earth Research*, S. 12—25. New York: MacMillan. 1961.
⁶ *H. E. Topp*, *Chemistry of rare earth elements*, S. 9—11. Elsevier. 1965.
⁷ *S. S. Bhatnagar* und *K. N. Mathur*, *Physical Principles and Applications of Magnetochemistry*, S. 33—35. London: Macmillan. 1935.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. J. P. Tandon
Department of Chemistry
University of Rajasthan
IND-302004 Jaipur
Indien