

Bei Raumtemperatur flüssige ionische Verbindungen auf Dysprosium-Basis mit starker Lumineszenz und Reaktion auf magnetische Felder**

Bert Mallick, Benjamin Balke, Claudia Felser und Anja-Verena Mudring*

Ionische Flüssigkeiten haben Eigenschaften, wie einen meist vernachlässigbaren Dampfdruck, einen breiten Flüssigkeitsbereich, gute thermische Beständigkeit, substanzielle elektrische Leitfähigkeit und ein breites elektrochemisches Fenster, die sie vorteilhaft für eine Vielzahl von Anwendungen machen.^[1] Als Salze sind ionische Flüssigkeiten aus einzelnen Kationen und Anionen aufgebaut, was ihre hohe Variationsbreite bedingt. Durch die Wahl der geeigneten Kation-Anion-Kombination können sie für spezielle Anwendungen maßgeschneidert werden.

Metall-basierte ionische Flüssigkeiten sind vielversprechende neue Materialien, die die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten mit magnetischen, photophysikalischen/optischen oder katalytischen Eigenschaften von Metallkationen vereinen. Lanthanoid-basierte ionische Flüssigkeiten kommen als neuartige weiche lumineszierende Materialien für den Einsatz in der Photochemie oder Spektroskopie in Betracht.^[2] Verbindungen dreiwertiger Lanthanoide sind aber nicht nur von Interesse als lumineszierende Stoffe, sondern auch als magnetische; besonders die Ionen der Elemente Gd–Tm haben hohe magnetische Momente von 8–11 μ_B . Unser Ziel war es nun, bei Raumtemperatur flüssige ionische Verbindungen zu synthetisieren, die die Eigenschaften weicher lumineszierender Materialien mit denen von Ferrofluiden vereinen. Traditionell wird der Begriff Ferrofluid für Flüssigkeiten verwendet, in denen sich kolloidale Partikel oder Nanopartikel magnetischer Stoffe, z. B. Eisenoxide, in einer Trägerflüssigkeit befinden.^[3] Häufig werden als Trägerflüssigkeiten Wasser oder langkettige Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Allerdings konnten wir kürzlich zeigen, dass ionische Flüssigkeiten auch als Trägermedien für Nanopartikel große Vorteile bieten.^[4]

Kürzlich wurde eine neuartige Klasse magnetischer ionischer Flüssigkeiten entdeckt. Dabei handelt es sich um Ein-komponentenmaterialien, die das magnetische Ion nicht

länger als kleinen Partikel enthalten, sondern als ionischen Metallkomplex mit hohem magnetischem Moment. Das erste solche Beispiel ist $[C_4mim][FeCl_4]$ (C_4mim = 1-Butyl-1-methylimidazolium). Obwohl die Verbindung bereits seit einiger Zeit bekannt ist,^[5] sind ihre magnetischen Eigenschaften und mögliche Anwendung erst vor kurzem untersucht worden.^[6] Im Falle von $[C_4mim][FeCl_4]$ beträgt die magnetische Massenssuszeptibilität $\chi_g = 40.6 \times 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$ entsprechend einer molaren Suszeptibilität von $\chi_{mol} = 0.0137(7) \text{ emu mol}^{-1}$. Das gemessene effektive magnetische Moment von $\mu_{eff} = 5.8 \mu_B$ entspricht mit einem High-Spin-Zustand mit $S = 5/2$. Ähnliche Werte wurden für andere Eisen(III)-Flüssigkeiten gefunden.^[7]

Wegen des hohen magnetischen Einzelionenmoments zeigen die Flüssigkeiten eine starke Reaktion auf externe Magnetfelder. Es ist dabei nicht nur möglich, die Flüssigkeiten selbst mithilfe eines Magnetfeldes zu manipulieren – es können auch unmagnetische (diamagnetische) Materialien transportiert oder nach ihrer Dichte und magnetischen Suszeptibilität getrennt werden.^[8] In diesem Kontext ist zu erwähnen, dass kürzlich auch rein organische magnetische ionische Flüssigkeiten, beruhend auf Radikalanionen wie 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy-4-sulfat (TEMPO-OSO₃), hergestellt wurden.^[9] Im Hinblick auf Metall-basierte ionische Flüssigkeiten sind bis jetzt zumeist nur Flüssigkeiten mit Übergangsmetallkationen, meist High-Spin- d^5 -Eisen(III) in Form von Tetrachloro- und Tetrabromoferraten(III), mit verschiedenen Gegenkationen untersucht worden.^[10] Kürzlich wurden weitere magnetische Flüssigkeiten mit anderen Übergangsmetall- sowie mit Gd^{3+} -Kationen synthetisiert.^[11] Die Einführung von Lanthanoidionen in ionische Flüssigkeiten bietet den Vorteil, dass diese Metallionen ein deutlich höheres magnetisches Moment als alle anderen Übergangsmetallkationen haben und dementsprechend die beste Reaktion auf ein externes Magnetfeld ergeben. Das effektive magnetische Moment von Dy^{3+} -Ionen wurde zu $\mu_{eff} = 10.48 \mu_B$ berechnet, was etwa dem doppelten des Wertes von Fe^{3+} -Ionen entspricht.^[12] Zusätzlich lässt sich dank der photophysikalischen Eigenschaften von Dy^{3+} -Ionen eine lumineszierende Flüssigkeit erhalten.



Abbildung 1. Reaktion der orangefarbenen ionischen Flüssigkeit 1 auf einen Neodym-Magneten.

[*] Dipl.-Chem. B. Mallick, Prof. Dr. A.-V. Mudring
Anorganische Chemie I – Festkörperchemie und Materialien
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14951
E-Mail: anja.mudring@rub.de
Homepage: <http://www.anjamudring.de>

Dipl.-Chem. B. Balke, Prof. Dr. C. Felser
Anorganische Chemie, Gutenberg Universität Mainz
Staudinger Weg 9, 55128 Mainz (Deutschland)

[**] Dank gilt der DFG für Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten“ SPP 1166. A.V.M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Chemiedozenten-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802390> zu finden.

Die neuen, Dy-haltigen ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_6\text{mim}]_{5-x}[\text{Dy}(\text{SCN})_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($x=0-2$ (**1-3**); $\text{C}_6\text{mim}=1\text{-Hexyl-3-methylimidazolium}$) wurden aus $[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$, KSCN und $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nach einer Literaturvorschrift für ähnliche Verbindungen synthetisiert.^[13] Alle drei Verbindungen zeigen eine starke Reaktion auf einen konventionellen Neodym-Magneten (Abbildung 1) und enthalten Dysprosium(III) mit einer $4f^9$ -Elektronenkonfiguration als magnetisch aktives Ion. Die effektiven magnetischen Momente bei 298 K finden sich in Tabelle 1; die Werte stimmen gut mit

denen zeigen eine starke Reaktion auf einen konventionellen Neodym-Magneten (Abbildung 1) und enthalten Dysprosium(III) mit einer $4f^9$ -Elektronenkonfiguration als magnetisch aktives Ion. Die effektiven magnetischen Momente bei 298 K finden sich in Tabelle 1; die Werte stimmen gut mit

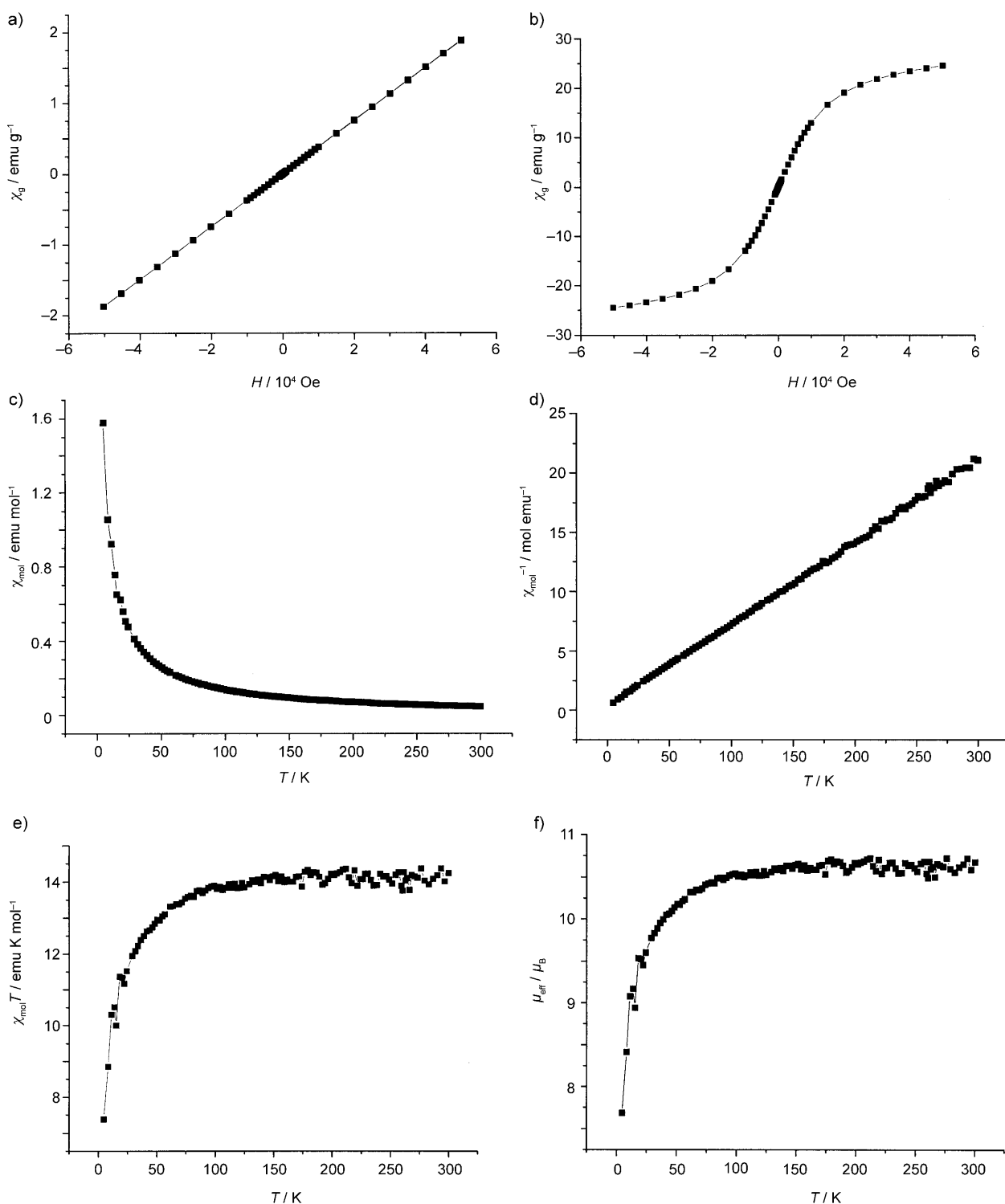


Abbildung 2. Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von 2: Feldabhängigkeit der Massenssuszeptibilität χ_g bei a) 300 K und b) 5 K. Temperaturabhängigkeit der c) statischen molaren Suszeptibilität χ_{mol} und der d) reziproken molaren Suszeptibilität χ_{mol}^{-1} bei einem Feld von 10000 Oe. Temperaturabhängigkeit e) des Produktes der statischen molaren Suszeptibilität mit der Temperatur und f) des effektiven magnetischen Moments bei einem Feld von 10000 Oe.

den für Dy^{3+} -Ionen erwarteten überein. **1–3** sind bei Raumtemperatur (super)paramagnetische Flüssigkeiten, wie man aus der Feldabhängigkeit des magnetischen Moments ersehen kann. Abbildung 2a zeigt die entsprechenden Graphen für **2**

Tabelle 1: Effektive magnetische Momente, Gramm- und molare Suszeptibilitäten für **1–3** bei 298 K.

	μ_{eff} [μ_{B}]	χ_{g} [emu g^{-1}]	χ_{mol} [emu mol^{-1}]
1	10.4	43×10^{-6}	0.045
2	10.6	38×10^{-6}	0.047
3	10.4	32×10^{-6}	0.047

als ein Beispiel, für **1** und **3** siehe die Hintergrundinformationen. Bei dieser Temperatur wird keinerlei kooperative Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten beobachtet. Das Produkt der statischen Suszeptibilität und der Temperatur ($\chi_{\text{mol}} T$) sowie das effektive magnetische Moment (μ_{eff}) zeigen keine Veränderung von Raumtemperatur bis etwa 150 K (Abbildung 2 e,f), wo **1–3** immer noch flüssig sind. Unterhalb von 150 K beginnen die Werte, vermutlich wegen schwacher antiferromagnetischer Wechselwirkungen im festen Zustand, zu sinken.

1–3 zeigen alle eine intensive gelbe Emission, die typisch für Dy^{3+} -Ionen ist. In den Anregungs- (siehe Hintergrundinformationen) wie auch den Emissionsspektren von **1–3** finden sich die für Dy^{3+} -Ionen charakteristischen Übergänge (Abbildung 3).^[14] Wie erwartet ist der $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ -Übergang der intensivste für alle Proben. Das Signal ist sehr scharf, was für eine gute Farbreinheit spricht. Bei allen Proben wurde ein monoexponentieller Intensitätsabfall gefunden, was auf das Vorliegen nur einer Dy^{3+} -Spezies hindeutet. Die $\text{Dy}(^4\text{F}_{9/2})$ -Lebensdauer von **1**, **2** und **3** beträgt bei Raumtemperatur 23,8, 40,34 bzw. 48,4 μs . In wässrigen Lösungen, in denen die Lumineszenz des optisch angeregten Zustandes gelöscht wird (vornehmlich durch Anregung von O-H-Schwingungen von Wassermolekülen, die sich in der inneren Ligandensphäre des Ln^{3+} -Zentrums befinden), findet man typischerweise Le-

bensdauern von 9–11 μs ; in D_2O liegen sie bei 43–139 μs .^[15] In wasserfreien ionischen Flüssigkeiten wurden Werte von bis zu 63 μs beobachtet.^[16] In diesem Kontext sind die Lebensdauern von **1–3** beachtlich lang. Die längste Lebensdauer wird wie erwartet für das wasserfreie **1** gefunden, wo die Thio-cyanat-Liganden um das Dy^{3+} -Zentrum die Energie des angeregten Zustands nicht so leicht aufnehmen können und eine vergleichsweise starre Umgebung bieten. Wie erwartet haben die Verbindungen mit Wasser als Coliganden kürzere Lebensdauern. Dementsprechend ist die Anregung von O-H-Schwingungen in **2**, wo nur ein Wassermolekül in der Ligandensphäre des Dy^{3+} -Zentrums vorhanden ist, weniger wahrscheinlich als die in **3** mit zwei H_2O -Liganden, was zu einer längeren Lumineszenz-Lebensdauer für **2** führt.

1–3 sind die ersten Beispiele für bei Raumtemperatur flüssige ionische Verbindungen, die magnetische und lumineszierende Eigenschaften miteinander verknüpfen. Alle drei Verbindungen zeigen eine starke Reaktion auf magnetische Felder und sind den bekannten ionischen Flüssigkeiten auf Übergangsmetallbasis dank des sehr hohen effektiven magnetischen Moments von Dysprosium(III) überlegen. Darüber hinaus zeigen sie hervorragende photophysikalische Eigenschaften in Form einer langen Lebensdauer und einer hohen Farbreinheit der Lumineszenz. Dies macht **1–3** nicht nur für die Grundlagenforschung interessant, sondern auch für verschiedenste Anwendungen, da diese Flüssigkeiten mit einem Magnetfeld manipuliert werden können und zur gleichen Zeit ihre Lumineszenz beobachtet werden kann.

Experimentelles

$[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$ wurde durch Reaktion von 35,5 g (0,144 mol) C_6mimBr mit 27,9 g (0,287 mol) KSCN in 300 mL Aceton erhalten.^[17] Ausbeute: 97 %. Elementaranalyse (%): ber. für $[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$: C 58,63, H 8,50, N 18,65, S 14,23; gef.: C 58,60, H 8,89, N 18,70, S 13,70.

$\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Auflösen von 4,0 g (10,72 mmol) Dy_2O_3 (99,9 %, ChemPur) in 10,75 g (7,02 mL, 64,2 mmol) 60 % wässriger HClO_4 in 40 mL Wasser (Riedel-de Haën) und anschließende Entfernung des überschüssigen Wassers im Vakuum (72 h, 3 mbar) erhalten. Bei der Handhabung von Perchloraten ist Vorsicht geboten. Allerdings ist das Risiko der Detonation im Falle der Hydrate (!) vergleichsweise gering.

$[\text{C}_6\text{mim}]_{5-x}[\text{Dy}(\text{SCN})_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$; $x=0-2$. Die entsprechenden molaren Mengen an $[\text{C}_6\text{mim}]\text{SCN}$ und KSCN (> 99 %, AppliChem) sowie $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die benötigt werden, um etwa 1 mmol Produkt zu erhalten wurden, in 20 mL wasserfreiem Ethanol 24 h gerührt. Währenddessen fällt der Großteil des gebildeten KClO_4 aus. Zur Entfernung des restlichen KClO_4 wird nach Filtration das Ethanol im Vakuum entfernt und der flüssige Rückstand in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan 24 h bei 4 °C aufbewahrt; dann wird das restliche KClO_4 abfiltriert. Die Produkte wurden zum Schluss 48 h unter Vakuum getrocknet. Man erhält orangefarbene Flüssigkeiten. Elementaranalyse (%): ber. für $[\text{C}_6\text{mim}]_3[\text{Dy}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**): C 47,60, H 17,23, N 6,54; gef.: C 47,08, H 17,09, N 6,42; ber. für $[\text{C}_6\text{mim}]_4[\text{Dy}(\text{SCN})_7(\text{H}_2\text{O})]$ (**2**): C 44,94, H 16,73, N 6,26; gef.: C 44,63, H 16,69, N 6,20; ber. für $[\text{C}_6\text{mim}]_5[\text{Dy}(\text{SCN})_8]$ (**3**): C 41,23, H 5,86, N 16,03; gef.: C 40,07, H 5,44, N 15,52.

Die magnetischen Eigenschaften von 40–60-mg-Proben wurden mithilfe eines supraleitenden Quanteninterferometers (SQUID, Quantum Design MPMS-XL-5) untersucht.

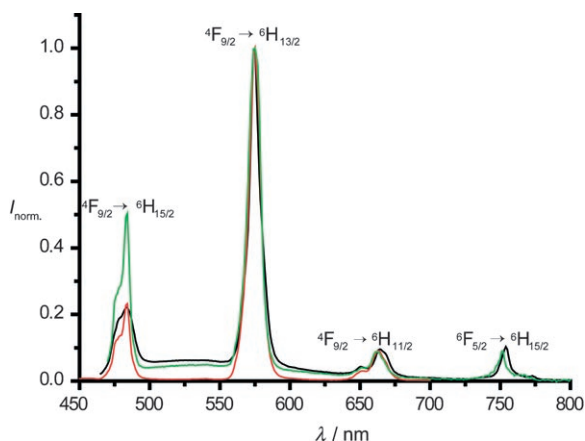


Abbildung 3. Emissionsspektren mit Bandenzuordnung für **1** (grün), **2** (rot) und **3** (schwarz) bei Raumtemperatur und einer Anregung bei $\lambda_{\text{ex}} = 453 \text{ nm}$.

Schwingungsspektren (MIR), Daten zu den thermischen Eigenschaften und weitere magnetische Untersuchungen finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 22. Mai 2008

Online veröffentlicht am 29. August 2008

Stichwörter: Dysprosium · Ionische Flüssigkeiten · Lanthanoide · Lumineszenz · Magnetische Eigenschaften

-
- [1] Eine aktuelle Übersicht: N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123.
- [2] a) K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 395, 306; b) E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C. Bünzli, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4063; c) A. Babai, A.-V. Mudring, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6230; d) S. Arenz, A. Babai, K. Binnemans, K. Driesen, R. Giernoth, A.-V. Mudring, P. Nockemann, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 402, 75; e) P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. Van Deun, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Chem. Commun.* **2005**, 4345; f) S. F. Tang, A. Babai, A.-V. Mudring, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7631.
- [3] a) S. Odenbach, *Phys. Unserer Zeit* **2001**, 32, 122; b) S. Odenbach, *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids*, Springer, Berlin, **2002**.
- [4] A.-V. Mudring, B. Mallick, B. Balke, G. Fecher, C. Felser, *J. Mater. Chem.*, eingereicht.
- [5] M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, R. G. Freeman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2298.
- [6] S. Hayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1590.
- [7] S. Hayashi, H. Hamaguchi, *IEEE Trans. Magn.* **2006**, 42, 12.
- [8] M. Okuno, H. Hamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 132506.
- [9] Y. Yoshida, H. Tanaka, G. Saito, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 1096.
- [10] Y. Yoshida, G. Saito, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1254.
- [11] R. E. Del Sesto, M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott, J. S. Wilkes, P. Williams, *Chem. Commun.* **2008**, 447.
- [12] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, VCH, Weinheim, **1973**.
- [13] P. Nockemann, B. Thijs, N. Postelmans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13658.
- [14] a) G. H. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience Publishers, New York, **1968**; b) W. T. Carnall, H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities in the spectra of trivalent lanthanides in LaF₃. Special Report **1977** (Argonne, IL: Chemistry Division, Argonne National Laboratory).
- [15] a) *Systematics and the Properties of the Lanthanides* (Hrsg.: S. P. Shina), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, **1983**, Kap. 10, S. 451–499; b) T. Berthoud, P. Decambox, B. Kirsch, P. Mauchien, C. Moulin, *Anal. Chim. Acta* **1989**, 220, 235; c) T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato, T. Yoshida, *Radiochim. Acta* **2001**, 89, 125; d) R. Nagaishi, T. Kimura, S. P. Sinha, *Mol. Phys.* **2003**, 101, 1007.
- [16] A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, K. Binnemans, K. Driesen, P. Nockemann, *J. Alloys Compd.* **2006**, 418, 204.
- [17] A. Kamal, G. Chouhan, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1489.
-