Derivate des Hydrazins als Liganden in Vanadium(III)-, -(IV)- und -(V)-Komplexen.

Darstellung und Charakterisierung von

$[\text{V}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNCOPh})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCO}_2\text{Me})]$, $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHC}_2\text{O}_2\text{Me})]$,
 $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCSPH})]$ und $[\text{VO}(\text{'ONO'})(\text{NHNHCOPh})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Substituted Hydrazines as Ligands in Vanadium(III), -(IV) and -(V) Complexes.

Synthesis and Characterization of

$[\text{V}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNCOPh})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCO}_2\text{Me})]$, $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHC}_2\text{O}_2\text{Me})]$,
 $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCSPH})]$ und $[\text{VO}(\text{'ONO'})(\text{NHNHCOPh})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Angelika Sundheim, Christiane Theers, Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

Z. Naturforsch. **49b**, 176–185 (1994); eingegangen am 6. September 1993

Benzolhydrazine Complexes of Vanadium(III) and -(V), Methylcarbazate Complexes of Vanadium(IV) and -(V), Thiobenzoylhydrazine Complexes of Vanadium(V),
Crystal Structure

The reaction of $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with benzoylhydrazine, thiobenzoylhydrazine and O-methylcarbazate yields $[\text{V}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNCOPh})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCO}_2\text{Me})]$ (**2**), $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHC}_2\text{O}_2\text{Me})]$ (**3**) and $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCSPH})]$ (**4**). **1** is probably formed in solution by redox disproportionation. The reactions giving **2**, **3** and **4** also involve redox processes with atmospheric oxygen as oxidant and the respective hydrazine as reductant. $[\text{VO}(\text{'ONO'})(\text{NHNHCOPh})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) was formed using aqua-oxo-salicylaldehyde-L-alaninato-vanadium(IV) as precursor. The structures of **1**, **2**, **3** and **5** have been determined by single crystal X-ray crystallography.

The cation of **1** has a seven-coordinated vanadium(III) center with the two H_2O molecules at the apices of a pentagonal bipyramide, the anion contains the doubly deprotonated hydrazido(2-) ligand NHNCOPh^{2-} as N,O-chelate. **2** and **3** have very similar structures, but differ in the oxidation state of the vanadium atom and in the degree of deprotonation of the hydrazine. In **3** neutral $\text{NH}_2\text{NHC}_2\text{O}_2\text{Me}$ and in **2** the single deprotonated hydrazido(1-) ligand $\text{NHNHCO}_2\text{Me}^-$ are bound as N,O-chelates, with the O-donor in *trans*-position to the VO group. The remaining coordination sites are occupied by the ONO-donating bidentate dipic ligand. **5**, where dipic is replaced by the three-dentate salicylaldehyde-benzoyl-hydrazine, has a very similar structure to **2**. **4** with a $\text{VO}_3\text{N}_2\text{S}$ coordination sphere is the first vanadium(V) complex containing the N,S-donating hydrazido(1-) ligand NHNHCSPH^- . The following parameters are characteristic for the bonding of the NHNHR^- and NHNHR^{2-} ligands in **1**, **2** and **5**: V–N 189 ± 1 pm, N–N 134 ± 1 pm and V–N–N $122 \pm 2^\circ$.

Einleitung

Das Vorkommen von Vanadium in Lebewesen und im Erdöl hat ein großes Interesse an seinen biologischen Funktionen hervorgerufen [1, 2]. Im Gegensatz zu Eisen-, Kupfer- oder Zinkenzymen sind die Kenntnisse über die Struktur und Funktion vanadiumhaltiger Biomoleküle noch relativ gering.

Die Erforschung der Koordinationschemie des Vanadiums in den Oxidationsstufen +III, +IV und +V kann hierzu einen wichtigen Beitrag leisten. Wir haben vor kurzem die Reaktionen von Oxo- und Dioxovanadium-Komplexen der Dipicolinsäure mit Benzolhydrazin untersucht und die dabei entstandenen Hydrazino- und Hydrazido-Komplexe strukturell charakterisiert [3]. Erstmals haben wir dabei die Abstraktion eines terminal an Vanadium(+V) gebundenen Sauerstoffatoms durch ein Hydrazinderivat ohne Änderung der Oxidationsstufe des Vanadiums beobachtet.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mattes.

Dies war der Anlaß zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet. Möglicherweise durch Disproportionierung des früher von uns beschriebenen $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})] \cdot \text{NH}_2\text{NHCOPh} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entstand

$[\text{V}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNCO}_2\text{Ph})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1**), eine salzartige Verbindung mit Vanadium der Oxidationsstufe +III als Koordinationszentrum im Kation und der Oxidationsstufe +V im Anion. Die Reaktion von $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Carbazinsäuremethylester, $\text{NH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$, führte zu den eng verwandten Verbindungen

$[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCO}_2\text{Me})]$ (**2**) und $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})]$ (**3**) mit Vanadium(V) bzw. Vanadium(IV) als Zentralatom. Bei der Reaktion von $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [**3**] mit Thiobenzoylhydrazin entstand

$[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCSPH})]$ [**4**]. $[\text{VO}(\text{'ONO'})(\text{NHNHCOPh})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) isolierten wir als Produkt der Umsetzung von Aqua-oxo-salicylaldehyd-L-alaninato-vanadium(IV) [**4**] mit Benzolhydrazin. Wir berichten hier über die strukturelle und spektroskopische Charakterisierung der Komplexverbindungen **1–5**.

Experimentelles

Synthesen

$[\text{V}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNCO}_2\text{Ph})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Zu einer Lösung von 152 mg (0,5 mmol) $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [**3**] in 17 ml Wasser wird langsam eine Lösung von 204 mg (1,5 mmol) Benzoylhydrazin in 10 ml Wasser getropft. Die grüne Farbe der Lösung ändert sich dabei schlagartig nach rotbraun. Nach ein bis zwei Tagen bilden sich aus dieser Lösung schwarzbraune Kristalle. Ausbeute: 170 mg (43%).

IR (cm^{-1}): 3250 vs, vb, 1666 vs, 1650 vs, 1351 s, 1253 s, 1170 s, 1079 m, 943 m.

$[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCO}_2\text{Me})]$ (**2**) und $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})]$ (**3**)

Eine Lösung von 450 mg (5 mmol) Carbazinsäuremethylester in einem Gemisch aus 50 ml Acetonitril und 50 ml Toluol wird langsam zur tiefblauen Lösung von 304 mg (1 mmol) $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [**3**] in 100 ml Acetonitril getropft. Es erfolgt ein sofortiger Farbumschlag

nach gelbbraun bis orange. Nach wenigen Tagen wachsen orangerote Kristalle am Rand des Kolbens. Nach ein bis zwei Wochen entstehen neben den orangen Kristallen noch blockförmige dunkelgrüne bis schwarze Kristalle. Die beiden Kristallsorten lassen sich mechanisch trennen. Sie entstehen ungefähr im Verhältnis 1:1. **2** und **3** enthalten pro Formeleinheit ein Molekül des Lösungsmittels Toluol. Es wird bei Zimmertemperatur langsam abgegeben, was die Genauigkeit der chemischen Analyse beeinflusst. Ausbeute: Verbindung **2** (37%), Verbindung **3** (31%).

IR (cm^{-1}): **2**: 3130 m, 1700 s, 1670 vs, 1550 s, 1320 vs, 1150 s, 1070 s, 1000 s, 920 m. **3**: 3220 m, 1685 vs, 1665 vs, 1555 m, 1340 vs, 1175 m, 1090 m, 997 s, 920 m.

$[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCSPH})]$ (**4**)

304 mg (1 mmol) $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [**3**] werden in 100 ml Acetonitril gelöst. Zu dieser tiefblau bis violett gefärbten Lösung wird eine Lösung von 304 mg (2 mmol) Thiobenzoylhydrazin in 50 ml Acetonitril gegeben. Dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von tiefblau nach dunkelrot. Nach ein bis zwei Tagen bilden sich kleine dunkelrote büschelförmige Kristalle. Ausbeute: 65%.

IR (cm^{-1}): 3260 m, 1685 vs, 1660 vs, 1560 m, 1340 vs, 1325 s, 1170 s, 1070 m, 970 s.

$[\text{VO}(\text{'ONO'})(\text{NHNHCOPh})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**5**)

49 mg (0,36 mmol) Benzoylhydrazin werden in 10 ml Wasser gelöst und mit einer filtrierten Lösung von 10 mg (0,04 mmol) Aqua-oxo-(salicylaldehyd-alaninato)vanadium(IV) [**4**] in 10 ml absolutem Ethanol in einem Reagenzglas überschichtet. Die grau-violette Ethanol-Phase wird nach einiger Zeit rot, die farblose wäßrige Phase hellgelb. Nach Wochen bilden sich an der Phasengrenze rote büschelförmige Kristalle.

IR (cm^{-1}): 3200 s, b, 1600 vs, 1440 vs, 1330 vs, 960 s, b, 750 s, 700 vs.

Analysen	C [%]		H [%]		N [%]	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
1	43,28	42,53	3,63	3,54	11,05	10,63
2	33,62	33,64	2,88	2,51	14,20	13,09
3	39,04	36,70	3,43	3,14	13,24	12,30
4	43,90	43,87	2,97	2,63	11,14	10,96
5	56,09	54,87	4,14	4,77	11,91	11,13

Strukturuntersuchungen

Kristallographische Daten, Angaben zu den Meßbedingungen und zur Strukturverfeinerung sind in Tab. I zusammengestellt. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit Standardverfahren [5]. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet, mit Ausnahme der an Stickstoff gebundenen H-Atome in den Strukturen von **1** und **2** (nur HN(2)). Diese wurden in Differenzsynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert*.

ESR-, IR-, Raman-Spektren

Die ESR-Spektren von **2** und **4** wurden von Festkörpern bei 293 K, das von **3** in einer ethanolischen Lösung bei 77 K mittels eines Bruker-ESR-300-Spektrometers im X-Bandbereich gemessen. Die Infrarotspektren von 4000 bis 200 cm⁻¹ wurden mittels eines Perkin-Elmer-Infrarotspektrometers PE 683 aufgenommen. Die Ramanspektren wur-

den am Meßgerät Bruker IFS 66 mit Raman-Modul FRA 106 gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Komplexe

Bei der Umsetzung von [VO(dipic)(H₂O)₂] · 2 H₂O mit Benzoylhydrazin entstehen in Abhängigkeit von der Menge des verwendeten Lösungsmittels zwei unterschiedliche Produkte. Aus konzentrierten Lösungen fällt das von uns früher beschriebene [VO(dipic)(NH₂NHCOPh)] · [NH₂NHCOPh] · H₂O als Kristallpulver aus. Bis zu der oben angegebenen Lösungsmittelmenge kristallisiert diese Verbindung noch neben dem Komplexsalz **1** aus. Bei weiterer Verdünnung entsteht ausschließlich **1**. Bei dem angegebenen Lösungsmittelvolumen kristallisiert **1** auch dann in reiner Form aus, wenn das Verhältnis von [VO(dipic)(H₂O)₂] · 2 H₂O zu Benzoylhydrazin von 1 : 3 auf 1 : 2 verändert wird, allerdings erst nach längerer Zeit und nur als schwarzes Kristallpulver. Dieses Verhalten gibt einen Hinweis auf den Bildungsmechanismus von **1**, welches aus einem kationischen Vanadium(III)- und einem an-

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57933, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristallographische Daten und Daten zur Strukturaufklärung.

	1	2	3	5
Formel	[C ₂₈ H ₂₄ N ₆ O ₁₃ V ₂] · 2 H ₂ O	C ₇ H ₈ N ₃ O ₇ V	C ₇ H ₉ N ₃ O ₇ V	[C ₂₁ H ₁₆ N ₄ O ₄ V] · EtOH · H ₂ O
Raumgruppe	P1	C2/c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a (pm)	726,7(1)	2038,8(4)	783,8(2)	1266,6(3)
b (pm)	1156,5(2)	976,3(2)	1631,8(3)	1363,2(3)
c (pm)	1915,4(4)	1516,7(3)	1187,2(2)	1386,1(3)
α (°)	84,83(3)	90	90	90
β (°)	85,65(3)	98,79(3)	94,89(3)	95,45(3)
γ (°)	78,27(3)	90	90	90
V (10 ⁶ · pm ³)	1566,99	2983,5	1512,9	2382,46
Z	4	8	4	4
D _m (g · cm ⁻³)	1,67	1,640	1,57	1,415
D _c (g · cm ⁻³)	1,637	1,635	1,617	1,402
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0,68	0,68	0,67	0,45
Absorptionskorrektur	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan
Kristallgröße (mm)	0,25 × 0,2 × 0,15	0,4 × 0,4 × 0,2	0,48 × 0,24 × 0,18	0,2 × 0,1 × 0,1
Meßtemperatur (K)	293	294	173	293
Diffraktometer-Typ	CAD 4	CAD 4	Siemens R 3 m(V)	CAD 4
Meßbereich in 2 θ (°)	4–52	6–52	4–54	4–50
gemessene Reflexe	6857	2842	3439	2937
unabh. Reflexe				
mit ≥ 2 σ(I)	2961	2072	2089	1262
Anzahl der Parameter	401	218	244	175
R	0,059	0,063	0,062	0,091
R _w	0,053	0,064	0,060	0,084

ionischen Vanadium(V)-Komplex besteht: Aus konzentrierter Lösung fällt das Primärprodukt $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})] \cdot [\text{NH}_2\text{NHCOPh}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sofort aus, in verdünnter Lösung besteht Zeit zur Disproportionierung dieser Verbindung in einen Komplex des Vanadiums(III) und des Vanadiums(V).

Die gleichzeitige Bildung der Verbindungen **2** und **3** erschien zunächst überraschend, da ausgehend von einem Vanadium(IV)-Komplex nach Zugabe eines vermutlich als Reduktionsmittel wirkenden Liganden der Vanadium(V)-Komplex bevorzugt entstand. ESR-spektrometrische Messungen während des Reaktionsverlaufs brachten folgende Klärung: Beim Lösen der als Edukt verwendeten blauen Vanadium(IV)-Verbindung $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CH_3CN entsteht eine violette Lösung, die nur sehr gering ESR-aktiv ist. Sie enthält somit überwiegend einen Vanadium(V)-Komplex. Er entsteht beim langsamen Lösevorgang durch Oxidation mit Luftsauerstoff. Gibt man NH_2NHCOPh zu dieser Lösung, wird sie sofort wieder ESR-aktiv, wobei die Aktivität langsam ansteigt und nach etwa 24 h ein Maximum erreicht. Das heißt, das Hydrazinderivat reduziert diesen Vanadium(V)-Komplex zu einer Vanadium(IV)-Spezies. Nach etwa 72 h verschwindet die ESR-Aktivität weitgehend. Unter der Einwirkung von Luftsauerstoff bildet sich wieder ein Vanadium(V)-Komplex.

4 entstand durch Zugabe von Thiobenzoylhydrazin zu der o. g. blauen Vanadium(V)-haltigen Lösung. Es ist der erste Komplex des Vanadiums mit einem thiocarbonylsubstituierten Hydrazinderivat als Liganden. Der Oxidationszustand des Zentralatoms und damit der Grad der Deprotonierung des Liganden ließen sich ESR-spektroskopisch ermitteln. Das bei Zimmertemperatur registrierte Festkörperspektrum enthält zwei Sätze von je acht Linien, welche durch Kopplung des Elektronenspins im axialen Feld mit dem magnetischen Moment des ^{51}V -Kerns mit $I = 7/2$ hervorgerufen werden. Die Aufspaltung beruht auf Vanadium(IV)-Zentren, die mit einer Konzentration von 0,1–2% in einer Vanadium(V)-Matrix vorliegen. Eine reine Vanadium(IV)-Verbindung als Festkörperprobe würde im Spektrum wegen der hohen Konzentration aktiver Kerne ein Signal ohne Hyperfeinstruktur zeigen. **4** besitzt somit die Formel $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNHCSPH})]$, wobei der Hydrazido(1–)-Ligand als N,S-Chelat gebunden ist.

5 entsteht in geringen Ausbeuten bei der Reaktion des Schiffbasen-Komplexes Aqua-oxo-salicylaldehyd-L-alaninato-vanadium(IV) [4] mit Benzoylhydrazin. Offenbar wird im Verlauf der Reaktion L-Alanin durch das im Überschuß eingesetzte Benzoylhydrazin im Schiffbase-Liganden des Ausgangskomplexes ersetzt, wobei das gebildete Hydrazon als neuer ONO-Donor koordiniert. Bei anderer Reaktionsführung (siehe [6]) entsteht der dimere Vanadium(V)-Komplex $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{'ONO'})_2]$. **5** enthält nach den analytischen und schwingungsspektroskopischen Daten als weiteren Liganden ein neutrales oder ein einfach deprotoniertes Benzoylhydrazin. Seine Beschreibung als Hydrazido(1–)-Vanadium(V)-Komplex folgt eindeutig aus der Strukturaufklärung und der Messung des ESR-Spektrums (s. u.).

Schwingungsspektren

Charakteristisch für **1** ist eine sehr breite, intensive Bande im N–H- bzw. O–H-Valenzschwingungsbereich zwischen 3500 und 2500 cm^{-1} , was auf starke H-Brückenbindungen hinweist. Die Banden des dipic-Liganden liegen im üblichen Bereich [3]. νVO wird, entsprechend der negativen Ladung und des VO-Bindungsabstands (s. u.) bei 943 cm^{-1} , d. h. bei relativ kleinen Wellenzahlen beobachtet.

Auch die Spektren von **2** und **3** werden im wesentlichen durch die Banden des dipic-Liganden bestimmt. Diagnostische Hinweise über die Art und Bindung des Hydrazinliganden sind nicht zu erkennen. Die Carbonyl-Banden von **2** sind im Vergleich zu **3** um ungefähr 15 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen (1700 bzw. 1670 cm^{-1}) verschoben. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß das Spektrum von **2** zwei intensive Banden um 1340 cm^{-1} (1360 bzw. 1320 cm^{-1}), das Spektrum von **3** nur eine enthält. νVO liegt in beiden Verbindungen in Übereinstimmung mit den Strukturdaten (s. u.) außerordentlich hoch, in **2** bei 1000 cm^{-1} , in **3** bei 997 cm^{-1} . Die Schwingungen erscheinen in den Ramanspektren mit besonders hoher Intensität.

Das Spektrum von **4** enthält eine Bande im νNH -Bereich bei 3260 cm^{-1} . Im übrigen dominieren die Banden des dipic-Liganden. νVO ist im Vergleich zu **2** und **3** mit 970 cm^{-1} langwellig verschoben, vermutlich als Folge der Koordination der elektronenreichen Thiocarbonylgruppe des Hydrazinliganden in *trans*-Stellung zur VO-Gruppe.

Das sehr bandenreiche Spektrum von **5** läßt sich nur sehr schwer detailliert zuordnen. Die N–H-Valenzschwingungen liegen um 3200 cm^{-1} . Die VO-Bande fällt vermutlich bei 960 cm^{-1} mit anderen Banden zusammen.

ESR-Spektren

Das Spektrum von **3** zeigt in gefrorener ethanolischer Lösung zwei charakteristische Sätze von je acht Linien. Sie werden durch Kopplung des Elektronenspins ($S = 1/2$) mit dem Kernspin des ^{51}V -Kerns ($I = 7/2$) hervorgerufen. Dem Spektrum lassen sich die folgenden anisotropen ESR-Parameter entnehmen:

$$A_{\parallel} = 178,6 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}, g_{\parallel} = 1,927$$

$$A_{\perp} = 72,4 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}, g_{\perp} = 1,986$$

Die Spektren der festen Verbindungen **2** und **4** zeigen diese Aufspaltung ebenfalls, was auf eine Verunreinigung der ESR-inaktiven Vanadium(V)-Verbindungen durch Vanadium(IV)-Kerne mit einem Gehalt von 0,1–1% schließen läßt. Die Parameter des Festkörperspektrums von **2** (in Klammern sind die Werte von **4**) sind:

$$A_{\parallel} = 167,8 \cdot 10^{-4} (167,6 \cdot 10^{-4})\text{ cm}^{-1}, g_{\parallel} = 1,944 (1,944)$$

$$A_{\perp} = 61,8 \cdot 10^{-4} (62,9 \cdot 10^{-4})\text{ cm}^{-1}, g_{\perp} = 1,986 (1,989)$$

Die ermittelten Werte ordnen sich gut in die Daten ein, die bei Verbindungen mit vergleichbarer Vanadiumumgebung gefunden wurden [7].

Beschreibung der Strukturen

Abb. 1–4 zeigen die Strukturen, Tab. II–IV enthalten die wichtigsten Bindungsparameter der Verbindungen **1–5**.

1 ist eine salzartige Verbindung. Das Kation enthält Vanadium der Oxidationsstufe +III. Es ist siebenfach in Form einer fast regulären pentagonalen Bipyramide koordiniert. Zwei Wassermoleküle besetzen die axialen Positionen im Abstand von 202,8(6) bzw. 204,5(6) pm. In der äquatorialen Ebene gebunden sind das dreizählige Dipicolinat-Dianion und Benzoylhydrazin als neutraler N,O-Chelatligand. Die Vanadium–Sauerstoff-Abstände betragen 204,3(4)–207,1(4) pm. Deutlich größer sind die Abstände zum Pyridin-Stickstoffatom ($\text{V}(1)–\text{N}(3)$: 211,1(4) pm) und zur NH_2 -Gruppe des Hydrazins ($\text{V}(1)–\text{N}(1)$: 220,6(7) pm). Im Vanadium(IV)-Komplex $[\text{VO}(\text{dipic})\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{Ph}]$.

V(1)–O(1)	202,8(6)	V(2)–O(21)	161,2(5)
V(1)–O(2)	204,5(6)	V(2)–N(23)	205,6(5)
V(1)–N(3)	211,1(5)	V(2)–O(26)	204,1(6)
V(1)–O(6)	204,3(4)	V(2)–O(24)	202,7(5)
V(1)–O(4)	207,1(4)	V(2)–O(23)	211,3(5)
V(1)–O(3)	206,4(4)	V(2)–N(21)	187,8(6)
V(1)–N(1)	220,6(7)		
N(1)–N(2)	141,2(9)	N(21)–N(22)	135,4(8)
N(2)–C(1)	132,1(9)	N(22)–C(21)	131,7(9)
C(1)–O(3)	125,4(7)	C(21)–O(23)	127,2(8)
C(13)–O(4)	128,3(7)	C(33)–O(24)	129,5(8)
C(13)–O(5)	123,1(8)	C(33)–O(25)	122,0(10)
C(14)–O(6)	128,7(7)	C(34)–O(26)	128,5(9)
C(14)–O(7)	124,3(8)	C(34)–O(27)	122,3(11)
N(1)–H(1)	74(6)	N(2)–H(3)	95(5)
N(1)–H(2)	106(8)		

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und -winkel (°) in [V(dipic)(NH₂NHCOPh)(H₂O)₂] [VO(dipic)(NHNCOPh)] · 2 H₂O (**1**).

H-Brückenbindungen (in Klammern Bindungswinkel am H-Atom)

O(21) ... O(1)	304,0 (104)	OW(1) ... O(21)	304,9
N(1) ... O(26)	308,4 (142)	OW(1) ... O(27)	275,3
N(1) ... OW(1)	304,9 (134)	OW(1) ... OW(2)	383,4
N(2) ... O(24)	305,9 (158)	OW(2) ... O(1)	259,7
N(21) ... O(5)	290,2 (169)	OW(2) ... O(7)	276,4
O(1) ... O(4)	279,7 (161,2)		
O(2) ... O(7)	281,9 (166,8)		

O(1)–V(1)–O(2)	177,6	O(21)–V(2)–O(23)	167,6
O(4)–V(1)–N(3)	72,4	N(23)–V(2)–N(21)	155,1
O(6)–V(1)–N(3)	73,3	O(26)–V(2)–O(24)	151,8
O(6)–V(1)–N(1)	71,5	O(21)–V(2)–O(26)	95,8
O(4)–V(1)–O(3)	72,5	O(21)–V(2)–N(23)	110,6
N(1)–V(1)–O(3)	70,8	O(21)–V(2)–O(24)	95,9
O(4)–V(1)–O(6)	145,6	O(21)–V(2)–N(21)	94,2
V(1)–N(1)–N(2)	113,9	V(2)–N(21)–N(22)	125,4
N(1)–N(2)–C(1)	113,5	N(21)–N(22)–C(21)	107,4
N(2)–C(1)–O(3)	117,9	N(22)–C(21)–O(23)	121,4
V(1)–O(3)–C(1)	123,5	V(2)–O(23)–C(21)	112,2

Die Standardabweichungen der Bindungswinkel betragen 0,2 bzw. 0,5°.

verbrückte Komplex [V₂(dipot)₂]²⁻, H₂dipot = (HOOCCH₂)₂NCH₂CH(OH)CH₂N(CH₂COOH)₂ [8]. Die V–O-Abstände liegen hier im Bereich 200,4(4) bis 208,6(4) pm, die V–N-Abstände im Bereich 229,2(5) bis 232,6(5) pm.

Im Anion von **1** ist Vanadium – es besitzt hier die Oxidationsstufe +V – verzerrt oktaedrisch von einem terminalen Sauerstoffatom, dem dreizähligen Dicipolation und einem zweifach deprotonierten Benzoylhydrazin chelatartig koordiniert. Die von uns früher beschriebene Verbindung [C(NH₂)₃][VO(dipic)(NHNC(O)Ph)] enthält ein Komplexion gleicher Zusammensetzung und Struktur. Seine Bindungsparameter sind im Rahmen der Standardabweichungen mit **1** identisch.

Abb. 3. Struktur von [VO(dipic)(NH₂NHCOPh)] (**3**).

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und -winkel (°) in [VO(dipic)(NHNHCO₂Me)] (**2**) und [VO(dipic)(NH₂NHCO₂Me)] (**3**).

Verbindung	2	3
V–O(1)	157,7(4)	158,1(4)
V–O(2)	199,4(4)	201,9(4)
V–O(3)	199,7(4)	201,7(4)
V–O(6)	227,8(4)	222,4(4)
V–N(1)	204,1(4)	202,0(4)
V–N(2)	190,4(5)	214,6(4)
N(2)–N(3)	133,5(8)	140,6(6)
N(3)–C(8)	135,2(7)	131,6(8)
O(6)–C(8)	123,2(7)	124,1(6)
C(8)–O(7)	130,3(8)	134,0(7)
C(6)–O(3)	132,1(6)	130,6(7)
C(6)–O(5)	121,2(7)	121,2(7)
C(7)–O(2)	128,9(6)	129,1(6)
C(7)–O(4)	121,7(6)	123,8(6)

H-Brückenbindungen (in Klammern Bindungswinkel am H-Atom)

N(2) ... O(5)		290,1 (163)
N(2) ... O(3)	289,7 (173)	289,0 (160)
N(3) ... O(4)	266,2 (164)	279,5 (154)

O(1)–V–O(2)	98,3	97,6
O(1)–V–O(3)	99,2	101,7
O(1)–V–O(6)	168,6	164,1
O(1)–V–N(1)	109,1	105,8
O(1)–V–N(2)	95,7	90,6
O(2)–V–O(3)	151,2	151,0
O(2)–V–O(6)	81,3	83,0
O(2)–V–N(1)	76,7	76,9
O(2)–V–N(2)	103,8	107,2
O(3)–V–O(6)	85,9	84,1
O(3)–V–N(1)	76,1	77,2
O(3)–V–N(2)	97,1	94,0
O(6)–V–N(1)	81,9	89,9
O(6)–V–N(2)	73,5	74,1
N(1)–V–N(2)	154,9	162,6
V–N(2)–N(3)	122,0	112,8
N(2)–N(3)–C(8)	114,8	115,7
N(3)–C(8)–O(6)	119,3	124,1

Die Standardabweichungen der Bindungswinkel betragen 0,1 bis 0,5°.

Charakteristisch für die Bindung des Liganden NHNC(O)Ph in beiden Komplexen sind ein kurzer V–NH-Abstand von 190 ± 1 pm, was auf Doppelbindungsanteile hinweist, die Verkürzung des N–N-Abstandes von 142 ± 1 pm in HN₂NHC(OPh) auf 135 ± 1 pm sowie ein relativ großer Bindungswinkel am koordinierten Stickstoff von $124 \pm 2^\circ$. Die Lagen der an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome bestätigen dieses Bindungsmodell. N(1) ist tetraedrisch von vier Nachbarn, N(2) und N(21) sind planar von drei Nachbarn umgeben.

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und -winkel (°) in [VO('ONO')(NHNHCOPh)] · H₂O (**5**).

V–O(1)	158,3(10)	N(1)–N(2)	138,3(17)
V–O(2)	118,0(10)	N(2)–C(10)	132,7(20)
V–O(3)	191,8(10)	C(10)–O(4)	126,7(16)
V–O(4)	223,1(10)	C(21)–O(2)	128,3(17)
V–N(1)	189,6(11)	C(21)–N(4)	129,6(18)
V–N(3)	207,5(11)	N(3)–N(4)	141,9(16)
C(1)–O(3)	134,9(15)	N(3)–C(7)	131,5(18)
O(1)–V–O(2)	100,8	N(1)–V–N(3)	161,3
O(1)–V–O(3)	100,9	O(2)–V–O(3)	152,5
O(1)–V–O(4)	167,4	V–N(1)–N(2)	120,9
O(1)–V–N(1)	92,8	N(1)–N(2)–C(10)	114,3
O(1)–V–N(3)	104,1	N(2)–C(10)–O(4)	118,9
		C(10)–O(4)–V	111,1

Die Standardabweichung der Bindungswinkel beträgt 0,2–1,0°.

H-Brückenbindungen

N(2) ... O(5)	271,9
N(4) ... O(5)	281,2

Die beiden Chelatliganden bilden im Kation – bis auf eine geringfügige Verdrillung der Phenylgruppe – mit dem Zentralatom eine Ebene. Die mittleren Ebenen durch die beiden Chelatliganden des anionischen Komplexes stehen dagegen mit $96,8^\circ$ nahezu senkrecht aufeinander. Das Zentralatom V(2) liegt 28,3 pm über der Ebene durch die äquatorialen Donoratome. Wegen der Bindungsdelokalisation ist der VNNCO-Chelatring im Anion fast völlig planar. Anionen und Kationen sowie die beiden Wassermoleküle sind durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden (s. Tab. I). Das Stickstoffatom N(22) des Anions ist im Gegensatz zu N(1), N(2) und N(21) weder Akzeptor noch Donoratom für H-Brückenbindungen. Der Phenylring im Anion ist über zwei Positionen fehlgeordnet.

Die Komplexe **2** und **3** enthalten oktaedrisch koordinierte Vanadiumatome. Die Strukturen sind in bezug auf die Donorzentren und ihre Anordnung identisch (s. Abb. 2 und 3). Ein Unterschied besteht aber in der Art des Hydrazinliganden: In **3** ist NH₂NHCO₂Me ein Neutralligand, während in **2** das Hydrazinderivat am endständigen Stickstoffatom einfach deprotoniert ist. **2** ist somit, wie **4** (s. u.), ein weiteres Beispiel für einen Hydrazido(1–)-Komplex des Vanadiums. In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten (s. o.) ist dem Zentral-

atom in **2** die Oxidationsstufe +V, in **3** die Oxidationsstufe +IV zuzuordnen. Dies wird auch durch die Berechnung der Valenzsummen an den Vanadiumatomen aus Bindungslängen/Bindungsstärken-Beziehungen bestätigt [9]. Die Längen der Bindungen zum terminalen Sauerstoffatom O(1) und zu den Carboxylatgruppen des Dipicolinats (O(2) und O(3)) liegen im üblichen Bereich und sind erwartungsgemäß in der Vanadium(V)-Verbindung **2** geringfügig kürzer.

Größere Unterschiede zwischen **2** und **3** bestehen in der Bindung des Hydrazinliganden. V–N(2) ist in **3** eine koordinative Bindung $V \leftarrow NH_2$, mit der Länge 214,6(4) pm, in **2** eine kovalente Bindung V–NH mit partiellem Doppelbindungscharakter und der Länge 190,4(5) pm. Ein davon ausgehender *trans*-Effekt führt in **2** zu einer geringfügigen Verlängerung der Bindung zum Pyridinstickstoffatom V–N(1). Sie beträgt in **2** 204,1(4) gegenüber 202,0(4) pm in **3**. Die unterschiedliche Natur des Hydrazinliganden führt auch zu charakteristischen Änderungen einiger Bindungswinkel am Zentralatom beim Übergang von **2** nach **3**. Mehr als 5° betragen sie zum Beispiel bei den Winkeln O(1)–V–N(2), O(6)–V–N(1) und N(1)–V–N(2). N(2) ist in **2** sp^2 - und in **3** dagegen sp^3 -hybridisiert. Dies geht eindeutig aus dem Bindungswinkel V–N(2)–N(3) (in **2** 122°, in **3** 112,8°), dem N–N-Abstand (in **2** 133,5(7), in **3** 140,6(6) pm) sowie Anzahl und Richtung der von N(2) ausge-

henden H-Brückenbindungen hervor (s. Tab. III). Eine kurze intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung besteht auch zwischen N(3) und O(4). Sie weist, vor allem in **2**, auf den besonders aciden Charakter des an N(3) gebundenen H-Atoms hin.

Die VNNCO-Chelatringe beider Verbindungen sind jeweils weitgehend planar. Die Abweichung von der mittleren Ebene ist mit 1,9 pm im Einklang mit der stärkeren Elektronendelokalisation in **2** geringer als in **3** (5,5 pm). Das Metallatom befindet sich in **2** 34 und in **3** 29 pm oberhalb der mittleren Ebene durch die vier äquatorialen Liganden. Beide Chelatliganden, Dipicolinat und Hydrazinligand, weichen insgesamt nur wenig von einer planaren Struktur ab. Die mittleren Ebenen durch die jeweiligen Gerüstatome stehen mit 92 bzw. 96° nahezu senkrecht aufeinander. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydrazin- und Dipicolinatliganden bauen ein dreidimensionales Gitter mit großen Hohlräumen auf. Hierin befinden sich Moleküle des Lösungsmittels Toluol. Sie sind in beiden Strukturen fehlgeordnet, was die Genauigkeit der Röntgenstrukturanalyse negativ beeinflusst.

Im neutralen monomeren Komplex **5** ist das Zentralatom verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Struktur mit einer N_2O_4 -Koordinationsphäre entspricht der des Komplexes **2**. Das zweifach deprotonierte Hydrazon 'ONO', das durch Kondensation von Benzoylhydrazin mit Salicylaldehyd entstanden ist und in meridionaler Anordnung drei Koordinationsstellen besetzt, entspricht in allen Funktionen dem Dipicolinat der Komplexe **1**, **2** und **3**. Der Ligand 'ONO' ist auch in zwei weiteren, strukturell charakterisierten Komplexen $[VO('ONO')(MeOH)]$ [10] und $[V_2O_3('ONO')_2]$ [6] enthalten. Die Bindungsparameter innerhalb des Liganden und auch der V–N-Abstand variieren in allen Verbindungen nur wenig. Im Vergleich zu $[V_2O_3('ONO')_2]$ mit fünffach koordiniertem Vanadium sind die Metall–Sauerstoff-Abstände in **5** aber deutlich länger, insbesondere derjenige zum Phenolatsauerstoffatom. Wie in **2** liegt der Hydrazinligand in **5** als Hydrazido(1–)-Derivat vor. Bindungsabstände und -winkel entsprechen den Werten in **2**. Die Elementarzelle von **5** enthält pro asymmetrische Einheit je ein Molekül Wasser und Ethanol. Letzteres ist stark fehlgeordnet.

Abb. 4. Struktur von $[VO('ONO')(NHNHCOPh)]$ (**5**).

Tab. V. Vergleich der Bindungsparameter einiger Hydrazino-, Hydrazido(1-)- und Hydrazido(2-)-Komplexe des Vanadiums (Abstände in pm).

	Ligand	V–N	N–N	V–N–N	V=O _t	V–O(C)	Oxid.-Stufe	R
[VO(dipic)(NHNHR)] [–]	NHNHR	190,5(2)	136,1(3)	124,2(1)	160,8(2)	211,9(2)	+V	COPh
1 (Anion)	NHNHR	187,8(6)	135,4(8)	125,4(5)	161,2(5)	211,3(5)	+V	COPh
5	NHNHR	189,6(11)	138,3(17)	120,9(9)	158,3(10)	223,1(10)	+V	COPh
2	NHNHR	190,4(5)	133,5(8)	122,0(4)	157,7(4)	227,8(4)	+V	COOMe
3	NH ₂ NHR	214,6(4)	140,7(6)	112,8(4)	158,3(4)	222,5(4)	+IV	COOMe
[VO(dipic)(NH ₂ NHR)]	NH ₂ NHR	213,1(4)	142,4(6)	113,5(3)	160,1(4)	219,1(3)	+IV	COPh
1 (Kation)	NH ₂ NHR	220,6(7)	141,2(9)	113,9(4)	–	206,4(4)	+III	COPh

Struktur und Bindung der Liganden NH₂NHR, [NHNHR][–] und [NHNHR]^{2–} (R = COPh und COOMe)

In Tab. V sind Daten aus Strukturanalysen von insgesamt sieben Vanadiumkomplexen zusammengestellt, in denen die genannten Liganden als N,O-Chelate gebunden sind. Diese Daten ergeben ein in sich konsistentes Bild. Die Strukturen der deprotonierten Hydrazinliganden unterscheiden sich vom Neutralliganden NH₂NHR vor allem im V–N- und N–N-Bindungsabstand sowie im V–N–N-Winkel. Die Bindungsordnungen der genannten Bindungen sind größer als eins. Dies gilt auch für die C–N-Bindung mit Bindungslängen von 134 bis 136 pm. Struktur und Bindung der Liganden [NHNHR][–] und [NHNHR]^{2–} lassen sich daher nur durch eine Reihe mesomerer Grenzstrukturen beschreiben, deren jeweiliger Anteil im Einzelfall nur schwer abzuschätzen ist (siehe Schema). Die Formen B und D, entsprechend einer Diazen- bzw. protonierten Diazenstruktur – mit koordinativer Bindung der

Carbonylgruppe – werden durch den von der Oxo-vanadiumgruppe ausgehenden *trans*-Effekt begünstigt. So weist insbesondere die in der Verbindung **2** sehr kurze (von N_α ausgehende) Wasserstoffbrückenbindung (266 pm) zusammen mit dem ebenfalls kurzen N–N-Abstand (133,5(8) pm) auf einen beträchtlichen Anteil der Grenzstruktur D hin.

In Komplexen des Rheniums sind die obengenannten charakteristischen Bindungsparameter zum Teil auch noch zwischen den Ligandentypen [NHNHR][–] und [NHNHR]^{2–} verschieden [11]. In der Reihe der Vanadiumverbindungen gilt dies nur für die Länge der V–O(C)-Bindung (s. Tab. V). Sie ist, bedingt durch die höhere Basizität des O-Donoratoms in den Komplexen des formal zweifach negativ geladenen Liganden HNHR, um 12–16 pm kürzer als in den Komplexen mit HNHR als Ligand. In Übereinstimmung damit kommt es bei den ersteren zu einer Aufweitung der terminalen V=O-Bindung um ungefähr 3 pm.

Die hier beschriebenen Hydrazidokomplexe des Vanadiums unterscheiden sich von den vergleichbaren Komplexen des Molybdäns und Rheniums [11, 12] in den Donoratomen der Koliganden und in der Valenzelektronenzahl. Die Verbindungen der schwereren Übergangsmetalle erfüllen fast ausnahmslos die 18-Elektronenregel, in der Koordinationssphäre überwiegen „weiche“ Donoratome,

insbesondere Schwefel. Außer mit den oben genannten Liganden bilden diese Metalle auch Komplexe mit den dazu tautomeren Liganden $[\text{NH}_2\text{NR}]^-$ und $[\text{NNHR}]^{2-}$, mit Diazenidoliganden $[\text{NNR}]^-$ sowie mit „side-on“-gebundenen Hydrazinderivaten. Diese vielfältigen Möglichkeiten sind bisher am Zentralatom Vanadium nicht realisiert.

-
- [1] D. Rehder, *Angew. Chem.* **103**, 152 (1991); A. Butler, C. J. Carranao, *Coord. Chem. Rev.* **109**, 61 (1991).
- [2] D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **205**, 239 (1993).
- [3] A. Sundheim, R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **48b**, 125 (1993).
- [4] R. Hämäläinen, U. Turpeinen, M. Ahlgren, *Acta Crystallogr.* **C41**, 1726 (1985).
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS for Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
- [6] A. Sundheim, R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1848 (1993).
- [7] Ch. R. Cornman, J. Kampf, M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **31**, 2035 (1992); G. R. Hanson, Th. A. Kabanos, A. D. Keramidas, D. Mentzafos, A. Terzis, *Inorg. Chem.* **31**, 2587 (1992); St. G. Brand, N. Edelstein, C. J. Hawkins, G. Shalimoff, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **29**, 434 (1990).
- [8] J. C. Robles, Y. Matsuzaka, S. Inomata, M. Shimoi, W. Mori, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **32**, 13 (1993).
- [9] N. E. Brese, M. O'Kneefe, *Acta Crystallogr.* **B47**, 192 (1991).
- [10] K. Ludwig, U. Schilde, E. Uhlemann, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 669 (1993).
- [11] A. Möhlenkamp, R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1167 (1990) und **47b**, 969 (1992).
- [12] R. Mattes, H. Scholand, U. Mikloweit, V. Schrenk, *Z. Naturforsch.* **42b**, 589 (1987) und 599 (1987); *Chem. Ber.* **120**, 783 (1987).