

Kristallstruktur von μ -Oxo-bis[oxo-salicylaldehydbenzoylhydrazonato(2-)]vanadium(V)

Crystal Structure of μ -Oxo-bis[oxo-salicylaldehydbenzoylhydrazonato(2-)]vanadium(V)

Angelika Sundheim, Rainer Mattes*

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

Z. Naturforsch. **48b**, 1848–1850 (1993); eingegangen am 16. Juli 1993

Vanadium(V) Complexes, Schiffbase Complexes, Crystal Structure

The dimeric title complex contains a $V_2O_3^{4+}$ unit with a rather small (112.6°) V–O–V angle and exhibits crystallographic C_2 symmetry. Each vanadium center is equatorially coordinated by the tridentate doubly deprotonated hydrazone formed from salicylaldehyde and benzoylhydrazine. The coordination sphere is distorted square pyramidal. Crystal data: orthorhombic, space group $Pnc2$, $a = 758.2(2)$, $b = 1454.4(3)$, $c = 1186.1(2)$ pm, $Z = 4$, 1137 reflections, 184 parameters, $R(R_w) = 0.032(0.032)$.

1. Einleitung

Im Verlauf unserer Untersuchungen über Koordinationsverbindungen des Vanadiums mit substituierten Hydrazinen [1] isolierten wir bei der Reaktion von Aqua-oxo-salicylaldehyd-L-alaninato-vanadium(IV) [2] schwarze quaderförmige Kristalle, deren spektroskopische und analytische Daten zunächst nicht zu interpretieren waren. Zur weiteren Charakterisierung haben wir daher eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Sie ergab, daß bei der genannten Reaktion kein Hydrazinkomplex, sondern die Titelverbindung μ -Oxo-bis[oxo-salicylaldehyd-benzoylhydrazonato(2-)]vanadium(V) (**1**) entstand. Offenbar wurde im Verlauf der Reaktion L-Alanin durch das im Überschuß eingesetzte Benzoylhydrazin im Schiffbase-Liganden des Ausgangskomplexes ersetzt. (Eine ähnliche Reaktion wurde vor kurzem von D. Rehder *et al.* beobachtet [3].) Das Dianion des aus Benzoylhydrazin und Salicylaldehyd gebildeten Hydrazons fungiert in **1** als dreizähliger ONO-Donorligand.

In jüngster Zeit wurden im Zusammenhang mit Untersuchungen zur biologischen Funktion von

Vanadium eine Reihe weiterer Komplexe mit dreizähligen diaciden Schiffbase- und Hydrazon-Liganden dargestellt. Darunter sind sowohl monomere Oxo- und „Nonoxo“-Komplexe als auch dimere μ -Oxo(bisoxo)-Komplexe [2–9]. Die Struktur von **1** ist insbesondere wegen der kürzlich von Uhlemann *et al.* publizierten Strukturen des monomeren Komplexes $VO(„ONO“)(OCH_3) \cdot CH_3OH$ (**2**) und des zu **1** analogen dimeren Komplexes μ -Oxo-bis[oxo-{2-(2'-hydroxyphenyl)-chinolin-8-olato(2-)}]vanadium(V)] (**3**) von Interesse [5, 9]. Einen Hinweis auf die Existenz von **1** fanden diese Autoren im Massenspektrum des Reaktionsproduktes von Salicylaldehydbenzoylhydrazon mit Vanadylacetylacetonat mit einem Peak bei $m/z = 626$, entsprechend der Molmasse von **1**. **1** und **3** zeichnen sich durch eine besonders stark gewinkelte V–O–V-Brücke aus.

2. Experimentelles

Synthese von $V_2O_3(„ONO“)$ (**1**)

55 mg (0,2 mmol) Aqua-oxo-(salicylaldehydalaninato)vanadium(IV) [4] wurden in der Wärme in 13 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 80 mg (0,6 mmol) Benzoylhydrazin in 10 ml Acetonitril versetzt. Die Farbe änderte sich dabei von dunkelviolett nach rot. Nach ca. einer Woche bildeten sich kleine schwarze Kristalle. Sie wurden mit Wasser gewaschen und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert.

Analyse: $C_{28}H_{20}N_4O_7V_2$ (626,1)

Ber. C 53,67 H 3,19 N 8,95%,

Gef. C 54,54 H 3,81 N 8,53%.

Strukturuntersuchung

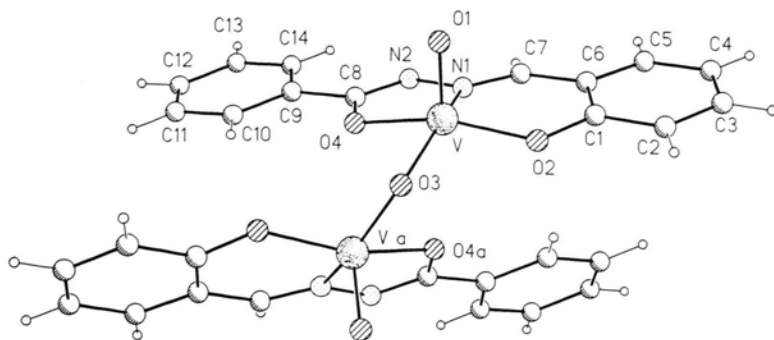
1 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnc2$ mit $a = 758,2(2)$, $b = 1454,4(3)$, $c = 1186,1(2)$ pm, $V = 1,308$ nm³, $Z = 4$, $Dichte_{ber} = 1,59$ und $\mu = 7,7$ cm⁻¹. Mittels eines CAD 4-Diffraktometers wurden an einem Kristall der Größe $0,15 \times 0,2 \times 0,35$ mm die Intensitäten von 2711 Reflexen ($4 \leq 2\theta \leq 54^\circ$) gemessen; davon waren 1137 unabhängig und genügten dem Kriterium $F_o \geq 4,0 \sigma(F_o)$. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet. Mit 184 Parametern und dem Gewichtungschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0,0003 \cdot F_o^2$ wurden der $R(R_w)$ 0,032 (0,032) erreicht*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57721, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. R. Mattes.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen
0932-0776/93/1200-1848/\$ 01.00/0



Abb. 1. Molekülstruktur von **1**.

3. Beschreibung und Diskussion der Struktur

1 besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie, da das Sauerstoffatom der V–O–V-Brücke auf einer zweizähligen Drehachse liegt (s. Abb. 1). Vanadium besitzt die Oxidationsstufe +V und ist in der ersten Koordinationssphäre quadratisch pyramidal mit dem terminalen Sauerstoffatom als axialem Liganden koordiniert. Die Länge dieser Bindung liegt mit 156,9(3) pm im üblichen Bereich. Das Dianion des Hydrazons koordiniert meridional in der Basis-ebene. Die Bindung zum phenolischen Sauerstoff O(2) ist mit 181,4(3) pm deutlich kürzer als zum gegenüberliegenden Carboxylatsauerstoff O(4) [194,7(3) pm]. Offensichtlich spielen hier π -Bindungsanteile und der *trans*-Effekt eine Rolle. Auch der Iminstickstoff N(1) ist mit einem Abstand von 208,1(4) pm relativ schwach gebunden. Ähnliche Abstände, zwischen 200 und 213 pm, wurden in den vergleichbaren Schiffbase-Komplexen gefunden [2–9]. Die Bindungslänge zum Brückenatom O(3) beträgt 180,1(2) pm.

Die mittlere Abweichung von der Ebene durch die Gerüst-atome des Liganden beträgt 5,8 pm, Vanadin liegt 45,8 pm außerhalb von ihr. Der Abstand des Zentralatoms zur Ebene durch die vier äquatorialen Donoratome beträgt 44,2 pm; in **3** ist er mit 43,7 pm nur unwesentlich kleiner. Bei starker Annäherung eines 6. Liganden in der *trans*-Position wird er auf ca. 30 pm verkürzt [1]. Die Abstände innerhalb des Liganden entsprechen denen im oktaedrischen monomeren Komplex **2** [9]. Bemerkenswert kurz ist die Bindung C(8)–N(2) mit 129,1(6) pm. N(2) ist deprotoniert. Im Gitter kommt es durch die Stapelung der Moleküle über ein Symmetriezentrum hinweg zu einem kurzen Abstand von 288,0 pm zwischen den terminalen Sauerstoffatomen O(1).

Eine besondere Diskussion erfordert der ungewöhnlich kleine V–O–V-Bindungswinkel von 112,6(2)°. Er beträgt in dem vergleichbaren Komplex **3** 107,3° [9]. Als eine Ursache wird dort die

Annäherung eines Sauerstoffatoms in der einen Molekülhälfte an die *trans*-Position des Zentralatoms in der anderen Molekülhälfte auf den Abstand von 251,0 pm sowie eine Attraktion zwischen den übereinanderliegenden π -Systemen der Liganden angesehen. Eine analoge Donorfunktion besitzt in **1** das Carboxylatsauerstoffatom O(4). Der Abstand V–O(4a) beträgt allerdings 268,4(3) pm. Eine Attraktion zwischen den π -Systemen der Liganden ist in **1** nicht möglich, da der Öffnungswinkel zwischen den Ligandenebenen 59,9° beträgt.

Eine Durchsicht der Literatur [3, 5, 6, 9] zeigt, daß in Schiffbase-Komplexen der Formel $V_2O_3(LLL)_2$ (LLL = dreizähliger Schiffbase-Ligand) die V–O–V-Winkel zwischen 107 und 180° liegen [4, 6, 7, 9]. Die zusätzliche Koordination von Phenolato- oder Alkoxo-Gruppen in *trans*-Stellung zur terminalen V–O-Gruppe scheint in einigen Fällen eine ausschlaggebende Rolle für kleine V–O–V-Winkel zu besitzen. Im vorliegenden Fall ist sie aber außerordentlich schwach. Auch sind die π -Systeme

Tab. I. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) in **1**.

V–O(1)	156,9(3)	C(1)–O(2)	133,6(5)
V–O(2)	181,4(3)	C(8)–O(4)	131,3(5)
V–O(3)	180,1(2)	C(8)–N(2)	129,1(6)
V–O(4)	194,7(3)	N(1)–N(2)	139,4(6)
V–N(1)	208,1(4)	N(1)–C(7)	130,3(6)
V...O(4a)	268,4(3)	V...V(a)	299,7(2)
O(1)–V–O(2)	103,6	O(3)–V–O(4)	85,1
O(1)–V–O(3)	107,0	O(3)–V–N(1)	149,3
O(1)–V–O(4)	102,8	O(4)–V–N(1)	74,0
O(1)–V–N(1)	99,5	O(4)–V–O(4a)	74,6
O(1)–V–O(4a)	172,0	C(7)–N(1)–N(2)	115,0
O(2)–V–O(3)	104,4	N(1)–N(2)–C(8)	107,9
O(2)–V–O(4)	147,8	O(4)–C(8)–N(2)	122,1
O(2)–V–N(1)	83,7	V–O(3)–V(a)	112,6

Die Standardabweichungen der Bindungswinkel betragen 0,1°.

weit voneinander entfernt. Eventuell spielen Packungseffekte eine Rolle. Sie sind bei der großen Ausdehnung des planaren Ligandengerüsts nur

schwer abzuschätzen. Die Ursache für den kleinen V–O–V-Brückenbindungswinkel in **1** ist somit nicht eindeutig zu ermitteln.

-
- [1] A. Sundheim, R. Mattes, Z. Naturforsch. **48b**, 125 (1993).
- [2] R. Hämäläinen, U. Turpeinen, M. Ahlgrén, Acta Crystallogr. **C41**, 1726 (1985).
- [3] V. Vergopoulos, W. Pribsch, M. Fritzsche, D. Rehder, Inorg. Chem. **32**, 1844 (1993).
- [4] A. A. Diamantis, J. M. Frederiksen, M. A. Salem, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, Aust. J. Chem. **39**, 1081 (1986) und Aust. J. Chem. **41**, 453 (1988).
- [5] W. Banske, E. Ludwig, E. Uhlemann, F. Weller, K. Dehnicke, W. Herrmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **613**, 36 (1992).
- [6] K. Nakajima, M. Kojima, K. Toriumi, K. Saito, J. Fujita, Bull. Chem. Soc. Jpn. **62**, 760 (1989).
- [7] C. J. Carrano, Ch. M. Nunn, R. Quan, J. A. Bonadies, V. L. Pecoraro, Inorg. Chem. **29**, 944 (1990).
- [8] K. Ramesh, T. K. Lal, R. N. Mukherjee, Polyhedron **11**, 3083 (1992).
- [9] K. Ludwig, U. Schilde, E. Uhlemann, F. Weller, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 669 (1993).