

Schwingungsspektrum und Kristallstruktur des fünffach-kordinierten *cis*-Dioxo-dipicolinato-vanadat(V)-Anions

Vibrational Spectrum and Crystal Structure of the *cis*-Dioxo-dipicolinato-vanadium(V) Anion

Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
und

Karl Wieghardt

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover

Z. Naturforsch. **33b**, 265–267 (1978); eingegangen am 30. Dezember 1977

cis-Dioxo-dipicolinato-vanadate(V), Crystal Structure, IR, Raman

The crystal structure of $\text{Cs}[\text{V}(\text{O})_2(\text{dipic})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dipic = pyridine-2,6-dicarboxylate) has been determined by single crystal x-ray diffraction analysis. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/a$, with cell constants $a = 737.8(3)$, $b = 1917.5(5)$, $c = 792.9(3)$ pm, $\beta = 94.87(6)^\circ$, and $Z = 4$. The geometry about vanadium is a distorted trigonal bipyramid containing a *cis*-dioxo moiety ($\angle \text{O}-\text{V}-\text{O} 109.9(3)^\circ$, $\text{V}=\text{O}$ bond lengths 161.0(6) and 161.5(6) pm). Vibrational absorptions $\nu_s(\text{V}=\text{O})$ and $\nu_{as}(\text{V}=\text{O})$ were found at 956 and 947 cm^{-1} in the IR and Raman spectrum, resp.

Hartkamp [1] berichtete 1959 über eine spektralphotometrische Bestimmung von Peroxogruppen (oder von kleinen Vanadinegehalten in Stählen) mittels der Reaktion von Dipicolinsäure (Pyridin-2,6-dicarbonsäure, dipic) mit Vanadin(V) und H_2O_2 , wobei der rote Monoperoxokomplex $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})]^-$ gebildet wird [2, 3]. Bei dem Versuch, den Bildungsmechanismus dieser Reaktion zu bestimmen, wurden – in Anlehnung an Hartkamps Experimente-Komplexe der Zusammensetzung $\text{M}^+[\text{V}(\text{O})_2(\text{dipic})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$) dargestellt [4]. Aus kinetischen Experimenten ging hervor, daß in wäßriger Lösung die trimere Form des komplexen Anions reagiert [4]. Unabhängig von diesen Ergebnissen postulierten Tanaka *et al.* [5] – ebenfalls aufgrund kinetischer Untersuchungen – die Existenz eines monomeren $[\text{V}(\text{O})_2(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Anions, das in situ aus VO_2aq^+ und Dipicolinsäure in saurer wäßriger Lösung dargestellt wurde.

Wir berichten jetzt über die Struktur des Salzes $\text{Cs}[\text{V}(\text{O})_2(\text{dipic})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im festen Zustand.

Experimentelles

Gut ausgebildete, farblose Einkristalle von $\text{Cs}[\text{V}(\text{O})_2(\text{dipic})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden, wie bereits früher beschrieben, dargestellt [4]. Das Salz kristallisiert monoklin: $a = 737,8(3)$, $b = 1917,5(5)$, $c = 792,9(3)$ pm, $\beta = 94,87(6)^\circ$, $Z = 4$. Die systematischen Auslö-

schungen ($h0l$ für $h = 2n + 1$ und $0k0$ für $k = 2n + 1$) ergeben die zentrosymmetrische Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/a$. Für die Untersuchungen wurde ein angenähert quaderförmiger Einkristall ($0,6 \times 0,4 \times 0,7$ mm) verwendet. Die Intensitäten wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) mit MoK_α -Strahlung bis $2\theta = 30^\circ$ nach der „5-Wert“-Methode ($\theta - 2\theta$ scan) gemessen. Nach Umindizieren und Mitteln der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe des triklin vermessenen Kristalls verblieben 1653 unabhängige Reflexe mit $I > hkl 2,58\sigma(I)$, deren Intensitäten in der üblichen Weise korrigiert wurden. (Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.)

Aus der 3d-Pattersonsynthese konnten leicht die Lagen der schweren Atome Cs und V ermittelt werden. Die von O, C und N ergaben sich aus anschließenden Fouriersynthesen. Die Positionen der H-Atome des Dipicolinatianions wurden zunächst anhand von Modellrechnungen ermittelt und konnten durch Verbesserung des R -Wertes verifiziert werden. Die Lagen der H-Atome des Kristallwassers konnten nicht bestimmt werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab mit anisotropen Temperaturfaktoren für Cs, V, C, N, O und isotropen Temperaturfaktoren für H einen R -Wert von 0,037.

Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Heidelberg auf einer IBM 370/168 mit den im X-Ray System 70 [10] enthaltenen Programmen ausgeführt.

Beschreibung der Struktur

Das komplexe Anion $[\text{V}(\text{O})_2(\text{dipic})]^-$ ist im festen Zustand monomer, das Vanadin besitzt die Koordinationszahl 5, wie es erstmals für das $[\text{V}(\text{O})_2\text{F}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ -Anion gefunden wurde [6]. Eine

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Wieghardt, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Callinstr. 9, D-3000 Hannover.

Tab. I. Orts- und Temperaturparameter in Cs[V(O)₂(dipic)] · H₂O.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs	9771(1)	3377(1)	9325(1)	357(2)	432(3)	434(3)	8(3)	— 27(2)	28(3)
V	4560(2)	3482(1)	2333(1)	327(6)	382(7)	204(6)	47(6)	— 6(5)	— 15(5)
O(w)	237(9)	6483(4)	6301(11)	516(39)	525(43)	1248(68)	— 50(35)	— 57(42)	— 100(42)
N1	6096(8)	6001(3)	5471(7)	287(30)	393(34)	211(28)	— 39(26)	— 9(23)	8(25)
O1	3442(9)	2876(3)	1296(8)	570(38)	459(35)	505(36)	26(30)	— 137(29)	— 98(29)
O2	3636(8)	6326(3)	8591(7)	449(34)	682(42)	412(34)	74(31)	97(27)	93(29)
O3	7013(7)	5725(3)	8459(6)	462(31)	429(31)	232(25)	108(25)	— 20(22)	20(22)
O4	4258(8)	7083(3)	5757(7)	461(33)	515(35)	326(29)	138(28)	— 24(24)	21(26)
O5	8599(8)	4780(3)	7859(8)	589(39)	561(39)	460(35)	217(33)	— 29(30)	100(30)
O6	3591(8)	7218(3)	2978(8)	572(39)	597(40)	393(32)	453(32)	— 140(28)	170(29)
C1	7672(10)	5279(4)	7437(10)	343(39)	397(44)	312(37)	— 15(33)	— 14(31)	27(33)
C2	7129(10)	5439(4)	5605(9)	287(35)	355(39)	304(38)	— 59(31)	17(29)	6(30)
C3	2430(11)	4909(5)	5801(11)	390(45)	430(47)	411(42)	— 30(38)	78(35)	— 35(38)
C4	3104(12)	4659(5)	7377(10)	512(51)	651(62)	246(41)	— 95(46)	106(37)	— 111(40)
C5	4173(12)	4066(5)	7514(10)	476(48)	603(56)	221(38)	— 80(43)	28(34)	13(38)
C6	5453(10)	6261(4)	3975(9)	331(39)	502(47)	235(35)	2(34)	— 12(29)	3(33)
C7	4340(10)	6909(4)	4183(10)	358(43)	475(45)	353(42)	— 26(34)	— 3(34)	58(36)
H1	834(13)	474(5)	436(12)						
H2	710(12)	514(5)	179(11)						
H3	543(10)	615(4)	152(9)						

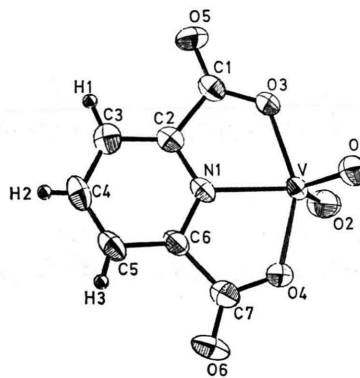
Alle Werte $\times 10^4$; $T = \exp[-2\pi^2(h^2 a^* U_{11} + \dots + 2klb^* c^* U_{23})]$.

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und wichtigste -winkel [°].

V-O1	161,0(6)	O1-V-O2	109,9(3)
V-O2	161,5(6)	O1-V-N1	128,2(3)
V-O3	198,2(5)	O1-V-O3	97,5(3)
V-O4	200,1(5)	O1-V-O4	99,6(3)
V-N1	208,9(6)	O2-V-N1	122,0(3)
C1-O5	120,6(10)	O2-V-O3	99,5(3)
C1-O3	130,1(10)	O2-V-O4	98,3(3)
C1-C2	150,5(10)	O3-V-N1	74,6(2)
C2-N1	133,0(10)	O3-V-O4	149,4(2)
C2-C3	136,3(11)	O4-V-N1	75,9(2)
C3-H1	88 (10)		
C3-C4	139,1(12)		
C4-C5	138,4(14)		
C4-H2	78,5(92)		
C5-C6	138,4(11)		
C5-H3	90 (7)		
C6-N1	133,1(9)		
C6-C7	150,7(12)		
C7-O6	121,6(10)		
C7-O4	129,7(10)		

verzerrt trigonal-bipyramidale Anordnung wird durch den dreizähligen organischen Liganden und eine *cis*-Dioxogruppe erreicht (Abb. 1). Das in der Summenformel enthaltene Molekül H₂O ist nicht komplex an das Vanadin gebunden, sondern es liegt als Kristallwasser vor. Das von Tanaka *et al.* in Lösung postulierte [V(O)₂(dipic)(H₂O)]⁻-Ion [5] liegt zumindest im festen Zustand nicht vor – ebensowenig wie das trimere Anion [4].

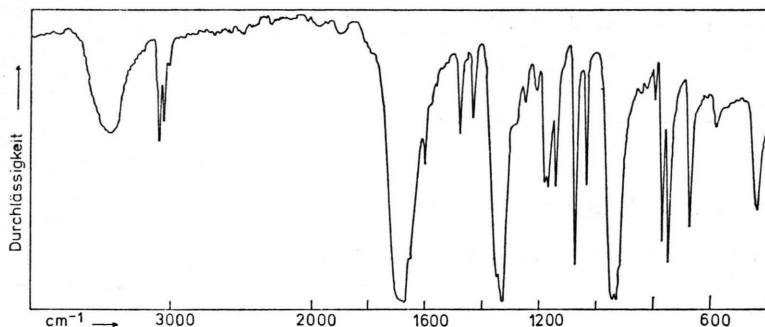
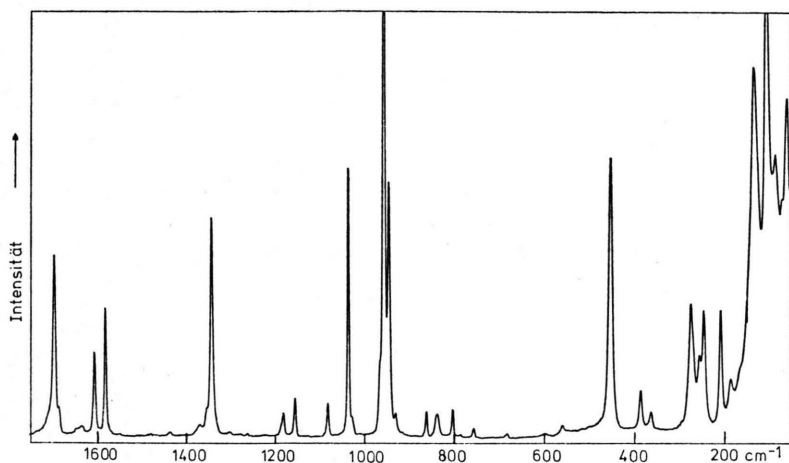
Die Bindungsabstände der V(O)₂-Gruppe sind mit 161,0 und 161,5 pm recht kurz und lassen auf einen erheblichen Mehrfachbindungscharakter

Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in Cs[V(O)₂(dipic)] · H₂O.

schließen. Der Bindungswinkel O1-V-O2 ist mit 109,9° etwas größer als im [V(O)₂F(C₂O₄)]²⁻. Er ist der bisher größte beobachtete Winkel dieser Art. Es ist allerdings bemerkenswert, daß der Bindungswinkel der *cis*-Dioxo-Gruppe relativ invariant gegenüber der jeweiligen Koordinationszahl des Vanadin(V)-Zentrums zu sein scheint: Im KVO₃ ist dieser Winkel zu 107(1)° bestimmt worden [7] (das Vanadin hat die Koordinationszahl [4], im (NH₄)[V(O)₂(C₂O₄)₂] beträgt dieser Winkel 103,8(1)° (hier liegt die Koordinationszahl 6 vor) [8].

Das Schwingungsspektrum

Abb. 2 zeigt das IR-Spektrum und Abb. 3 das Raman-Spektrum polykristalliner Proben von

Abb. 2. IR-Spektrum von $\text{Cs}[\text{V}(\text{O})_2(\text{dipic})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.Abb. 3. Raman-Spektrum von $\text{Cs}[\text{V}(\text{O})_2(\text{dipic})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (polykristalline Probe).

$\text{Cs}[\text{V}(\text{O})_2(\text{dipic})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die starken Banden im IR-Spektrum bei 1700, 1690 und 1358, 1340 cm^{-1} (1700 bzw. 1348 cm^{-1} im Raman-Spektrum) sind $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{C}-\text{O})$ der komplex gebundenen Carboxylatgruppen zuzuordnen. Die Valenzschwingungen der *cis*-Dioxovanadingsgruppe werden bei 956(s), $\nu_s(\text{V}=\text{O})$, und 947(s) cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{V}=\text{O})$, gefunden [6, 9]. Die starke Linie bei 450 cm^{-1} im Raman-Spektrum kann der Deformationsschwingung $\delta(\text{VO}_2)$ zugeordnet werden. IR-Banden bei 1608(w), 1480(w),

1435(w), 1188(m), 1175(m), 1148(m), 1079(s), 1040(m), 928(s), 778(s), 754(s), 680(s), denen zum Teil auch Raman-Linien entsprechen, werden Schwingungen des komplex gebundenen Dipicolinatanions zugeordnet, da sie in IR-Spektren von $\text{K}[\text{M}(\text{III})(\text{dipic})_2]$ -Komplexen nahezu lagekonstant auftreten [4].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] H. Hartkamp, *Angew. Chem.* **71**, 651 (1959).
- [2] H. Hartkamp, *Angew. Chem.* **71**, 553 (1959).
- [3] R. E. Drew und F. B. W. Einstein, *Inorg. Chem.* **12**, 829 (1973).
- [4] K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **17**, 57 (1978).
- [5] S. Funahashi, K. Haraguchi und M. Tanaka, *Inorg. Chem.* **16**, 1349 (1977).
- [6] H. Rieskamp und R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419**, 193 (1976).

- [7] H. T. Evans, *Z. Kristallogr.* **114**, 257 (1960).
- [8] W. R. Scheidt, C. C. Tsai und J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3867 (1971).
- [9] W. P. Griffith und T. D. Wickins, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 400.
- [10] J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, *The X-Ray 70 system*. Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1970.