

- [9] a) A. F. KRASSO, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 2538 (1963); b) P. J. BEYNON, P. M. COLLINS & W. G. OVEREND, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 342.; c) O. THEANDER, *Acta chem. scand.* **18**, 2209 (1964)
- [10] W. G. OVEREND, *Chemistry & Ind.* **1963**, 342.
- [11] *Org. Synth.*, Coll. Vol. **3**, 11 (1955), Wiley, New York.
- [12] W. KOENIGS & E. KNORR, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 957 (1901).
- [13] C. S. HUDSON & J. K. DALE, *J. Amer. chem. Soc.* **37**, 1264 (1915).
- [14] W. A. VAN EKENSTEIN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **13**, 183 (1894).
- [15] F. KLAGES & R. MAURENBRECHER, *Liebigs Ann. Chem.* **535**, 175 (1938).
- [16] O. LITTMANN & K. HESS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **67**, 519 (1934).
- [17] H. OHLE & K. SPENCKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 2387 (1928).
- [18] P. A. LEVENE & A. L. RAYMOND, *J. biol. Chemistry* **97**, 763 (1932).
- [19] P. A. LEVENE & J. COMPTON, *J. biol. Chemistry* **111**, 335 (1935).
- [20] A. GAMP, P. STUDER, H. LINDE & K. MEYER, *Experientia* **18**, 292 (1962).
- [21] S. M. PARTRIDGE, *Nature* **164**, 443 (1949).
- [22] A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, 3^d ed., p. 452, Longmans, Green & Co., London 1956.
- [23] G. ZEMPLÉN & A. KUNZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **56**, 1705 (1923); G. ZEMPLÉN & E. PASCU, *ibid.* **62**, 1613 (1929).
- [24] A. J. WATTERS, R. C. HOCKETT & C. S. HUDSON, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2199 (1934).
- [25] H. LICHTI, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **39**, 1923 (1956).
- [26] *Vgl. z. B.* H. R. BOLLIGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 305 (1953).
- [27] *Org. Synth.* Coll. Vol. **3**, 176 (1955).
- [28] H. B. HENBEST, G. D. MEAKINS, B. NICHOLLS & K. J. TAYLOR, *J. chem. Soc.* **1957**, 1459.
- [29] G. R. DUNCAN, *J. Chromatography* **8**, 37 (1962).
- [30] A. FÜRST & PL. A. PLATTNER, *Abstr. Papers 12th Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, New York 1951, p. 405; *vgl. auch* G. H. ALT & D. H. R. BARTON, *J. chem. Soc.* **1954**, 4284; D. H. R. BARTON & R. C. COOKSON, *Quart. Rev.* **10**, 44 (1956).
- [31] H. KILIANI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 2866 (1930); Ausführung nach A. RHEINER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **35**, 687 (1952).
- [32] M. GUT & D. A. PRINS, *Helv.* **29**, 1555 (1946).
- [33] D. F. MOWERY, *Analyt. Chemistry* **29**, 1560 (1957).
- [34] T. G. BONNER, E. J. BOURNE & S. McNALLY, *J. chem. Soc.* **1960**, 2929; W. GERRARD & M. F. LAPPERT, *Chem. Reviews* **58**, 1081 (1958).
- [35] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 108 (1951); H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953); F. KAISER, *Chem. Ber.* **88**, 556 (1955).

83. Elektronenspinresonanz-Untersuchungen von VO²⁺-Komplexverbindungen in wässriger Lösung

von K. Wüthrich¹⁾

(27. III. 65)

Zur experimentellen Ermittlung von Daten über die Elektronenstruktur in Vanadylkomplexen ist neben der Untersuchung der Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich und im UV. [1] [2] und der Infrarotspektroskopie [3] die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR.) besonders geeignet. Währendem mit den erstgenannten Methoden bereits eine grössere Zahl von Verbindungen untersucht wurden,

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley 4, California.

beschränkte sich die bisherige Anwendung von ESR.-Messungen auf wenige VO²⁺-Komplexe: Ausser VOSO₄ und VOCl₂ [4] [5] wurden vor allem die VO²⁺-Porphyrine [6]–[8] und VO²⁺-Acetylacetonat [8] [9] in verschiedenen Lösungsmitteln eingehend untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird nun über ESR.-Untersuchungen einer grösseren Zahl weiterer VO²⁺-Chelatverbindungen in wässriger Lösung berichtet.

V⁴⁺ hat die Elektronenkonfiguration (1 s)² (2 s)² (2 p)⁶ (3 s)² (3 p)⁶ (3 d)¹. Mit ESR. werden die Wechselwirkungen des Spins des ungepaarten 3d-Elektrons mit einem von aussen angelegten Magnetfeld und mit dem durch den ⁵¹V-Kern erzeugten Magnetfeld untersucht. Da VO²⁺-Komplexverbindungen tetragonale Symmetrie besitzen [2], kann das ESR.-Signal durch den Spin-HAMILTON-Operator (1)

$$\mathcal{H}_s = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y) \quad (1)$$

beschrieben werden²⁾. In (1) sind g_{\parallel} und g_{\perp} die spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren oder «g-Werte», β ist das BOHRsche Magneton, H_x , H_y und H_z sind die Komponenten des von aussen angelegten Magnetfeldes im intramolekularen orthogonalen Koordinatensystem (s. Fig. 5), A und B sind die Elektron-Kern-Wechselwirkungskonstanten, S_x , S_y und S_z sind die Komponenten des Elektronenspins und I_x , I_y und I_z die Komponenten des Kernspins im gewählten Koordinatensystem. In Lösungen von VO²⁺-Komplexen werden die anisotropen Teile des durch (1) beschriebenen Signals durch die freie Rotation der Molekeln ausgemittelt. Das ESR.-Signal wird für diesen Fall durch den «isotropen» Spin-HAMILTON-Operator (2) beschrieben, wobei die Beziehungen (3) und (4) gelten [10]. In (2) entspricht die z-Achse der Richtung des äusseren Magnetfeldes H .

$$\mathcal{H}_s = g_0 \beta H S_z + a \vec{S} \vec{I} \quad (2)$$

$$g_0 = (g_{\parallel} + 2 g_{\perp})/3 \quad (3)$$

$$a = (A + 2 B)/3 \quad (4)$$

Die Lage der Hyperfeinstrukturlinien (HFS.) im isotropen Signal ergibt sich aus (5) und (6) [5], wobei m gleich der z-Komponente des Kernspins ist.

$$H(m) = H_0 - a m - \frac{a^2}{2 H_0} (I(I+1) - m^2) \quad (5)$$

$$H_0 = h \nu / g_0 \beta \quad (6)$$

Für VO²⁺-Verbindungen ist $S = 1/2$ und $I(^{51}\text{V}) = 7/2$. Die Lösung eines Vanadylkomplexes ergibt somit ein ESR.-Signal mit 8 HFS.-Linien, deren Lage durch (7)

$$H(m) = H_0 - a m - \frac{a^2}{2 H_0} (63/4 - m^2) \quad m = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2 \quad (7)$$

beschrieben wird. Durch Koordination des VO²⁺-Ions mit verschiedenen Liganden werden die Parameter a und g_0 beeinflusst.

Experimenteller Teil. – Die Lösungen der VO²⁺-Komplexe wurden vor jeder Messung neu zubereitet. In einem Titriergefäss versetzten wir eine Lösung von VOSO₄ in 0,1N HClO₄ mit der

²⁾ Die Wechselwirkungen mit den Kernen der Ligandatome werden hier nicht berücksichtigt. Wir konnten bei unseren Untersuchungen in keinem Fall eine Extrahyperfeinstruktur beobachten (vgl. [8]).

Lösung des Liganden und titrierten dann die Mischung mit 0,1 N NaOH. Während der Titration wurden bei bestimmten pH-Werten Proben entnommen, an welchen wir das ESR.-Spektrum und das Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich 1000 nm – 200 nm ermittelten.

Die Lösungen wurden mit folgenden Substanzen hergestellt: $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ MERCK, HClO_4 p. a. MERCK, NaOH Titrisol MERCK, verschiedene Neutralsalze der Qualität p. a. der Firmen MERCK und FLUKA. Die verschiedenen Liganden bezogen wir in den Qualitäten p. a. oder *purum* von den Firmen FLUKA, MERCK oder SIEGFRIED. 2-Picolyliminodiessigsäure wurde nach [11] hergestellt.

Die pH-Messungen wurden z. T. mit einem METROHM-Potentiometer E 187 und z. T. mit einem METROHM-Potentiograph E 336 unter Verwendung einer kombinierten Glaselektrode EA 121 X durchgeführt. Die Absorptionsspektren ermittelten wir mit einem Spektrophotometer BECKMAN DK 2. Im UV. wurden 1-cm-Quarzküvetten und im sichtbaren Bereich 4-cm-Glasküvetten OS 76 verwendet. Die ESR.-Messungen führten wir mit einem 3-cm-VARIAN-V-4500-Spektrometer (100 KHz Magnetfeldmodulation, 6" Magnet) durch³⁾. Die Lösungen wurden in flachen Quarzzellen VARIAN V 4548 untersucht. a wurde mit (7) aus Vergleichsmessungen mit Peroxylamindisulfonat («FRÉMY-Salz», $a = 13,0 \pm 0,1$ Gauss, $g_0 = 2,0055 \pm 0,0004$) und Mn^{2+} (totale Signalbreite 450,76 Gauss)⁴⁾ berechnet. In einer Kapillare wurde FRÉMY-Salz-Lösung aussen an die Quarzstelle geklebt und konnte so gleichzeitig mit der Lösung der VO^{2+} -Verbindungen gemessen werden. Das Spektrum der Mn^{2+} -Eichprobe wurde jeweils vor und nach der Untersuchung der VO^{2+} -Lösung ermittelt. g_0 wurde durch Vergleichsmessungen mit FRÉMY-Salz bestimmt.

Untersuchungsbedingungen: Die Lösungen wurden bei $20^\circ \pm 2^\circ$ untersucht. Kontrollmessungen zeigten, dass die Parameter der ESR.-Spektren im Konzentrationsbereich $10^{-3}\text{M} - 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ unabhängig sind von $[\text{VO}^{2+}]$. Wir arbeiteten immer mit $[\text{VO}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3}\text{M} - 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Die Auflösung der Signale ist unabhängig davon, ob luftgesättigte oder sauerstofffreie Proben⁵⁾ untersucht werden. Die Ionenstärke hat keinen messbaren Einfluss auf die Spektren: VOSO_4 ergibt immer dasselbe ESR.-Signal, wenn in 1 M HClO_4 , 0,01 M HClO_4 , 0,4 M NaClO_4 , 0,4 M KCl , 0,4 M Na_2SO_4 oder 0,4 M KNO_3 gemessen wird. (In 0,4 M KSCN ist ein wesentlich verändertes Signal zu beobachten (s. Tab. 1), was auf die Bildung von VO^{2+} -SCN-Komplexen zurückzuführen ist [12].)

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die ESR.-Signale der von uns untersuchten Vanadylkomplexe. Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde durch potentiometrische Titration ermittelt. Die g_0 -Werte für verschiedene Komplexe unterscheiden sich nur wenig, aber die Unterschiede in a (a beschreibt den Abstand der 8 HFS.-Linien) sind so gross, dass im ESR.-Spektrum einer Lösung, die zwei oder evtl. mehrere Verbindungen enthält, die Signale der einzelnen Komplexe gut unterschieden und damit die vorliegenden Verbindungen nachgewiesen werden können. Um die Empfindlichkeit dieses Nachweises zu prüfen, versetzten wir eine VOSO_4 -Lösung bei pH 3,5 mit unterschiedlichen Mengen EDTA⁶⁾. Fig. 1 zeigt, dass ca. 10% VO^{2+} -EDTA-Komplex neben 90% VOSO_4 , bzw. 10% VOSO_4 neben 90% EDTA-Komplex noch nachgewiesen werden können. Entsprechende Versuche mit Lösungen, die neben VOSO_4 2 verschiedene Liganden, z. B. EDTA und Bipyridin, enthielten, ergaben ähnliche Resultate.

³⁾ Herr Prof. Dr. P. HUBER hat uns in entgegenkommender Weise die ESR.-Apparatur zur Verfügung gestellt. Hierfür sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

⁴⁾ Die genau ausgemessene Eichsubstanz Mn^{2+} in MgO verdanken wir Herrn Dr. H. LOELIGER vom Physiklabor der CIBA Aktiengesellschaft Basel.

⁵⁾ O_2 -freie Proben wurden durch mehrmaliges Auspumpen der gefrorenen Lösung im Hochvakuum erhalten.

⁶⁾ Die Stabilitätskonstante für den VO^{2+} -EDTA-Komplex wurde zu $\log K = 18,35 \pm 0,1$ bestimmt [13]. Lösungen, in denen VOSO_4 im Überschuss gegenüber EDTA vorliegt, enthalten bei pH 3,5 praktisch kein freies EDTA.

Tabelle 1. Parameter der ESR.-Signale und aus den optischen Spektren berechnete g -Werte

Komplex ^{a)}	ESR.-Signal		Aus optischen Spektren berechnet		
	g_0 ^{b)}	a (Gauss) ^{c)}	g_{\perp} ^{b)}	g_{\parallel} ^{b)}	g_0 ^{b)}
VOSO ₄	1,961	115,5	1,981	1,926	1,963
VO(SCN) _n ^(2-n)+ d)	1,964	108,0	1,981	1,929	1,964
VO(Ox) ₂ ²⁻	1,964	106,0	1,978	1,933	1,963
VO(MS) ₂ ²⁻	1,967	102,0	1,978	1,937	1,965
VO(Pht) ₂ ²⁻	1,963	109,0	1,978	1,932	1,963
VO(Bipy) ₂ ²⁺	1,974	95,0	1,987	1,950	1,975
VO(IDA)	1,966	104,0	1,979	1,935	1,965
VO(EDTA) ²⁻	1,967	102,5	1,979	1,935	1,965
VO(DTPA) ^{3- e)}	1,967	102,0	1,979	1,935	1,965
VO(NTA) ⁻	1,963	109,0	1,977	1,932	1,962
VO(NTA)(OH) ²⁻	1,963	106,5	1,976	1,932	1,962
VO(PIDA)	1,966	105,0	1,979	1,937	1,965
VO(PIDA)(OH) ⁻	1,966	100,5	1,977	1,937	1,964
VO(PS) ₂	1,970	99,0	1,987	1,946	1,973
VO(PS) ₂ (OH) ⁻	1,968	96,0	1,986	1,945	1,972

a) *Abkürzungen*: Ox = Oxalsäure, MS = Malonsäure, Pht = Phtalsäure, Bipy = 2,2'-Bipyridin, IDA = Iminodiessigsäure, EDTA = Äthylendiamintetraessigsäure, DTPA = Diäthylentriaminpentaessigsäure, NTA = Nitrilotriessigsäure, PIDA = 2-Picolyliminodiessigsäure, PS = Picolinsäure.

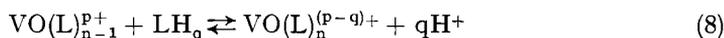
b) $\pm 0,001$

c) $\pm 0,5$ Gauss

d) VOSO₄ in 0,4M KSCN, pH 2,5

e) ev. protonierte Komplexe.

Die ESR.-Untersuchungen ermöglichen eine Abschätzung der Stabilität der Komplexe: Im ESR.-Spektrum einer Lösung von VO²⁺-Ionen und einem Liganden LH_q entspricht dem Gleichgewicht (8), ein Gleichgewicht zwischen den Intensitäten



$$*K_n = \frac{[\text{VO}(\text{L})_n^{(\text{p}-q)+}] [\text{H}^+]^q}{[\text{VO}(\text{L})_{n-1}^{\text{p}+}] [\text{LH}_q]} \quad (9)$$

der ESR.-Signale des VO(L)_{n-1}^{p+} und des VO(L)_n^{(p-q)+}. Bei Komplexen mit sehr grossen Stabilitätskonstanten *K_n (9) ist schon bei geringem Ligandenüberschuss und niedrigen pH-Werten nur das Signal des Komplexes zu beobachten, z.B. besteht das Spektrum einer Lösung, die VOSO₄ und EDTA im Verhältnis 1:1 enthält, bei pH-Werten um 1,5 aus dem «reinen» VO(EDTA)-Signal. In Lösungen von weniger stabilen Komplexen ist bei pH 1,5 nur das VOSO₄-Signal zu beobachten. Bei steigendem pH-Wert kann gleichzeitig die Abnahme der Intensität des VOSO₄-Signals und die Zunahme des VO(L)-Signals verfolgt werden (s. Fig. 2). In Lösungen von Komplexen mit kleinen Stabilitätskonstanten *K_n (9) ist auch bei hoher Ligandenkonzentration und pH-Werten um 5,0 neben dem Signal des Komplexes das VOSO₄-Signal festzustellen. Unsere Messungen zeigten, dass Phtalsäure und Malonsäure weniger stabile

Komplexe bilden als Oxalsäure, IDA und Picolinsäure; die Stabilität der Komplexe nimmt dann weiter zu von NTA und PIDA zu EDTA und DTPA⁷⁾.

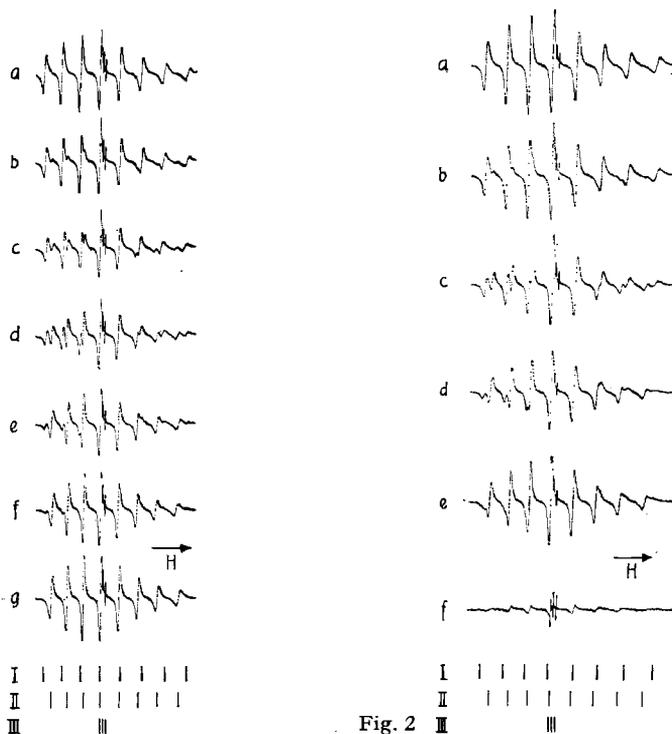


Fig. 1. ESR.-Spektren von Lösungen, die $VOSO_4$ neben VO^{2+} -EDTA-Komplex enthalten.

$[VOSO_4] = 2 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 3,5$; $[EDTA] =$ a) 0, b) $2,5 \cdot 10^{-4} M$, c) $5 \cdot 10^{-4} M$, d) $10^{-3} M$, e) $1,5 \cdot 10^{-3} M$, f) $1,75 \cdot 10^{-3} M$, g) $2 \cdot 10^{-3} M$. Die Strichdiagramme I-III geben die Lage der HFS.-Linien für $VOSO_4$, $VO(EDTA)^{2-}$ und FRÉMY-Salz ($g_0 = 2,0055$, $a = 13,0$ Gauss) an.

Fig. 2. ESR.-Spektren von Lösungen, die $VOSO_4$ neben VO^{2+} -IDA-Komplex enthalten.

$[VOSO_4] = 2 \cdot 10^{-3} M$; $[IDA] = 5 \cdot 10^{-3} M$; $pH =$ a) 1,5, b) 2,0, c) 2,5, d) 3,0, e) 3,5–5,0, f) 7,5. Die Strichdiagramme I-III geben die Lage der HFS.-Linien für $VOSO_4$, $VO(IDA)$ und FRÉMY-Salz ($g_0 = 2,0055$, $a = 13,0$ Gauss) an.

Die Bildung der 1:2-Komplexe mit den zweizähligen Liganden verläuft über zwei Gleichgewichtsreaktionen (8) mit $n = 1$ und $n = 2$, denen im ESR.-Spektrum Gleichgewichte zwischen den Signalen von $VOSO_4$ und $VO(L)^{(2-q)+}$ bzw. $VO(L)_2^{(2-2q)+}$ entsprechen. Das Signal des 1:1-Komplexes konnte bei den bisher besprochenen Komplexen nie beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass die individuellen Stabilitätskonstanten $*K_1$ und $*K_2$ ähnliche Werte annehmen, so dass nie eine hohe Konzentration an 1:1-Komplex auftritt⁸⁾.

⁷⁾ Abkürzungen s. Bemerkungen zu Tabelle 1.

⁸⁾ Für VO^{2+} -Komplexe mit 2-zähligen Liganden wurden bisher ausnahmslos sehr ähnliche Werte für $*K_1$ und $*K_2$ gefunden [14].

Die untersuchten Verbindungen unterscheiden sich durch ihr Verhalten bei höheren pH-Werten. Die Intensität der ESR.-Signale von Lösungen der VO^{2+} -Komplexe mit Phtalsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Bipyridin und IDA nimmt mit Zunahme des pH-Wertes ab. Bei pH-Werten um 6,5–8,0 verschwindet das Signal dieser Komplexe vollständig (s. Fig. 2f). Dies dürfte dadurch zu erklären sein, dass die Komplexe unter Bildung schwerlöslicher Hydroxyverbindungen dissoziieren⁹⁾. Die Signale der EDTA-

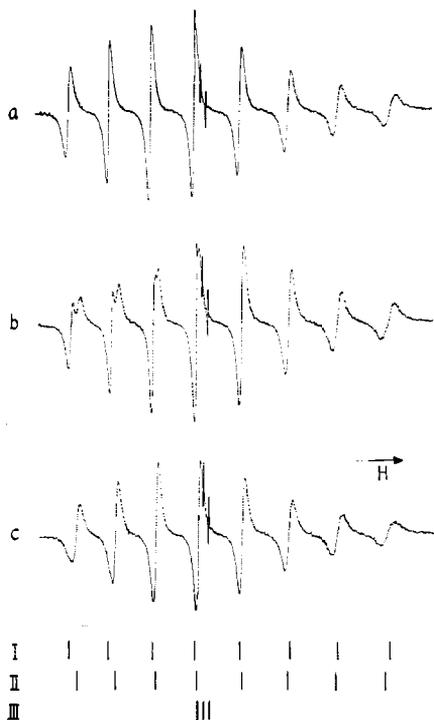


Fig. 3. ESR.-Spektren von $\text{VO}(\text{NTA})^-$ -Lösungen bei hohen pH-Werten.

$[\text{VOSO}_4] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{NTA}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; pH = a) 4,5, b) 7,5, c) 9,5. Die Strichdiagramme I–III geben die Lage der HFS.-Linien für $\text{VO}(\text{NTA})^-$, $\text{VO}(\text{NTA})(\text{OH})_2^-$ und FRÉMY-Salz ($g_0 = 2,0055$, $a = 13,0 \text{ Gauss}$) an.

und DTPA-Komplexe bleiben bis zu pH-Werten um 10,0 unverändert¹⁰⁾. Das Spektrum von Lösungen der VO^{2+} -Komplexe mit Picolinsäure, PIDA und NTA weist bei pH-Werten um 7,0 neben dem Signal dieser Komplexe ein neues Signal mit etwas kleinerer HFS.-Aufspaltung und bei pH um 9,0 nur noch das neue Signal auf (s. Fig. 3). Potentiometrische Untersuchungen zeigten, dass diese Veränderung des

⁹⁾ Das ESR.-Signal des entstehenden Festkörpers wird durch Spin-Spin-Wechselwirkungen stark verbreitert, so dass es sich der Beobachtung entzieht. – Möglicherweise wird bei einem Teil der Komplexe das VO^{2+} bei höheren pH-Werten zum diamagnetischen V^{5+} (d^0) oxidiert, was das Verschwinden des Signals ebenfalls erklären würde.

¹⁰⁾ Potentiometrische Untersuchungen [13] zeigten, dass der VO^{2+} -EDTA-Komplex erst bei pH-Werten grösser als 11,0 OH^- anlagert. Die Deprotonierung $\text{VO}(\text{EDTAH})^- \rightleftharpoons \text{VO}(\text{EDTA})^{2-} + \text{H}^+$ bei pH-Werten um 3,0 [13] hat keinen Einfluss auf das ESR.-Signal.

ESR.-Signals auf die Bildung der Hydroxykomplexe $\text{VO}(\text{PS})_2(\text{OH})^-$, $\text{VO}(\text{PIDA})(\text{OH})^-$ bzw. $\text{VO}(\text{NTA})(\text{OH})^{2-}$ zurückzuführen ist¹¹⁾.

Tabelle 2. Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich

Komplex ^{a)}	Absorptionsmaxima (cm^{-1})				III	$\epsilon_{\text{III}}^{\text{b)}$
	I	$\epsilon_{\text{I}}^{\text{b)}$	II	$\epsilon_{\text{II}}^{\text{b)}$		
VOSO_4	13100	17	16000	8	(>33000)	
$\text{VO}(\text{SCN})_n^{(2-n)+}$	13150	45	16300	20		
$\text{VO}(\text{Ox})_2^{2-}$	12600	26	16550	11	29400	27
$\text{VO}(\text{MS})_2^{2-}$	12600	42	17250	10	30300	26
$\text{VO}(\text{Pht})_2^{2-}$	12600	40	16250	12		
$\text{VO}(\text{Bipy})_2^{2+}$	13500	25	19700	47		
$\text{VO}(\text{IDA})_2$	13000	22	17100	13		
$\text{VO}(\text{EDTA})^{2-}$	12800	24	17100	19	29900	24
$\text{VO}(\text{DTPA})^{3-}$	12900	23	17100	19	29900	26
$\text{VO}(\text{NTA})^-$	12400	20	16400	11	30300	23
$\text{VO}(\text{NTA})(\text{OH})^{2-}$	11800	19	16400	9		
$\text{VO}(\text{PIDA})$	12900	26	17550	20		
$\text{VO}(\text{PIDA})(\text{OH})^-$	12250	28	17400	26		
$\text{VO}(\text{PS})_2$	13600	38	18700	20		
$\text{VO}(\text{PS})_2(\text{OH})^-$	12800		18350			

a) Abkürzungen s. Bemerkungen zu Tabelle 1.

b) Molare Extinktionskoeffizienten ϵ in $\text{IMol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

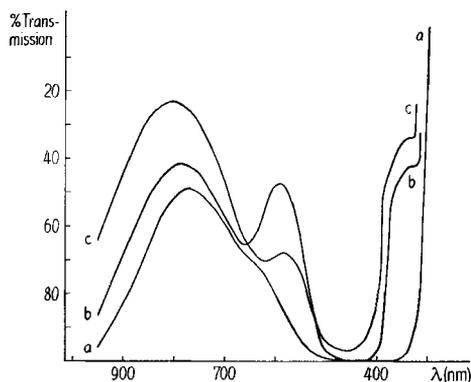


Fig. 4. Optische Spektren von VOSO_4 , $\text{VO}(\text{EDTA})^{2-}$ und $\text{VO}(\text{MS})_2^{2-}$

a) $[\text{VOSO}_4] = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $\text{pH} = 2,5$; b) $[\text{VOSO}_4] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{EDTA}] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $\text{pH} = 4,5$;
c) $[\text{VOSO}_4] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{MS}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $\text{pH} = 4,5$. Schichtdicke 4 cm

Die optischen Spektren der Vanadylkomplexe sind durch 2–3 schwache Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich und eine intensive Bande im UV. charakterisiert (s. Fig. 4). Tabelle 2 beschreibt die Spektren der verschiedenen Verbindungen. Die Angaben sind nicht vollständig, weil sich die einzelnen Banden bei einem Teil der Verbindungen stark überlappen.

¹¹⁾ Anstelle von OH^- kann auch Phenolat angelagert werden, was dieselbe Veränderung der ESR.-Signale zur Folge hat.

Diskussion. – Die oben beschriebenen Versuche zeigen, dass mit ESR.-Messungen die Bildung von VO^{2+} -Komplexen in Lösung nachgewiesen werden kann. Mit guter Empfindlichkeit zeigen die ESR.-Spektren, ob in einer Lösung eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch verschiedener VO^{2+} -Komplexe vorliegt. Unsere Untersuchungen erlauben eine Abschätzung der relativen Stabilität verschiedener Komplexe und es ist denkbar, dass ESR.-Messungen zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten von VO^{2+} -Komplexen herangezogen werden könnten. Die vorliegenden Resultate sind aber nicht nur im Hinblick auf analytische Anwendungen von Interesse, denn VO^{2+} -Verbindungen sind dank der relativ einfachen spektralen und magnetischen Eigenschaften besonders gut geeignet zur Überprüfung der Ergebnisse von Kristallfeld- und Molekelorbital-(MO.)-Berechnungen.

Die Bindungen in VO^{2+} -Komplexen wurden von BALLHAUSEN & GREY [2] auf Grund von MO.-Berechnungen am Beispiel $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ eingehend diskutiert: VO^{2+} -Komplexe haben C_{4v} -Symmetrie, die Molekelachse ist durch die V=O-Bindung festgelegt (s. Fig. 5). Die für die Bindung wichtigen Molekelorbitale sind durch (10)–(16)

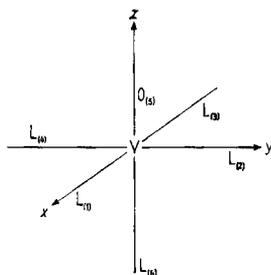


Fig. 5. Struktur von VO^{2+} -Komplexmolekeln

zu formulieren¹²⁾. Neben den σ -Bindungen mit den Liganden L_1 – L_6 (10–12, 14, 15) sind π -Bindungen mit dem O (13) zu berücksichtigen. Die π -Bindungen mit den übrigen

$$\psi(\text{I}a_1) = \alpha_1 (3 d_{z^2} + 4 s) + \alpha'_1 \sigma_5 \quad (10)$$

$$\psi(\text{II}a_1) = \alpha_2 (4 s - 3 d_{z^2}) + \frac{1}{2} \alpha'_2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \quad (11)$$

$$\psi(\text{III}a_1) = \alpha_3 (4 p_z) + \alpha'_3 (\sigma_6) \quad (12)$$

$$\psi(e_\pi) = \epsilon_\pi (3 d_{xz}, 3 d_{yz}) + \epsilon'_\pi (2 p_{x5}, 2 p_{y5}) \quad (13)$$

$$\psi(e_\sigma) = \epsilon_\sigma (4 p_x, 4 p_y) + \frac{1}{\sqrt{2}} \epsilon'_\sigma (\sigma_1 - \sigma_3, \sigma_2 - \sigma_4) \quad (14)$$

$$\psi(b_1) = \beta_1 (d_{x^2-y^2}) + \frac{1}{2} \beta'_1 (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \quad (15)$$

$$\psi(b_2) = \beta_2 (3 d_{xy}) + \frac{1}{2} \beta'_2 (p_{y1} + p_{x2} - p_{y3} - p_{x4}) \quad (16)$$

¹²⁾ Die entsprechenden antibindenden Orbitale $\Psi^*(\text{I}a_1)$, $\Psi^*(\text{II}a_1)$ usw. erhält man, indem in (10)–(16) die Koeffizienten α_1 , α'_1 , α_2 usw. durch α_1^* , $\alpha_1'^*$, α_2^* usw. ersetzt werden.

gen Liganden werden vernachlässigt, in (16) ist somit $\beta_2' = 0$ zu setzen¹³⁾. Das Resultat der Berechnungen [2] ist in Fig. 6 in Form eines MO.-Energieniveauschemas dargestellt.

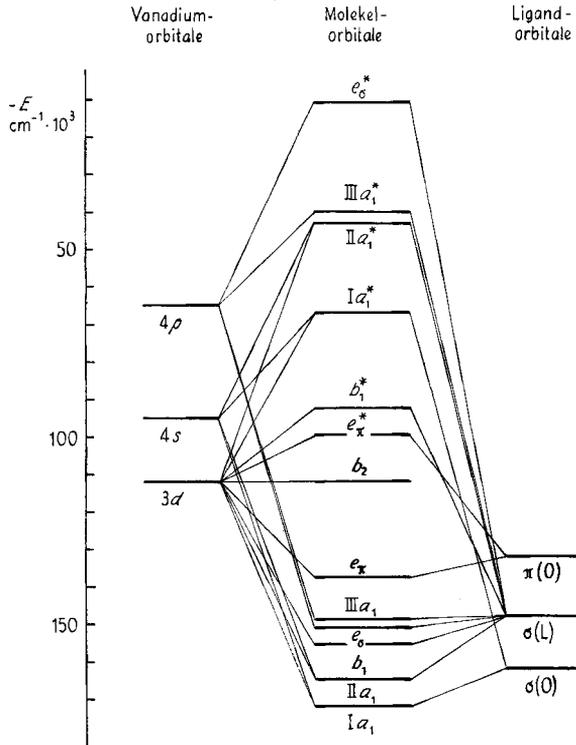


Fig. 6. Molekelorbitalschema für VO^{2+} -Komplexmolekeln, nach BALLHAUSEN & GREY [2]

In den Molekelorbitalen (10)–(16) sind 17 Elektronen unterzubringen, so dass wir für den Grundzustand die Konfiguration $[(I a_1)^2 (II a_1)^2 (b_1)^2 (e_g)^4 (III a_1)^2 (e_x)^4 (b_2)^1]$ erhalten. Die untersten angeregten Niveaus liegen weniger als 50000 cm^{-1} über dem Grundzustand (s. Fig. 6), so dass ihre Lage durch Untersuchung der Spektren im sichtbaren Bereich und im UV. ermittelt werden kann. Den sog. «Kristallfeldübergängen» ($b_2 \rightarrow e_x^*$), ($b_2 \rightarrow b_1^*$) und ($b_2 \rightarrow I a_1^*$) entsprechen Absorptionsbanden bei ca. 13000 cm^{-1} , 16000 cm^{-1} und 30000 cm^{-1} . Zwischen diesen «Kristallfeldübergängen» und den g -Werten der ESR.-Spektren gelten die Beziehungen (17) und (18), wobei ξ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ist.

$$g_{\perp} = 2,002 \left(1 - \frac{(e_x^*)^2 \xi}{\Delta E (b_2 \rightarrow e_x^*)} \right) \quad (17)$$

$$g_{\parallel} = 2,002 \left(1 - \frac{4 (\beta_1^*)^2 \xi}{\Delta E (b_2 \rightarrow b_1^*)} \right) \quad (18)$$

¹³⁾ ESR.-Untersuchungen an Vanadyl-Porphyrinen zeigten, dass sogar für diese ausgeprägt «kovalenten» Verbindungen $\beta_2' = 0$ zu setzen ist [8].

Unsere experimentell ermittelten Werte stimmen gut mit den auf Grund der MO.-Berechnungen [2] vorausgesagten Energien für die Kristallfeldübergänge überein (vgl. Tab. 2). Ein Vergleich der optischen Spektren verschiedener Komplexe zeigt, dass die erste Absorptionsbande ($b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$) durch die Natur der Liganden wenig beeinflusst wird, dass aber die dem Übergang ($b_2 \rightarrow b_1^*$) entsprechende Bande in der Reihe VOSO_4 , VO^{2+} -Polycarbonsäurekomplexe, $\text{VO}(\text{PS})_2$, $\text{VO}(\text{Bipy})_2^{2+}$ nach wesentlich höheren Energien verschoben wird. Die dem Übergang ($b_2 \rightarrow 1a_1^*$) entsprechende Bande kann nur für einige Komplexe mit Polycarbonsäuren beobachtet werden; bei den übrigen Verbindungen wird sie von den intensiven Charge-Transfer-Banden überlagert. Für die weitere Diskussion ist interessant, dass diese Bande für VOSO_4 bei wesentlich höheren Energien liegen muss (ca. 33000 cm^{-1}) als bei den Polycarbonsäurekomplexen (ca. 30000 cm^{-1}), da sie sonst nicht von der Charge-Transfer-Bande überdeckt würde (vgl. Fig. 4).

Für alle untersuchten Komplexe liegen die Werte für g_0 zwischen 1,961 (VOSO_4) und 1,974 ($\text{VO}(\text{Bipy})_2^{2+}$). Die mit den Beziehungen (17) und (18) aus den optischen Spektren berechneten g -Werte¹⁴⁾ stimmen mit den aus den ESR.-Signalen ermittelten Werten für g_0 gut überein (s. Tab. 1). Die geringen Unterschiede in g_0 zeigen, dass bei allen hier untersuchten Verbindungen, auch bei den Hydroxykomplexen, die V=O-«Doppelbindung» erhalten bleibt: Ohne das dominierende axiale Feld der V=O-Bindung hätten die V^{4+} -Komplexe annähernd regulär oktaedrische Symmetrie. Oktaedrisch koordiniertes V^{4+} konnte z.B. durch Einbau von V^{4+} in TiO_2 erhalten werden, was die Werte $g_x = 1,915$, $g_y = 1,912$ und $g_z = 1,950$ ergab [15]. Für V^{4+} -Komplexe ohne V=O-Gruppe wären entsprechend g_0 -Werte um 1,930 zu erwarten.

Frühere Untersuchungen der Elektronenzustände in VO^{2+} -Komplexmolekeln [2] [8] haben gezeigt, dass das ungepaarte Elektron im b_2 -Molekelorbital praktisch vollständig auf dem $3d_{xy}$ -Atomorbital des V^{4+} lokalisiert ist. Dies erklärt, dass wir unter den gewählten Bedingungen nie eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Kernen der Ligandatome beobachten konnten (vgl. [8]). Die experimentell ermittelte isotrope ^{51}V -Hyperfineinstruktur kann durch die Annahme eines reinen b_2 -Zustandes für das ungepaarte Elektron jedoch nicht erklärt werden: Die isotrope Wechselwirkung des ^{51}V -Kerns mit dem ungepaarten Elektron wird durch den FERMI-Kontakt-Term (19) beschrieben [16] [17]. In (19) ist g_K der spektroskopische

$$\mathcal{H} = \frac{8\pi}{3} g g_K \beta \beta_K |\psi(0)|^2 \vec{I} \vec{S} \quad (19)$$

Aufspaltungsfaktor des Kerns, β_K das Kernmagneton und $\psi(0)$ die normierte Wellenfunktion des Elektrons am Kernort. Da $|\psi(0)|^2$ nur für s-Elektronen ungleich Null ist und das ungepaarte Elektron im b_2 -Orbital (16) keinen s-Charakter aufweist, sollte nach dem Modell [2] keine ^{51}V -HFS. auftreten. Zur Erklärung der beobachteten HFS. wurden zwei Mechanismen vorgeschlagen, durch die dem Grundzustand des unge-

¹⁴⁾ Für die Berechnung wurde $\xi = 170 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt [8]. Für VOSO_4 und $\text{VO}(\text{SCN})_n^{(2-n)+}$ wurden die von [2] berechneten Werte $\epsilon_{\pi}^* = 0,907$ und $\beta_1^* = 0,946$ verwendet, für die Komplexe mit Polycarbonsäuren wurden näherungsweise die von [8] für den Acetylacetonatkomplex ermittelten Werte $\epsilon_{\pi}^* = 0,950$ und $\beta_1^* = 0,915$, und für die Komplexe mit PS und Bipy die Werte für Porphyrine [8], $\epsilon_{\pi}^* = 0,78$ und $\beta_1^* = 0,87$, eingesetzt.

paarten Elektrons etwas *s*-Charakter beigemischt werden kann. Der «Austauschpolarisationsmechanismus» [18] geht davon aus, dass die *s*-Elektronen aufgefüllter innerer Orbitale durch Wechselwirkungen mit dem ungepaarten Elektron «polarisiert» werden. Unter dem Einfluss dieser Polarisation können *s*-Elektronen desselben Orbitals, die sich nur durch ihre Spins unterscheiden (\uparrow bzw. \downarrow), am Kernort verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben, d.h. $|\psi_1(0)|^2 - |\psi_1(0)|^2$ wird ungleich Null. Die resultierende Spindichte am Kernort erzeugt nach (19) eine HFS. ABRAGAM & PRYCE [17] gehen von der Annahme aus, dass die nicht verschwindende Elektronendichte am Kernort auf «Konfigurationswechselwirkungen» beruht: Im Grundzustand sind dem Orbital des ungepaarten Elektrons angeregte Zustände mit ungepaarten *s*-Elektronen, die durch Promotion eines Elektrons aus einem gefüllten Orbital mit *s*-Charakter in das entsprechende antibindende Orbital erhalten werden (20), beige-



mischt. Für diese Konfigurationswechselwirkung sind nur a_1 -Zustände zu berücksichtigen, da die übrigen Orbitale keinen *s*-Charakter enthalten (10)–(16). Aus energetischen Gründen wäre die HFS. nach diesem Mechanismus vorwiegend auf Beimischung des $I a_1 b_2 I a_1^*$ -Zustandes zurückzuführen.

Die optischen Spektren zeigen, dass die Energie des für die Konfigurationswechselwirkung wichtigen Überganges ($b_2 \rightarrow I a_1^*$) für verschiedene VO^{2+} -Komplexe in der Reihenfolge $VOSO_4$, $VO(NTA)^-$ = $VO(MS)_2^{2-}$, $VO(EDTA)^{2-}$ = $VO(DTPA)^{3-}$, $VO(Ox)_2^{2-}$ abnimmt (s. Tabelle 2). Da der FERMI-Kontakt-Term umgekehrt proportional der Anregungsenergie des beizumischenden Zustandes ist [17], wäre in derselben Reihenfolge eine Zunahme der Elektron-Kern-Wechselwirkungskonstanten *a* zu erwarten. Im Gegensatz hierzu wurde für $VOSO_4$ der grösste Wert für *a* gemessen und bei den übrigen Komplexen ist kein Zusammenhang zwischen ΔE ($b_2 \rightarrow I a_1^*$) und *a* zu finden (s. Tabellen 1 und 2). Auf Grund dieser Ergebnisse dürfte die Möglichkeit, dass die ^{51}V -HFS. vorwiegend durch Beimischung von angeregten a_1 -Zuständen entsteht, auszuschliessen sein. Es ist deshalb naheliegend, die beobachtete HFS. auf die Polarisation von *s*-Elektronen innerer gefüllter Orbitale [18] zurückzuführen. Nähere Angaben über den Mechanismus der Elektron-Kern-Wechselwirkung sind auf Grund unserer Versuche nicht möglich. Es soll aber noch auf eine experimentell beobachtete Beziehung zwischen der Natur der Metall-Ligand-Bindungen und den *a*-Werten hingewiesen werden: Die bei der Diskussion der optischen Spektren erwähnte Verschiebung des ($b_2 \rightarrow b_1^*$)-Überganges nach höheren Energiewerten weist darauf hin, dass die σ -Donor-Eigenschaften der Liganden in der Reihe H_2O , Polycarbonsäuren, Picolinsäure, Bipyridin zunehmen. In derselben Reihenfolge nimmt *a* kleinere Werte an (s. Tab. 1). Mit zunehmender Elektronendonorkapazität der Liganden L_1 – L_4 wird demnach die Elektron-Kern-Wechselwirkung geringer, d.h. der Einfluss der Austauschpolarisation [18] wird kleiner. Dies wird durch die Annahme verständlich, dass die inneren *s*-Orbitale des V^{4+} gegen die Einwirkung des ungepaarten Elektrons abgeschirmt werden, wenn die Elektronen in den bindenden Molekelorbitalen von den Liganden auf das V^{4+} delocalisiert werden.

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde durch ein Stipendium der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIET DER CHEMIE ermöglicht, für das auch an dieser Stelle bestens ge-

dankt sei. Herrn Prof. Dr. H. ERLÉNMEYER danke ich für die Gewährung eines Arbeitsplatzes und für das mir stets erwiesene Wohlwollen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. S. FALLAB, der in vielen anregenden Diskussionen wesentlich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen hat.

SUMMARY

The electron paramagnetic resonance and the optical absorption spectra of vanadyl(IV) complexes with a series of organic ligands have been investigated in aqueous solution. The g -values as well as the nuclear hyperfine splitting constants are found to be sensitive to changes of the ligands. The g -values indicate that the V=O-«double-bonding» is maintained in all the compounds examined. The experimental results further suggest that the observed isotropic ^{51}V -hyperfine structure cannot be accounted for in terms of admixture of excited s -electrons to be b_2 -ground-state, but rather in terms of «polarization» of filled inner s -orbitals.

Institut für anorganische Chemie
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. K. JÖRGENSEN, *Acta chem. scand.* **11**, 73 (1957).
 - [2] C. J. BALLHAUSEN & H. B. GRAY, *Inorg. Chemistry* **1**, 111 (1962).
 - [3] J. SELBIN, L. H. HOLMES & S. P. MCGLYNN, *J. inorg. nucl. Chemistry* **25**, 1359 (1963).
 - [4] N. S. GARIF'IANOV & B. M. KOZYREV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **98**, 929 (1954).
 - [5] R. N. ROGERS & G. E. PAKE, *J. chem. Physics* **33**, 1107 (1960).
 - [6] D. E. O'REILLY, *J. chem. Physics* **29**, 1188 (1958).
 - [7] E. M. ROBERTS, W. S. KOSKI & W. S. CAUGHEY, *J. chem. Physics* **34**, 591 (1960).
 - [8] D. KEIVELSON & S. K. LEE, *J. chem. Physics* **41**, 1896 (1964).
 - [9] I. BERNAL & P. H. RIEGER, *Inorg. Chemistry* **2**, 256 (1963).
 - [10] H. M. MCCONNELL, *J. chem. Physics* **25**, 709 (1956).
 - [11] G. SCHWARZENBACH, H. ACKERMANN & P. RUCKSTUHL, *Helv.* **32**, 1175 (1949).
 - [12] C. FURMANN & C. S. GARNER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4528 (1951).
 - [13] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **36**, 1089 (1953).
 - [14] L. G. SILLÉN & A. E. MARTELL, *Stability of Metal-ion complexes*, London 1964.
 - [15] H. J. GERRITSEN & H. R. LEWIS, *Physic Rev.* **119**, 1010 (1960).
 - [16] G. E. PAKE, *Paramagnetic Resonance*, New York 1962.
 - [17] A. ABRAGAM & M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 135 (1951).
 - [18] A. S. FREEMAN & R. E. WATSON, *J. appl. Physics (Suppl.)* **32**, 118 (1961).
-