

Darstellung und Eigenschaften von Vanadyl(IV)-Saccharinat

E. G. Ferrer, S. B. Etcheverry, und E. J. Baran

Química Inorgánica (QUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
1900-La Plata, Argentinien

Preparation and Properties of Vanadyl(IV) Saccharinate

Summary. The synthesis of a new vanadyl(IV)/saccharin complex is reported. Its bonding characteristics differ considerably from all known divalent metal-saccharinates. In this complex a $\text{VO}(\text{OH})^+$ moiety is coordinated to a saccharin molecule through its carbonyl oxygen and to a saccharinate ion through its deprotonated nitrogen. Two water molecules complete the coordination sphere. X-ray powder diagrams, infrared- and electronic absorption-spectra were recorded and analyzed for the characterization of the compound and its coordination properties. Besides, the magnetic susceptibility and the thermal behaviour were also investigated.

Keywords. Vanadyl(IV) saccharinate; IR spectra; Electronic spectra; Magnetic and thermal behaviour.

Einleitung

In letzten Jahren entstand wieder wachsendes Interesse an Metallkomplexen des Saccharins (*o*-Sulphobenzimid, Abb. 1). Dies hängt vor allem mit der vermuteten karzinogenen Wirkung dieser Verbindung zusammen [1–4]. Dabei fehlen aber noch immer eingehende und systematische Untersuchungen an Metall-Saccharinaten von biologisch wichtigen Kationen.

Bisher liegen Strukturdaten für verschiedene Metallkomplexe der allgemeinen Formel $[M^{\text{II}}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $M^{\text{II}} = \text{Fe}$, Co , Ni , Cu [5], Mn [6], Cr , Zn [7, 8] und V vor [9].

Vor kurzem haben wir auch das ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum und das Raman und Resonanz-Raman-Spektrum des $\text{Fe}(\text{II})$ Saccharinats [10] sowie des magnetische Verhalten und die Elektronenspektren einiger dieser zweiwertigen Metall-Saccharinate [11] untersucht.

Im Rahmen dieser Untersuchungen erschien es nun interessant festzustellen, ob Saccharin auch mit dem VO^{2+} -Kation in Wechselwirkung tritt. Diese Möglichkeit wäre auch vom Standpunkt der Biochemie des Vanadins besonders interessant, da dieses Kation anscheinend eines der wichtigsten Vanadin-Spezies in biologischen Systemen ist [12, 13].

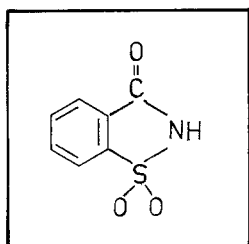


Abb. 1. Saccharin Molekül (*SacH*) (im Text bedeutet *Sac* das deprotonierte Molekül)

Ergebnisse und Diskussion

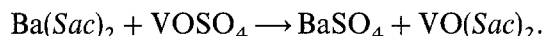
Zur Darstellung der Verbindung

Saccharinate der zweiwertigen Übergangsmetalle lassen sich ganz einfach durch Umsetzung wäßriger Lösungen des Natrium-Salzes von Saccharin mit den entsprechenden Acetat-, Chlorid oder Metall-Nitrat darstellen. Die Komplexe kristallisieren gewöhnlich nach kurzer Zeit direkt aus der Lösung (vgl. z.B. [14–17]).

Entsprechend dieser einfachen Vorschrift haben wir zunächst versucht, ein entsprechendes Vanadyl(IV)-Saccharinat aus VOCl_2 -bzw. VOSO_4 -Lösungen darzustellen. Die entsprechenden Lösungen ändern jedoch nach einiger Zeit ihre Farbe, ohne daß Kristallbildung eintritt.

Weiterhin wurde versucht, Saccharin mit einer Aufschlämmung frisch dargestelltem VO(OH)_2 [18] umzusetzen. Beide Substanzen, im Molverhältniss $\text{SacH}:\text{VO(OH)}_2$ 2:1 wurden längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Überschüssige VO(OH)_2 abfiltriert und die bläulich-grüne Lösung an der Luft langsam eingedampft; nach einiger Zeit schied sich ein nicht einheitlichegefärbter weiß-grünlicher Niederschlag ab.

Schließlich haben wir versucht, daß gesuchte Saccharinat durch doppelte Umsetzung zu gewinnen, gemäß:



Die dabei erhaltene Lösung wurde anschließend auf unterschiedliche Weise behandelt: a) langsames Eindunsten an der Luft oder unter N_2 -Atmosphäre erbrachte einen inhomogenen grau-grünlichen Niederschlag; b) Lagerung der Lösung im Kühlschrank gab nach einigen Tagen eine ganzgeringe Menge eines grünlichen Pulvers; c) Zugabe von Ether oder Aceton brachte ebenfalls nur kleinere Mengen eines grünlichen Niederschlags. Um die Ausbeute zu erhöhen und die teilweise Zersetzung, welche anscheinend nach einiger Zeit eintritt, zu vermeiden, haben wir die Substanz schließlich durch Gefriertrocknung als Pulver von hohem Reinheitsgrad erhalten (eine ausführliche Darstellungsvorschrift ist im experimentellen Teil d. Arbeit wiedergegeben).

Die Substanz wird in Form eines oliv-grünen Pulvers erhalten. Die chemische Analyse zeigte eindeutig, daß ein 2:1 Saccharin:Vanadyl(IV) Komplex vorliegt. Die genaue Zusammensetzung wird in vorliegender Arbeit diskutiert.

Chemische Eigenschaften

Löslichkeit: Schwach löslich in Wasser und geringfügig mehr in N, N'-Dimethylformamid. Unlöslich in Ethanol, Aceton und Acetonitril.

Beständigkeit: An der Luft, falls gut getrocknet, und im geschlossenen Gefäße aufbewahrt, tritt auch nach längerer Zeit keine bemerkenswerte Zersetzung ein.

Im Zusammenhang mit der Beständigkeit der Verbindung ist die Beobachtung besonders interessant, daß immer wieder der gleiche 2:1 Komplex entsteht, unabhängig davon, ob man bei der Darstellung ein Saccharinat:Vanadyl(IV) Verhältniss von 1:1 oder 3:1 einsetzt. Im ersten Falle ist das Präparat mit VO_2SO_4 und im zweiten mit einem Saccharinat-Überschuss verunreinigt.

Röntgenographische Untersuchung

Von dem erhaltenen Produkt wurden Röntgenpulverdiagramme aufgenommen. Diese erbrachten eine Reihe gut definierter – und bei verschiedener Darstellungen gut reproduzierbarer – Reflexe, welche zur Charakterisierung der Substanz in Tabelle 1 angeführt sind.

Zum Vergleich haben wir auch die Pulverdiagramme von $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Zn}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen, welche man als Prototypen für die Reihe der monoklinen Saccharinate der zweiwertigen Übergangsmetallkationen [5] ansehen kann. Die Diagramme dieser Komplexe sind von denjenigen der Vanadyl-Verbindung sehr verschieden, wodurch man eindeutig behaupten kann, daß das Vanadyl-Saccharinat mit diesen anderen Saccharinaten nicht isostrukturell ist.

Weiterhin haben wir das Pulverdiagramm mit dem Rechenprogramm TREOR von Werner et al. [19] ausgewertet. Erste Ergebnisse lassen vermuten, daß auch hier eine monokline Elementarzelle vorliegt.

Tabelle 1. Pulverdiagramm der Vanadyl(IV)/Saccharin-Komplexes

$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
6.23	6	3.473	28
5.98	20	3.266	15
5.80	18	3.200	6
5.59	72	3.047	6
4.70	33	2.931	5
4.456	35	2.898	4
4.167	14	2.793	5
3.933	22	2.658	5
3.760	30	2.561	5
3.569	100	2.495	4

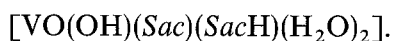
Strukturvorschlag und IR-Spektrum

Die eingehende Untersuchung des neuen Komplexes zeigte sofort eindeutig, daß die Bindungsverhältnisse in diesem Falle anders als bei den bisher untersuchten $M(II)$ -Saccharinaten sind. Bei letzteren besitzen die Metallionen eine praktisch oktaedrische Koordinationssphäre. Diese bildet sich mit den zwei in *trans*-Stellung liegenden Saccharinat-Ionen welche M^{II} -N-Bindungen ausbilden und vier Wassermoleküle welche die äquatorialen Positionen besetzen [5–9].

Im Vanadyl(IV)-Komplex liegen dagegen völlig andere Verhältnisse vor. Zum ersten zeigte die IR-Untersuchung, daß die zwei vorliegenden Saccharin-Liganden nicht äquivalent sind. Eines dieser Moleküle geht eine normale V-N-Bindung ein, während das andere protoniert vorliegt und über das Sauerstoffatom der Carbonyl-Gruppe mit dem Metallatom in Wechselwirkung tritt.

Somit ergibt sich die Frage, auf welche Weise das VO^{2+} -Kation neutralisiert wird. Da der *pH*-Wert der Komplex-Lösung vor der Gefriertrocknung bei etwa 3.2 liegt, kann man annehmen, daß für das Metallion ein Gleichgewicht zwischen den Spezies VO^{2+} und $VO(OH)^+$ vorliegt (vgl. z.B. [13, 20]), welches sich während der Trocknung zugunsten der Hydroxospezies verschiebt. Somit entsteht also eine Koordinationssphäre in welcher eine OH^- -Gruppe in *trans*-Stellung zur Oxo-Gruppe vorliegt. Die vier äquatorialen Plätze werden somit durch ein Saccharin N-Atom, ein Saccharin O-Atom des zweiten Saccharins und zwei O-Atome von Wassermolekülen besetzt.

Dies bedeutet, daß man dem Komplex wie folgt formulieren kann:



Dieser Strukturvorschlag erhält durch die folgende Analyse des IR-Spektrums eine eindeutige Bestätigung und wird auch durch die weiterhin diskutierten, Messungen unterstützt.

Der Vergleich des IR-Spektrums des Vanadyl(IV)-Komplexes mit demjenigen anderer Metallsaccharinate [14, 15] zeigt sofort, daß im vorliegenden Fall tatsächlich andere Bindungsverhältnisse vorliegen.

In Abb. 2 haben wir die IR-Spektren von reinem Saccharin mit demjenigen des Vanadyl(IV)-Komplexes verglichen. Die Lage der gemessenen Banden, sowie die Zuordnung der wichtigsten Schwingungen ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Im Bereich zwischen 3800 und 2400 cm^{-1} zeigt das Saccharin die C–H sowie die N–H Streckschwingungen. Letztere Bande, welche bei 2697 cm^{-1} auftritt, ist durch Wasserstoffbrückenbindung etwas verbreitert [14, 21]. Im Falle des Komplexes verbreitert sich dieser ganze Bereich sehr stark durch die zusätzliche Anwesenheit der O–H-Streckschwingungen der Wassermoleküle und der OH-Gruppe. Letztere Schwingung ist leider, wegen der erwähnten Verbreiterung nicht direkt und einwandfrei zu erkennen.

Das erste – und interessanteste – Merkmal des Spektrums des Vanadyl(IV)-Komplexes ist die Anwesenheit einer N–H Bande. Diese Bande ist bei allen anderen bisher untersuchten zweiwertigen Metall-Saccharinaten nicht zu erkennen, was in Übereinstimmung mit den Strukturdaten dieser Komplexe steht und einen eindeutigen Beweis für die Deprotonierung dieser Gruppe und das Entstehen von M^{II} -N-Bindungen liefert.

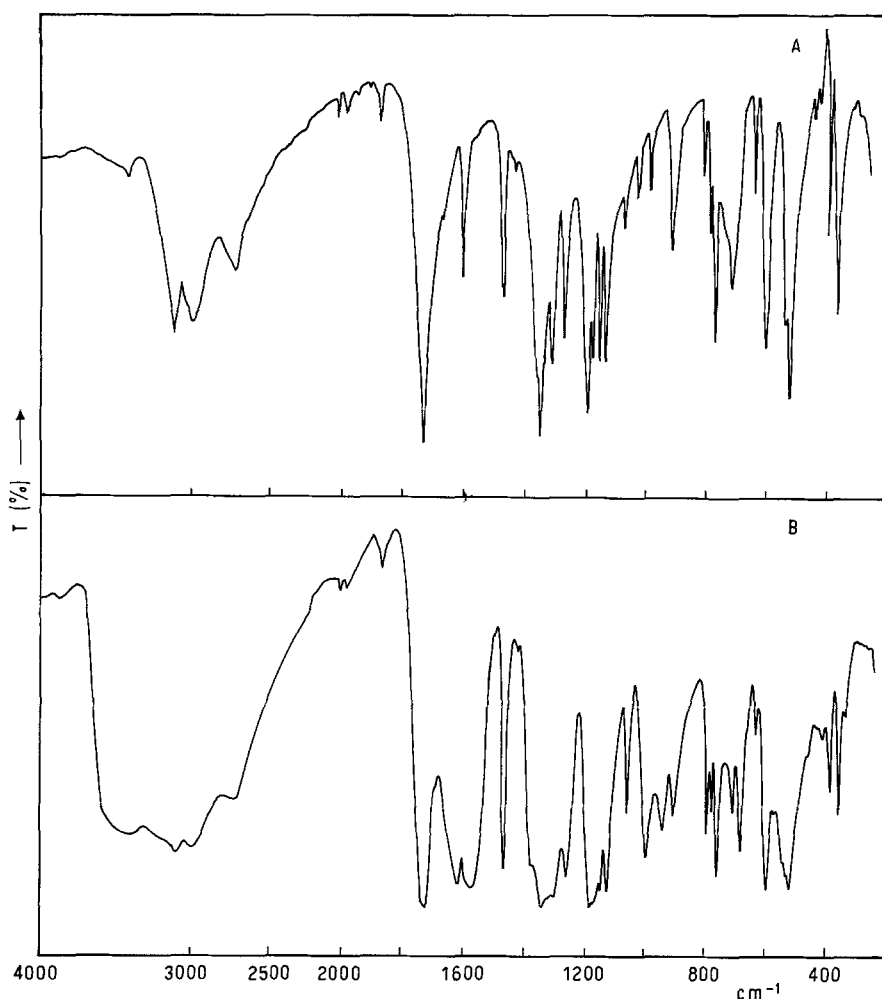


Abb. 2. IR-Spektren von Saccharin (A) und des neuen Vanadyl/Saccharin-Komplexes (B)

Im Bereich zwischen 2010 und 1700 cm^{-1} sind einige ganz schwache Banden zu beobachten, welche gewöhnlich Oberton-Schwingungen zugeordnet werden [22].

Die nächste auffallende Tatsache ist das Vorhandensein einer $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande welche sowohl im Komplex wie auch im freien Saccharin praktisch die gleiche Frequenz aufweist. In anderen M^{II} -Saccharinaten ist diese Bande deutlich nach niederen Wellenzahlen verschoben, was gewöhnlich auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt wird [14, 15] aber vielleicht auch durch die Umbildung der Elektronendichte über das ganze Saccharin-Molekül nach der Deprotonierung erklärt werden kann [23]. Die Tatsache, daß im Vanadyl(IV)-Komplex diese Bande praktisch unverändert bleibt ist also ein Beweis, daß hier diese $\text{C}=\text{O}$ Bindung praktisch nicht zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beansprucht wird und daß dasjenige Saccharin Molekül, welches über Stickstoff zu Vanadin gebunden ist, diese $\text{C}=\text{O}$ -Bindung unverändert beibehält.

Die nächste Bande, welche im freien Saccharin bei 1596 cm^{-1} auftritt und einer $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung des Phenylringes zugeordnet wird, erscheint im Komplex

Tabelle 2. Lage der gemessenen IR-Banden (in cm^{-1}) und Zuordnung der wichtigsten charakteristischen Schwingungen

Saccharin	VO/Komplex	Zuordnung	Saccharin	VO/Komplex	Zuordnung
–	3400 sSt, br	$\nu(\text{OH})$	797 m	792 St	
			775 St	777m	
3093 sSt	3096 St, br		759 sSt		$\delta(\text{CH})_{\text{out pl}}$
	2987 St	$\nu(\text{CH})$		757 sSt	
2968 sSt			728 Sch		
			704 sSt	708 m	
2697 St	2691 m, br	$\nu(\text{NH})$	–	679 sSt	$\nu(\text{V}-\text{OH})?$ +
2010 S	2005 sS			656 Sch	$\nu(\text{V}-\text{OH}_2)?$
1976 S		Obertöne			
1972 sS	1960 sS	(vgl. Text)	631 St	629 sS	
1903 sS	1900 sS				
1867 m	1860 S		592 sSt	594 sSt	
1721 sSt	1727 sSt	$\nu(\text{C}=\text{O})$	530 Sch	530 Sch	
1596 St	–	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$		527 Sch	vgl. Text
			517 sSt	516 sSt, br	
	1618 sSt	$\nu(\text{C}=\text{O}) +$		457 Sch	
	1579 sSt, br	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}} + \delta(\text{H}_2\text{O})$			
			430 S	430 sS	
1465 Sch	1466 sSt		412 S	411 S	
1458 sSt					
1419 S	1400 sS		386 Sch	385 S	
	1373 S		383 m		
1348 sSt	1337 sSt, br	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	357 sSt	356 St	
1322 Sch	1322 Sch			337 S	
1299 sSt	1299 sSt	$\nu(\text{CN})$			
1257 sSt	1260 St	$\delta(\text{CO})_{\text{in pl.}}$			
1179 sSt	1178 sSt, br	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$			
1163 St	1160 Sch				
1140 sSt	1139 Sch	$\delta(\text{CH}_2)$			
1122 sSt	1123 sSt				
1056 m	1057 St				
1014 m					
1007 Sch					
–	998 sSt	$\nu(\text{V}=\text{O})$			
973 m	–				
–	936 m	$\delta(\text{V}-\text{OH})?$			
900 St	901 m	$\nu(\text{SN})?$			

sSt sehr Stark; St Stark; m: mittelstark; S Schwach; sS sehr Schwach; Sch Schulter; br breit

deutlich verschoben und stark verbreitert. Zur weiteren Verbreiterung in diesen Bereich trägt sicherlich auch die Anwesenheit der $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung bei. In diesem Bereich tritt beim Komplex auch noch eine zweite $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande auf. Diese ist mit dem zweiten Saccharin Molekül verbunden (dasjenige, welche eine V–O–C-Bindung eingeht). Diese Bindung erfährt also eine ähnliche Schwächung wie die, die bei den normalen M^{II} -Saccharinat-Komplexen nach Ausbildung der M–N-Bindung eintritt und die, wie bereits erwähnt wurde, entweder durch Wasserstoffbrückenbildung oder Umordnung der Elektronendichte verursacht wird.

Die beiden $\nu(\text{SO}_2)$ -Schwingungen bleiben praktisch beim Übergang vom reinem Liganden zum Komplex unverändert. Auch in diesem Aspekt unterscheidet sich der Vanadyl(IV)-Komplex von den anderen M^{II} -Saccharinaten. In diesen zuletzt genannten Komplexe verschieben sich diese Banden immer nach niederen Frequenzen. Dies beweist, daß im vorliegenden Fall die SO_2 -Gruppen weder koordiniert sind, noch durch Wasserstoffbrücken beansprucht werden.

Die Zuordnung der $\delta(\text{CH})$ und $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen ist nicht ganz eindeutig und beruht auf allgemeinen Literaturangaben [16, 22].

Die breite und gut definierte Bande bei 998 cm^{-1} ist eindeutig der V=O-Streckschwingung des Vanadyl(IV)-Kations zuzuordnen. Die Lage dieser Bande zeigt, daß sich diese Bindung durch Komplexierung nicht alzu stark ändert (sie liegt z.B. beim $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ bei 980 cm^{-1} [24, 25]).

Die andere neue Bande in diesem Bereich, welche bei 936 cm^{-1} auftritt, ist möglicherweise der $\delta(\text{OH})$ -Schwingung zuzuordnen (vgl. z.B. [26]). Die entsprechende V–OH-Streckschwingung könnte die starke Bande bei 679 cm^{-1} sein. Diese könnte aber auch die V–OH₂-Streckschwingung darstellen, während die $\nu(\text{V–OH})$ vielleicht der Schulter bei 656 cm^{-1} zuzuordnen wäre.

Die Zuordnung der $\nu(\text{S–N})$ - und der „out of plane“ $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen beruht auch auf Literaturangaben [27, 28].

Die bedeutende Verbreiterung in Bereich um $560\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ist möglicherweise durch das Auftreten der V–N und V–O=C-Schwingungen verursacht, welche in diesen Bereich liegen könnten. Dazu kann man anführen, daß z.B. bei zahlreichen Oxalat-Komplexe die M–O-Banden um $540\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ auftreten [26], während sie beim Vanadyl(IV)-Malonat $[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ bei 464 cm^{-1} liegen, wie aus Resonanz-Raman-Messungen eindeutig hervorgeht [29] und beim Vanadyl(IV)-Acetat angeblich bei 442 cm^{-1} beobachtet wurden [30]. Was die M–N-Banden betrifft, so ist zu bemerken, daß diese z.B. bei Metallaminen gewöhnlich um $450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ auftreten [26].

Elektronenspektrum

Durch die Unlöslichkeit der Verbindung in den meisten Lösungsmitteln ist es schwierig Elektronenabsorptionsspektren zu erhalten. Daher haben wir während einer der durchgeführten Darstellungen, und vor der Gefriertrocknung der Lösung, ein solches Spektrum aufgenommen. Dazu haben wir auch noch eine verdünnte Lösung des Festkörpers in N,N'-Dimethylformamid vermessen können. Das Verhalten beider Lösungen ist sehr verschieden und erlaubte einen weiteren Einblick in die Strukturverhältnisse des Komplexes.

Die wäßrige Lösung ist blau und zeigt ein Spektrum welches demjenigen einer $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Lösung sehr ähnlich ist; es zeigt bloß eine ganz geringe Verschiebung der Absorptionen nach höheren Energien, wie aus Tabelle 3 deutlich zu entnehmen ist. Die beobachteten Banden lassen sich an Hand des gut bekannten MO-Schemas von Ballhausen und Gray [32], wie folgt zuordnen:

$$13.16 \text{ kK: } b_2 \rightarrow e$$

$$16.50 \text{ kK: } b_2 \rightarrow b_1.$$

Die Bande bei höherer Energie ergibt direkt den Wert des Kristallfeldparameters $10Dq$ [33].

Die Lösung des Festkörpers in *DMF* ist hingegen grün und zeigt eine deutliche Bandenverschiebung nach niederen Energien (vgl. Tab. 3). Die höheren Werte der Extinktionskoeffizienten im Vergleich zur wäßrigen Lösung beweisen, daß in der *DMF*-Lösung eine stark gestörte Koordinationssphäre vorliegt.

Die ganz geringe Erhöhung des $10Dq$ -Wertes beim Übergang vom $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ zum Vanadyl(IV)/Saccharinat in wäßriger Lösung ähnelt dem Verhalten, welches bei den meisten zweiwertigen Metall-Saccharinaten zu beobachten ist [11] und läßt sich durch die Ausbildung von M^{II} -N-Bindungen gut erklären. Dieses Verhalten könnte bedeuten, daß in der wäßrigen Lösung ein $\text{VO}(\text{Sac})_2$ -Komplex vorliegt, welcher demjenigen der anderen bekannten M^{II} -Saccharinate entspricht.

Dagegen stellt das Elektronenspektrum in *DMF*-Lösung das wahre Spektrum des durch Gefriertrocknung erhaltenen Komplexes dar. Die weitaus höheren ϵ -Werte welche in diesem Falle gemessen wurden, sind ein weiterer Beweis für die gestörte Geometrie um das Metallatom und erbringen eine zusätzliche Unterstützung unseres Strukturvorschlags.

Interessant ist auch noch zu erwähnen, daß die zwei gemessenen Banden denjenigen entsprechen, welche wir vor kurzem für den 1:1 VO^{2+} : Thiamindiphosphat-Komplex ermittelt haben, in welchem nur Vanadyl-Sauerstoffbindungen auftreten [34]. Dies kann sicherlich auch als Beweis für das Vorliegen mehrerer VO-Sauerstoffbindungen im vorliegenden Fall bewertet werden.

Tabelle 3. Elektronenabsorptionsspektren von Vanadyl(IV)-Saccharinat und $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (ϵ -Werte in $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ^a			VO/Sacch. (in H_2O)			VO/Sacch. (in <i>DMF</i>) ^b		
nm	kK	ϵ	nm	kK	ϵ	nm	kK	ϵ
763	13.10	16	760	13.10	15	794	12.59	85
625	16.00	7.5	606	16.50	5	630	15.87	57
$10Dq = 16000 \text{ cm}^{-1}$			$10Dq = 16500 \text{ cm}^{-1}$			$10Dq = 15870 \text{ cm}^{-1}$		

^a vgl. Lit. [31]

^b *DMF* = N,N'-Dimethylformamid

Magnetisches Verhalten

Das magnetische Verhalten der Verbindung wurde im Temperaturbereich zwischen 80 und 300 K untersucht. Die magnetische Suszeptibilität folgt in diesem ganzen Bereich dem Curie-Weiss Gesetz, gemäß:

$$1/\chi = 60.635 + 2.315 T.$$

Hieraus ergibt sich eine Weiss-Temperatur von -26.2 K.

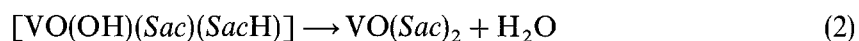
Der berechnete magnetische Moment von 1.78 B.M. entspricht praktisch dem „spin only“-Wert, welcher typisch für isolierte Vanadyl(IV)-Komplexe ist [24, 36].

Thermisches Verhalten

Dieses wurde mittels TG und DTA Messungen untersucht. Abb. 3 gibt eines der erhaltenen Thermogramme wieder.

Der thermische Abbau beginnt bei ca. 100°C mit einer Wasserabgabe. In diesem ersten Bereich ist kein eindeutig definiertes DTA-Signal zu beobachten, obwohl eine gewisse Verbreiterung der Kurve zu erkennen ist. Erst bei 224°C tritt ein sehr gut definierter endothermer Peak auf. Dieser ist möglicherweise mit der Abgabe des dritten Wassermoleküls verbunden, welches intra- oder inter-molekular gebildet werden kann und die am Kation gebundene Hydroxylgruppe entfernt.

Man kann also diese erste Etappe wie folgt beschreiben:



Beide Stufen folgen anscheinend in ununterbrochener Folge. Der gesamte Gewichtsverlust [Gl. (1) + (2)] berechnet sich zu 11.13% und steht in gutem Einklang mit den experimentell beobachteten Werten, die für verschiedene Proben stets zwischen 10.8 und 11.1% lagen.

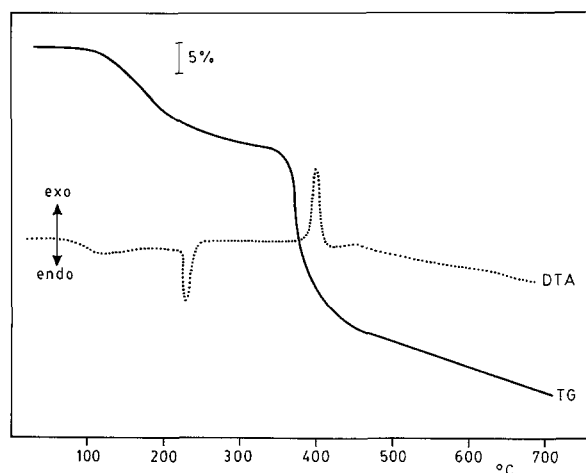


Abb. 3. TG- und DTA-Kurven des Abbaus des Vanadyl/Saccharin-Komplexes im N_2 -Strom

Ein Vergleich mit dem thermischen Verhalten anderer M^{II} -Saccharinate zeigt, daß auch bei diesen das Wasser bei verhältnismäßig niederen Temperaturen abgegeben wird [14, 15, 36].

Gleich nach der Abgabe des Wassers beginnt ein kontinuierlicher Zerfall des wasserfreien Saccharinats, welcher durch einen weiteren DTA-Peak gekennzeichnet ist. Dieses neue Signal ist aber exotherm und hat seine Spitzentemperatur bei 400 °C, im gleichen Bereich wo auch die meisten anderen wasserfreien Metall-Saccharinate zerfallen [14, 15, 36]. Der bedeutendste Gewichtsverlust findet zwischen 350 °C und 470 °C statt und beträgt etwa 36–37%. Ab 470 °C findet noch ein weiterer und sehr langsamer Abbau statt.

Der erhaltene schwarze Rückstand konnte nicht näher charakterisiert werden. Vermutlich bildet sich Vanadyl-Sulfid (vgl. z.B. [36]), welches durch zurückbleibenden Kohlenstoff oder durch einen organischen Rückstand verunreinigt vorliegt. Da der Abbau im N_2 -Strom durchgeführt wurde, kann das organische Material nicht vollständig oxidiert werden.

Thermische Behandlung des Komplexes an der Luft erbringt, nach langsamem Aufheizen und kurzem Glühen bei 650 °C, analysenreines V_2O_5 als einzigen Rückstand.

Schlußfolgerungen

Diese Untersuchung erlaubt die Ausarbeitung einer Methode zur Darstellung eines neuen und eigenartigen Vanadyl(IV)/Saccharin-Komplexes. Seine Bindungseigenschaften unterscheiden sich von allen bisher bekannten Übergangsmetallsaccharinaten, da die beiden Saccharin-Einheiten nicht äquivalent an das Metallzentrum gebunden sind.

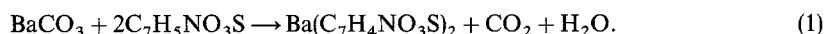
Andererseits ist die hier beschriebene Verbindung ein ganz seltenes Beispiel eines Komplexes, welcher die $VO(OH)^+$ -Gruppe enthält.

Die neue Verbindung wurde an Hand ihres Röntgenpulverdiagramms charakterisiert und die Klärung der Bindungsverhältnisse sowie der Struktur mittels IR-Messungen und Elektronenspektren erreicht. Thermisches und magnetisches Verhalten entsprechen durchaus den Erwartungen.

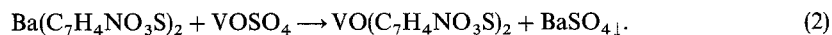
Experimenteller Teil

Darstellung des Komplexes

0.395 g (2 mmol) $BaCO_3$ werden in wenig Wasser aufgeschlämmt und auf dem Wasserbad erhitzt, während man ganz langsam und unter ständigem Rühren 1.068 g (4 mmol) Saccharin (Aldrich-Gold Label) in kleinen Mengen zugibt. Nach Vollendung der Zugabe ist das $BaCO_3$ völlig gelöst:



Zu der reinen Lösung werden anschließend 0.506 g (2 mmol) $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ (Merck) gelöst in 25 ml Wasser zugetropft:



Nach einigen Stunden wird der $BaSO_4$ -Niederschlag abfiltriert und die blaue Lösung anschließend durch Gefriertrocknung in den festen Komplex umgewandelt, welcher als einheitlich olivgrünes Pulver

erhalten wird:



Berechnet ($M = 485.21$): V 10.50, C 34.65, H 2.88, N 5.77, S 13.22%. Gefunden V 10.55, C 34.75, H 2.98, N 5.73, S 13.05%.

Die zu Vergleichszwecke benutzen Komplexe $[\text{Zn}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden nach der Vorschrift von Haider et al. [14] erhalten und mittels IR- und Elektronenspektren charakterisiert.

Die Röntgenpulverdiagramme wurden mit einem Philips 1014-Diffraktometer vermessen. Es wurde mit Cu-K_α -Strahlung (Ni-Filter) und NaCl als Eichsubstanz, gearbeitet.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Presslingen der Festkörper mit einem Perkin Elmer 580B-Spektralphotometer aufgenommen. Die Elektronenspektren wurden mit einem Shimadzu UV-300 Spektrophotometer erhalten, wobei 1-cm-Quarz-Küvetten benutzt wurden.

Die magnetischen Messungen wurden nach der Faraday-Methode mit einem völlig automatisierten DSM 5-Suszeptometer durchgeführt. Als Eichsubstanz dienten $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ und $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Die maximale Feldstärke betrug 12.1 kG. Diamagnetische Korrekturen wurden in üblicher Weise [37] durchgeführt.

Die TG/DTA-Messungen wurden mit einer Rigaku-Thermowaage (Typ YLDG/CN 8002 L2) durchgeführt. Es wurde im N_2 -Strom (0.4 l/min) und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ gearbeitet. Al_2O_3 diente als DTA-Standard und die Temperaturmessungen erfolgten mit einem Pt/Pt(Rh)-Thermoelement. Die eingesetzte Probenmenge lag zwischen 20–25 mg.

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt. E.G.F. ist Forschungsstipendiatin der CIC-Provincia de Buenos Aires.

Literatur

- [1] Bryan J. T., Ertück E., Yoshida O. (1971) *Science* **168**: 1238
- [2] Munro J. C., Modie C. A., Krewski D., Grise H. C. (1975) *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **32**: 513
- [3] Cohen-Addad N., Chatterjee M., Bekersky J., Blumenthal H. P. (1986) *Cancer Lett.* **32**: 151
- [4] West R. W., Sheldon W. G., Gaylor D. W., Haskin M. G., Delongchamp R. R., Kadlubar F. F. (1986) *Fundam. Appl. Toxicol.* **7**: 585
- [5] Haider S. Z., Malik K. M. A., Ahmed K. J., Hess H., Riffel H., Hursthouse M. B. (1983) *Inorg. Chim. Acta* **72**: 21
- [6] Kamenar B., Jovanovski G. (1982) *Cryst. Struct. Comm.* **11**: 257
- [7] Cotton F. A., Lewis E. G., Murillo C. A., Schwotzer W., Valle G. (1984) *Inorg. Chem.* **23**: 4038
- [8] Cotton F. A., Falvello L. R., Murillo C. A., Valle G. (1986) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **540/41**: 67
- [9] Cotton F. A., Falvello L. R., Llusar R., Libby E., Murillo C. A., Schwotzer W. (1986) *Inorg. Chem.* **25**: 3423
- [10] Rocha A. L., Urretavizcaya G., Baran E. J. (1987) *J. Inorg. Biochem.* **31**: 81; Jubert A. H., Pis Diez R., Etcheverry S. B., Baran E. J. (1992) *J. Raman Spectr.* **23**: 15
- [11] Baran E. J., Williams P. A. M., Saéz-Puche R., Soria J. (1990) *Polyhedron* **9**: 1383
- [12] Kustin K., Macara G. (1982) *Comments Inorg. Chem.* **2**: 1; Chasteen N. D. (1983) *Struct. Bonding* **53**: 105
- [13] Chasteen N. D. (Herausg.) (1990) *Vanadium in Biological Systems*. Kluwer Acad. Publish. Dordrecht
- [14] Haider S. Z., Malik K. M. A., Ahmed K. J. (1981) *J. Bangladesh Acad. Sci.* **5**: 81

- [15] Haider S. Z., Malik K. M. A. (1982) J. Bangladesh Acad. Sci. **6**: 119
- [16] Biedermann H. G., Rossmann G., Schwarzhans K. E. (1971) Z. Naturforsch. **26b**: 480
- [17] Ahmed K. J., Habib A., Haider S. Z., Malik K. M. A., Hursthouse M. B. (1981) Inorg. Chim. Acta **56**: L 37
- [18] Glemser O., Schwarzmann E. (1955) Z. Anorg. Allg. Chem. **278**: 249
- [19] Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M. (1985) J. Appl. Crystallogr. **18**: 367
- [20] Francavilla J., Chasteen N. D. (1975) Inorg. Chem. **14**: 2860
- [21] Bart J. C. J. (1968) J. Chem. Soc. B. 376
- [22] O'Sullivan D. G. (1960) J. Chem. Soc. 3278
- [23] Jovanovski G., Soptrjanov B. (1984) J. Mol. Struct. **174**: 467
- [24] Selbin J. (1965) Chem. Rev. **65**: 153
- [25] Baran E. J. (1985) J. Bioinorg. Chem. **23**: 73
- [26] Nakamoto K. (1978) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd. edit., J. Wiley. New York
- [27] Baxter J. N., Cymerman-Craig J. Willis J. B. (1955) J. Chem. Soc. 669
- [28] O'Sullivan D. G. (1960) Spectrochim. Acta **16**: 762
- [29] Baran E. J., Jubert A. H., Rocha A. L. (1989) J. Raman Spectr. **20**: 801
- [30] Casey A. T., Thackeray J. R. (1969) Australian J. Chem. **22**: 2549
- [31] Lever A. B. P. (1984) Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd. edit. Elsevier. Amsterdam
- [32] Ballhausen C. J., Gray H. B. (1972) Inorg. Chem. **1**: 111
- [33] Selbin J. (1966) Coord. Chem. Rev. **1**: 293
- [34] Williams P. A. M., Baran E. J. (1990) J. Inorg. Biochem. **38**: 101
- [35] Syamal A. (1975) Coord. Chem. Rev. **16**: 309
- [36] Magri A. D., D'Ascenzo G., Nunziante-Cesaro S., Chiacchierini E. (1980) Thermochim. Acta **36**: 279
- [37] Weiss A., Witte H. (1973) Magnetochemie. Verlag Chemie. Weinheim

Eingegangen 16. April 1992. Angenommen 11. Mai 1992