

Komplexe von 2,6-Dimethylpyridin-1-oxid mit Lanthanidjodiden

Von

L. Ramakrishnan und S. Soundararajan

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 18. September 1975)

Complexes of 2,6-Dimethylpyridine 1-Oxide with Lanthanide Iodides

Complexes of 2,6-dimethylpyridine 1-oxide with lanthanide iodides of the formulae $Ln(2,6-LTNO)_5I_3$ where $Ln = La, Tb$ and Yb , $Ln(2,6-LTNO)_4I_3$ where $Ln = Pr$ and Nd and $Er(2,6-LTNO)_4.5I_3$ have been prepared and characterised by chemical analysis, infrared and conductance studies. Infrared and conductance data have been interpreted in terms of dimeric (or polymeric) structures involving bridging amine oxide groups.

Einleitung

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Komplexe von Lanthanidjodiden mit verschiedenen aromatischen Aminoxiden¹⁻³ wurden einige Komplexe von Lanthanidjodiden mit 2,6-Dimethylpyridin-1-oxid (2,6-Lutidin-N-oxid; 2,6-LTNO) hergestellt und charakterisiert. 2,6-LTNO wurde für die vorliegende Untersuchung gewählt, um die Änderungen der stöchiometrischen Verhältnisse und Struktur zu untersuchen, die durch die Einführung von Methylgruppen in 2- und 6-Stellung des Pyridinringes erfolgen. Unsere Untersuchungen der Komplexe von Lanthanidjodiden mit verschieden substituierten aromatischen Aminoxiden⁴ zeigten, daß Substitution in 3,4-Stellung des Pyridinringes die stöchiometrischen Verhältnisse in den Komplexen nicht wesentlich ändert. Substitution in 2-Stellung beeinflusst jedoch die stöchiometrischen Verhältnisse der Lanthanidjodidkomplexe⁴, wodurch die Bedeutung sterischer Wirkungen auf die Zusammensetzung der Komplexe gezeigt wird. Man könnte erwarten, daß Disubstitution in 2- und 6-Stellung des Pyridinringes noch mehr Einfluß hat, weshalb

die Untersuchung der 2,6-*LTNO*-Komplexe unternommen wurde. In der vorliegenden Mitteilung wird die Herstellung und Charakterisierung einiger Lanthanidjodidkomplexe mit 2,6-*LTNO* beschrieben.

Experimenteller Teil

Hydratisierte Lanthanidjodide wurden nach dem in einer früheren Mitteilung¹ beschriebenen Verfahren hergestellt.

2,6-*LTNO* (Aldrich Chem. Comp., U.S.A.) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Acetonitril (BDH, Laborqualität) wurde zunächst über CaCl_2 getrocknet, hierauf zweimal 2 Stdn. über frischem P_2O_5 unter Rückfluß gekocht und schließlich über P_2O_5 destilliert. Aceton war „Analar“-Qualität.

Herstellung der Komplexe

Zu einer Lösung von 0,5 g des hydratisierten Lanthanidjodids in 10 ml Aceton wurde unter kräftigem Rühren 1,4 g 2,6-*LTNO* (in 10 ml Aceton) hinzugefügt. Der Komplex, ein feines Pulver, wurde nach wenigen Min. über einen Sintertiegel filtriert, mit Aceton gewaschen und im Vak. über P_2O_5 getrocknet.

Analysen

Der Metallgehalt der Komplexe wurde durch Titration mit *EDTA* (gegen Xylenorange) bestimmt, Jodid nach *Volhard*. Der Stickstoff (in einigen Fällen) mikroanalytisch (Barc, Bombay).

Physikalische Verfahren

Leitfähigkeitsdaten für die Komplexe (in Acetonitril bei 25 °C) wurden in einer Siemens-Leitfähigkeitsbrücke erhalten, die eine vorher mit Standard-KCl-Lösungen kalibrierte Immersionszelle (Typ LTA) enthielt. Die Konzentration der verwendeten Lösungen lag im Bereiche von 0,001*M*.

In Acetonitril wurden folgende molaren Leitfähigkeitswerte gemessen:

$\text{La}(\text{LTNO})_5\text{J}_3^*$	263,4 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$\text{Pr}(\text{LTNO})_4\text{J}_3^{**}$	236,5 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$\text{Nd}(\text{LTNO})_4\text{J}_3^*$	240,3 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$\text{Tb}(\text{LTNO})_5\text{J}_3^*$	251,6 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$\text{Er}(\text{LTNO})_{4,5}\text{J}_3^{**}$	219,8 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$\text{Yb}(\text{LTNO})_5\text{J}_3^*$	256,7 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

Die IR-Spektren des reinen Liganden und der Komplexe (in Nujol-Mull und in KBr-Pellets) wurden in einem Carl Zeiss UR-10 Spektrophotometer aufgenommen. Hierbei erwiesen sich die Spektren in Nujol-Mull und in KBr-Pellets als ähnlich.

Ergebnisse und Diskussion

Alle Komplexe sind gelb, jedoch ändert sich die Farbintensität von Metall zu Metall.

* Die Analysen (Metall, J, N) bestätigten die angegebene Zusammensetzung.

** Die Analysen (Metall, J) bestätigten die angegebene Zusammensetzung.

Die Analysenergebnisse zeigen, daß die Komplexe die Formeln $Ln(2,6-LTNO)_5J_3$, worin $Ln = La, Tb$ und Yb , $Ln(2,6-LTNO)_4J_3$, worin $Ln = Pr, Nd$ und $Er(2,6-LTNO)_{4,5}J_3$ besitzen. Während Pyridin-1-oxid¹, 4-Methylpyridin-1-oxid⁴ und 3-Methylpyridin-1-oxid³ Komplexe der allgemeinen Formel $Ln(L)_8J_3 \cdot xH_2O$ (worin $L =$ Ligand und $x = 0-2$ sind) bilden, bewirken Methylgruppen in 2- (und 6-) Stellung des Pyridinringes eine sterische Spannung. Das 2-Methylpyridin-1-oxid bildet Komplexe⁴ mit der Formel $Ln(L)_5J_3 \cdot xH_2O$, worin x Werte von 0—3 aufweisen kann. Die Einführung der zweiten Methylgruppe in 6-Stellung hat also eine beträchtliche Wirkung auf die stöchiometrischen Verhältnisse.

Anders als bei vielen in der Literatur beschriebenen Lanthanidkomplexen weisen die vorliegenden Komplexe Unterschiede ihrer stöchiometrischen Verhältnisse auf, obwohl für deren Herstellung stets das gleiche präparative Verfahren angewendet wurde. Es ist bemerkenswert, festzustellen, daß die in den Komplexen anwesende Anzahl von Liganden von den Pr(III)- und Nd(III)-Komplexen zu den Tb(III)-Komplexen ansteigt. Jedoch zeigt der Er(III)-Komplex eine Abnahme der Anzahl der Liganden. Versuche, einen Er(III)-Komplex mit einer höheren Anzahl von Liganden (5) herzustellen, waren erfolglos, auch wenn in dem Reaktionsgemisch ein großer Überschuß an 2,6-LTNO aufrechterhalten wurde. Der Yb(III)-Komplex zeigt eine Zunahme der Ligandenanzahl gegenüber dem Er(III)-Komplex.

Zur Erklärung dieser Tendenz können zwei entgegengesetzte Wirkungen herangezogen werden, welche die stöchiometrischen Verhältnisse in den Lanthanidkomplexen bestimmen. Da die Bindungen in Lanthanidkomplexen hauptsächlich elektrostatische⁵ sind, kann man erwarten, daß das Ionenpotential der Lanthanidionen Einfluß auf die Bildung der Komplexe hat. Da das Ionenpotential der dreiwertigen Lanthanidionen von Lanthan zu Lutetium ansteigt, haben die Kationen der schwereren Lanthanide die Tendenz, eine größere Anzahl Liganden anzuziehen. Gleichzeitig nimmt die Größe der Lanthanidionen von Lanthan zu Lutetium ab, was zunehmende sterische Hinderung der Komplexbildung verursacht. In den vorliegenden Komplexen sind das Resultat unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse bei verschiedenen Metallen.

Die Komplexe sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol und CCl_4 , schwer löslich in Aceton, etwas leichter löslich in Acetonitril und $CHCl_3$. Sie sind leicht löslich in *DMF*, *DMSO*, Methanol und Äthanol.

Die molaren Leitfähigkeiten der Komplexe in Acetonitril, einem Lösungsmittel mit schwachen Donoreigenschaften, zeigen, daß sie sich in diesem Lösungsmittel⁶ als 1 : 2-Elektrolyte verhalten. Man kann also annehmen, daß eines der Jodidionen an das Metallion koordinativ gebunden ist, während

die beiden anderen ionisch bleiben. So kann als scheinbare Koordinationszahl für die Pr(III)- und Nd(III)-Komplexe fünf und für die La(III)-, Tb(III)- und Yb(III)-Komplexe sechs vorgeschlagen werden. Da die Lanthanide die Tendenz zu hohen Koordinationszahlen in Lösung aufweisen — diesen Umstand hat man sich bei den „Lanthanide Shift Reagents“⁷ zunutze gemacht — erscheint es möglich, daß die Komplexe in Lösung eine dimere

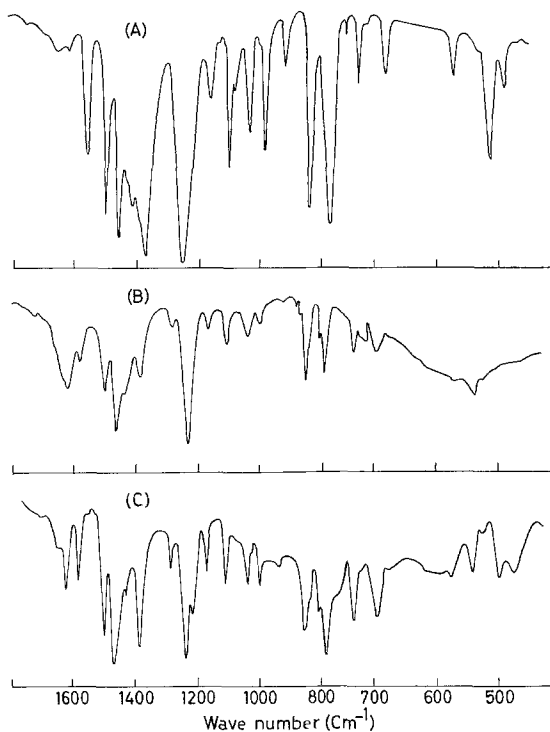


Abb. 1. Teile der IR-Spektren von reinem 2,6-LTNO (A), $\text{Nd}(2,6\text{-LTNO})_4\text{J}_3$ in KBr-Pellets (B) und $\text{Er}(2,6\text{-LTNO})_{4,5}\text{J}_3$ in Nujolmull (C)

(oder polymere) Struktur bilden. Ein solches Verhalten wurde z. B. im Falle von Lanthanid- β -diketonaten⁸ beobachtet. Die Leitfähigkeitsdaten können daher im vorliegenden Fall nur als Wegweiser für die Ermittlung der Natur des Jodidions in dem Komplex dienen, nicht aber zur Feststellung der wahrscheinlichen Koordinationszahl des Komplexes. Die obigen Gedankengänge konnten wegen der geringen Löslichkeit der Komplexe in geeigneten Lösungsmitteln nicht durch Molekulargewichtsbestimmungen überprüft werden.

Die IR-Spektren der Komplexe (Abb. 1) sind in großen Zügen ähnlich, jedoch sind geringere Unterschiede mancher charakteristischer Frequenzen des Liganden zu beobachten.

Die N—O-Valenzschwingung des Liganden bei 1258 cm^{-1} ist in den Komplexen um ungefähr 20 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen verschoben; dies zeigt die Koordination des Liganden mit dem Metallion über das Sauerstoffatom der N—O-Gruppe an. Während die leichteren Lanthanide (La, Pr, Nd) nur *eine* charakteristische N—O-Valenz-

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen (cm^{-1}) des Liganden* und der Komplexe**

	$\nu_{\text{N-O(I)}}$	$\nu_{\text{N-O(II)}}$	$\sigma_{\text{N-O(I)}}$	$\sigma_{\text{N-O(II)}}$	$\gamma_{\text{C-H(I)}}$	$\gamma_{\text{C-H(II)}}$
Ligand	1258 vs		846 s		780 s	
La(2,6-LTNO) ₅ J ₃	1234 vs		854 s	866 sh	796 s	804 sh
Pr(2,6-LTNO) ₄ J ₃	1232 vs		854 s	865 sh	793 s	808 m
Nd(2,6-LTNO) ₄ J ₃	1231 vs		853 s	868 sh	793 s	804 w
Tb(2,6-LTNO) ₅ J ₃	1230 vs	1215 sh	845 s	868 sh	785 s	809 sh
Er(2,6-LTNO) _{4,5} J ₃	1237 vs	1212 m	850 s	866 sh	785 vs	810 sh
Yb(2,6-LTNO) ₅ J ₃	1240 vs	1212 m	851 s	869 sh	782 s	808 sh

* Es wird das Spektrum des reinen Liganden angeführt.

** Die zwischen Klammern gesetzten Ziffern I bzw. II entsprechen den Schwingungen, die den terminalen bzw. den brückenbildenden Liganden zuzuordnen sind.

Abkürzungen: vs = sehr stark; s = stark; m = mittelstark; w = schwach; sh = Schulter.

schwingung aufweisen, weisen die schwereren (Tb, Er, Yb) ein Dublett im Bereiche von $\nu_{\text{N-O}}$ auf. Dies könnte ein Hinweis auf die Anwesenheit zweier Arten von koordiniertem 2,6-LTNO in den Komplexen sein. Der Abstand der beiden Absorptionsbanden, die beide der $\nu_{\text{N-O}}$ -Schwingung zuzuordnen sind, nimmt mit steigender Atomnummer zu (15 cm^{-1} für Tb, 25 cm^{-1} für Er und 28 cm^{-1} für Yb). Dies wird durch eine Zunahme der $\nu_{\text{N-O(II)}}$ -Schwingung und eine Abnahme der $\nu_{\text{N-O(I)}}$ -Schwingung von Tb zu Yb hervorgerufen (siehe die Angaben in Tab. 1 über die Bezeichnung).

Die N—O-Deformationsschwingung bei 846 cm^{-1} wird durch die Komplexbildung im allgemeinen um etwa 5 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben. Es konnte nur eine geringe Verschiebung der Deformationsschwingung erwartet werden, da der Masseneffekt, welcher die Frequenz der Deformationsschwingung erhöht, und die Wirkung der Koordination, welche die Frequenz der Deformationsschwingung erniedrigt, in den Komplexen aromatischer Aminoxide mit Metallionen einander entgegengesetzte Wirkungen ausüben⁹. Alle Komplexe weisen eine Schulter auf der Seite der höheren Frequenz der $\delta_{\text{N-O}}$ -Schwingungsbande, mit einer Verbreiterung der Bande in halber Höhe, auf.

Auch diese Beobachtung spricht für die Gegenwart zweier Arten von 2,6-*LTNO* in den Komplexen. Die Schulter kann der Deformationsart ($\delta_{N-O(II)}$) der N—O-Gruppe des Liganden zugeordnet werden, die derjenigen entspricht, welche $\nu_{N-O(II)}$ aufweist.

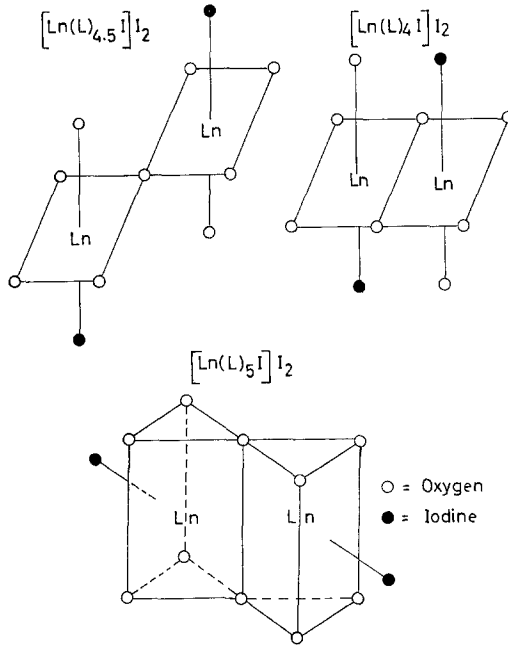


Abb. 2

Die C—H „out of plane“-Schwingung des Liganden bei 780 cm^{-1} ist in den Komplexen um etwa 10 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben. Die γ_{C-H} -Schwingung weist in den Komplexen auch eine Aufspaltung der Bande auf. Die $\gamma_{C-H(II)}$ -Schwingung tritt in manchen Komplexen als scharfe Bande mittlerer Intensität bei höherer Frequenz und als Schulter in gewissen anderen Komplexen auf. Im Vergleich zu den leichteren Lanthaniden weisen die schwereren Lanthanide eine größere Verschiebung der $\gamma_{C-H(II)}$ -Bande und eine kleinere Verschiebung der $\gamma_{C-H(I)}$ -Bande auf.

Das Auftreten zweier Banden für die ν_{N-O} , δ_{N-O} und γ_{N-O} -Schwingungen deutet auf die Gegenwart zumindest zweier Arten von Liganden in den Komplexen hin. Die Verschiebung aller auf die N—O(II)-Gruppe zurückzuführender Schwingungen zeigt eine Tendenz, die auf

eine, im Vergleich zu der N—O(I)-Gruppe stärkere, Ableitung der Elektronendichte vom Liganden zum Metall hindeutet.

In Verbindung mit den Leitfähigkeitsdaten können die Ergebnisse durch eine Struktur (Abb. 2) mit N-Oxidbrücke(n) gedeutet werden, worin sowohl terminale, als auch Brücken-2,6-*LTNO* anwesend ist. Wie bereits früher erwähnt, ist eine dimere (oder polymere) Struktur sowohl in Lösung als auch im festen Zustand möglich. Eine dimere Struktur im festen Zustand ist beispielsweise bei den Lanthanid- β -diketonaten bekannt¹⁰. Auch begünstigt die Neigung der Lanthanide zur Erreichung hoher Koordinationszahlen die dimere (oder polymere) Struktur. Auch die Herstellung des Komplexes $\text{Er}(2,6\text{-LTNO})_{4,5}\text{J}_3$ deutet auf die Möglichkeit hin, daß 2,6-*LTNO* in der „Brücke“ enthalten sei. Drei mögliche Strukturen mit Sauerstoffbrücken sind in Abb. 2 dargestellt. Neuere Proton-NMR-Untersuchungen der La-, Pr-, Nd- und Yb-Komplexe in CD_3CN weisen ebenfalls auf dimere Strukturen dieser Komplexe hin.

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

Literatur

- ¹ *L. Ramakrishnan* und *S. Soundararajan*, *Mh. Chem.* **106**, 625 (1975).
- ² *L. Ramakrishnan* und *S. Soundararajan*, *Rev. Roum. Chem.* (in press).
- ³ *L. Ramakrishnan* und *S. Soundararajan*, *Canad. J. Chem.* **54**, 3169 (1976).
- ⁴ *L. Ramakrishnan* und *S. Soundararajan*, unpublished results.
- ⁵ *L. J. Charpentier* und *T. Moeller*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 3575 (1970).
- ⁶ *W. J. Geary*, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
- ⁷ *R. E. Sievers* (Hrsg.), *Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents*. New York: Academic Press, 1973.
- ⁸ *J. F. Desreux*, *L. E. Fox*, und *C. N. Reilley*, *Anal. Chem.* **44**, 2217 (1972).
- ⁹ *S. Kida*, *J. V. Quagliano*, *J. A. Walmsley* und *S. Y. Tyree*, *Spectrochim. Acta* **19**, 189 (1963).
- ¹⁰ *C. S. Erasmus* und *J. C. A. Boeyens*, *Acta Crystallogr.* **26** (B), 1843 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. S. Soundararajan
Department of Inorganic
and Physical Chemistry
Indian Institute of Science
IND-560 012 Bangalore
India