Polymere Methylphosphono-vanadate: Struktur von $\text{K}[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Polymeric Methylphosphono Vanadates: Structure of $\text{K}[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Rainer Mattes*, Annegret Preuß und Kurt-Ludwig Richter

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, 4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

Z. Naturforsch. **39b**, 1331–1334 (1984); eingegangen am 10. Mai 1984

Organophosphono Vanadates, Preparation, Crystal Structure

Polymeric phosphono-vanadates $\text{M}^I[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$) and the acid $\text{H}[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ have been prepared. $\text{K}[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the trigonal space group $\text{P}\bar{3}_121$ with $a = 1111.2(2)$ and $c = 1004.0(3)$ pm, and consists of an open structure of corner sharing V–O- and CH_3 –P–O-polyhedra. Polyhedral chains form helices along the screw axis of the space group. The vanadium polyhedron can be described as highly distorted trigonal bipyramid with two terminal oxygen atoms.

Durch Einführen von Heteroatomen mit kovalent gebundenen organischen Gruppen in polyanionische Verbindungen konnte, wie vor allem die Arbeiten von Pope und Mitarbeiter [1, 2] zeigen, eine Vielfalt organosubstituierter Heteropolyanionen mit zum Teil neuartigen Polyederverknüpfungen synthetisiert werden. Bisherige Untersuchungen beschränkten sich im wesentlichen auf organophosphor- und organoarsensubstituierte Heteropolymolybdate [3] und -wolframate. Über Organophosphor- bzw. Organoarsengruppen enthaltende Polyvanadate finden sich noch keine Angaben in der Literatur. Reine Phosphatovanadate sind dagegen schon seit langem bekannt [4], wenn auch eine röntgenographische Charakterisierung, abgesehen vom $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noch aussteht. Durch Umsetzen von Metavanadaten mit Methylphosphonsäure erhielten wir jetzt erstmals organosubstituierte Heteropolyvanadate. Wir berichten hier über ihre spektroskopische und strukturelle Charakterisierung.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man Methanphosphonsäure mit Kalium- bzw. Ammoniumvanadat in wäßriger Lösung um, so erhält man nur bei einem großen Überschuß an Methanphosphonsäure und bei pH 1 bis 4 Produkte, die Phosphor und Vanadin enthalten. Sonst entstehen ausschließlich Salze des Dekavanadations $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-n)}$ ($n = 0, 1, 2$). Bei pH 3 bis 4 und einem Molverhältnis V:P von 1:3 bis 1:5 bilden sich farblose Kristalle der Zusammensetzung $\text{M}^I[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1a**: $\text{M}=\text{K}$, **1b**: $\text{M}=\text{NH}_4$). In

stärker saurer Lösung, bei pH 1, entsteht eine gelbe Verbindung der Zusammensetzung $\text{H}[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**). Bisher konnten nur von **1a** zur Strukturaufklärung geeignete Kristalle erhalten werden.

Tab. I. Bindungsabstände und Winkel in **1a**.

V–O1	200,7(2) pm	P–O1	152,6(2)
–O2	159,3(2)	–O3	152,8(2)
–O3	197,8(3)	–O4	151,4(3)
–O4	197,0(2)	–C	177,2(4)
–O5	163,1(3)		
K–O1	342,5(2)	K...K	407,5(1)
–O2	273,9(3)	K...V	359,4(1)
–O2	329,1(4)	O6...O6	284,2(6)
–O3	281,9(2)	...O6	287,8(6)
–O3	313,5(3)	...O1	285,9(4)
–O4	294,5(3)	O6–H4	92(8)
–O4	347,4(3)	O6–H5	60(9)
–O5	285,3(3)	C–H1	85(6)
–O5	271,3(3)	–H2	96(5)
–O6	298,8(5)	–H3	94(7)
O1–V–O2	96,6(1)°	V–O1–P	126,4(1)
O1–V–O3	159,5(1)	V–O3–P	131,8(2)
O1–V–O4	82,6(1)	V–O4–P	140,5(2)
O1–V–O5	92,1(1)	O1–P–O3	110,0(1)
O2–V–O3	99,6(1)	O1–P–O4	111,9(1)
O2–V–O4	116,7(1)	O1–P–C	106,5(2)
O2–V–O5	106,8(2)	O3–P–O4	107,6(1)
O3–V–O4	78,9(2)	O3–P–C	109,8(1)
O3–V–O5	95,1(1)	O4–P–C	111,0(2)
O4–V–O5	136,5(1)	H–C–P	111(4)–119(4)

1a kristallisiert trigonal in der selten auftretenden Raumgruppe $\text{P}\bar{3}_121$ (oder der dazu enantiomorphen Raumgruppe $\text{P}\bar{3}_221$) mit $a = 1111,2(2)$ und $c = 1004,0(3)$ pm. Die Elementarzelle mit dem Volumen $1073,6 \cdot 10^6$ pm enthält 6 Formeleinheiten. **1a** besitzt

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mattes.
0340–5087/84/1000–1331/\$ 01.00/0

eine polymere, dreidimensional vernetzte Struktur. Vanadium ist von 5 Sauerstoffatomen umgeben. 2 Sauerstoffatome (O2 und O4) nehmen terminale Stellungen ein. Ihr Abstand zu Vanadin unterscheidet sich mit 159,3(2) (O2) bzw. 163,1(3) pm (O5) signifikant. Die hohe Anisotropie der Temperaturfaktoren von O2 und O5 (s. Tab. II) läßt sich auf eine gewisse Beweglichkeit der Vanadinpolyeder in der Struktur um eine Achse senkrecht zur O2–V–O5-Ebene erklären. Die 3 restlichen Sauerstoffatome O1, O3 und O4 bilden Brückenbindungen zu 3 verschiedenen Phosphonatgruppen. Die dazugehörigen V–O- bzw. P–O-Abstände variieren mit 197,0(2) bis 200,7(2) bzw. 151,4(3) bis 152,6(2) pm nur wenig. Im Vergleich hierzu beträgt der P–O-Abstand im $PV_{14}O_{42}$ -Ion 152,9(5) und der V–O(–P)-Abstand (O ist an 2 V-Atome gebunden) 235,0(5) pm [5]. Die V–O–P-Bindungswinkel liegen zwischen 126,4(1) und 140,5(2), das Phosphortetraeder ist nur wenig verzerrt, der P–C-Abstand von 177,2(4) Å ist relativ kurz [6].

Das Koordinationspolyeder um Vanadin läßt sich fast gleichberechtigt als trigonale Bipyramide oder als quadratische Pyramide mit dem terminalen Sauerstoff O2 als Spitze beschreiben. In der trigonalen Bipyramide nehmen, im Einklang mit der VSEPR-Theorie [7], die Liganden mit Mehrfachbindungscharakter, d.h. die terminalen Atome O2 und O5 zusammen mit O4 die äquatorialen Positionen ein. Die

beobachtete Verzerrung läßt sich wie folgt erklären: Die axialen Liganden rücken von der terminalen *cis*-Dioxogruppe ab, entsprechend einer Verkleinerung des Winkels O1–V–O3 auf 159,5(1) und der Winkel O1–V–O4 und O3–V–O4 auf 82,6(1) bzw. 78,9(2)°. Der Winkel zwischen den terminalen Bindungen O2–V–O5 sollte einerseits 120° betragen, andererseits sollte er, um eine ausreichende Überlappung der O2p-Orbitale mit den leeren 3d-Orbitalen (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) am Zentralatom zu gewährleisten, nicht zu sehr von 90° abweichen. Der beobachtete Wert von 106,8(2)° stellt einen guten Kompromiß dar. Ähnliche Bindungsverhältnisse am Vanadin(V) haben wir schon früher beim $VO_2F(C_2O_4)^{2-}$ -Ion beobachtet [8].

Vanadinpolyeder und Phosphortetraeder bilden alternierend über je 2 Ecken verknüpft (O3 und O4) spiralförmige Ketten um die dreizähligen Schraubenachsen der Elementarzelle bei $x = 2/3$, $y = 1/3$ und bei $x = 1/3$, $y = 2/3$. Auf- und abwärtslaufende Helices sind über weitere Eckenverknüpfungen zwischen Phosphor- und Vanadinpolyedern (an O1) zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden. In den inneren Hohlräumen in *z*-Richtung befinden sich die Kaliumatome, die von 10 Sauerstoffatomen bis 350 pm koordiniert sind; in den äußeren Hohlraum entlang der *z*-Achse ragen die Methylgruppen. Ferner befinden sich hier die Wassermoleküle. Sie bilden über Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls ei-

Tab. II. Orts- und Temperaturparameter^a von **1a**.

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
V	4920,8(5)	0635,2(5)	0278,6(4)	1,11(2)	1,02(2)	1,06(2)	0,29(1)	–0,06(1)	0,07(1)
P	2221,8(7)	–1837,9(7)	–1015,0(7)	1,03(3)	1,05(3)	1,17(2)	0,35(2)	0,08(2)	0,16(2)
K	7720,2(8)	3068,2(9)	–2473,3(7)	2,06(3)	3,13(3)	1,89(2)	0,67(3)	0,13(2)	–0,04(2)
O1	2907(2)	–0482(2)	–0227(2)	1,36(7)	1,16(7)	1,70(6)	0,41(6)	–0,09(6)	–0,10(6)
O2	4683(3)	1051(3)	1733(2)	2,1(1)	5,0(1)	1,61(8)	0,8(1)	0,0(1)	–0,9(1)
O3	6944(2)	1922(2)	0101(2)	1,01(7)	1,64(8)	1,52(6)	0,17(6)	–0,31(5)	0,14(6)
O4	4967(2)	1823(2)	–1201(2)	1,58(7)	1,65(8)	2,04(8)	0,33(7)	–0,25(6)	0,76(6)
O5	5047(2)	–0758(3)	0441(3)	1,9(1)	1,49(9)	5,2(1)	0,70(8)	–1,00(9)	0,09(8)
O6	8607(4)	7738(4)	1145(3)	3,0(1)	5,2(2)	2,9(1)	2,1(1)	0,9(1)	0,8(1)
C	0643(3)	–2040(4)	–1647(3)	1,6(1)	2,4(1)	2,3(1)	0,9(1)	–0,5(1)	0,2(1)

	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B
H1	010(6)	–194(5)	–112(4)	3,4(10)
H2	071(6)	–149(6)	–241(5)	5,1(13)
H3	022(7)	–280(7)	–223(7)	5,9(15)
H4	171(8)	957(9)	138(8)	7,9(19)
H5	897(11)	822(9)	079(9)	11(3)

^a Definiert als $\exp(-1/4 (B_{11} \cdot h^2 a^{*2} + \dots + 2B_{12} \cdot h \cdot k \cdot a^* b^* + \dots))$.

ne Helix (6 Moleküle pro Windung), die über weitere H-Brückenbindungen (zu O1) am V–O–P-Gerüst fixiert ist.

Abb. 1. Projektion einer Windung der aus CH_3PO_3 -„Tetraedern“ und VO_5 -Polyedern durch Eckenverknüpfung entstehenden Helices entlang der dreizahligen Schraubenachsen der Raumgruppe. Große Kreise: K^+ -Ionen; kleine Kreise: H_2O -Moleküle.

Die Schwingungsspektren von **1a** und **1b** sind identisch. **1b** ist somit sehr wahrscheinlich ähnlich wie **1a** aufgebaut. Charakteristische Schwingungen sind δCH_3 bei 1310 cm^{-1} , $\nu\text{P}-\text{C}$ bei 782 cm^{-1} (IR, Raman), νPO bei 1020 cm^{-1} (IR, Raman) und vor allem 2 intensive Linien im Ramanspektrum bei 918 und, mit der größeren Intensität bei 946 cm^{-1} . Sie müssen den Valenzschwingungen der beiden terminalen VO-Bindungen zugeordnet werden.

Sie werden im ähnlich gebauten $\text{VO}_2\text{F}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ -Ion bei 945 bzw. 930 cm^{-1} beobachtet [8]. Die VOP-Brückenschwingungen liegen bei 560 cm^{-1} . Im Schwingungsspektrum von **2** werden neben den Banden der CH_3 -Gruppe, 2 P–O-Valenzschwingungen bei 1090 und 1032 cm^{-1} und, sehr intensiv im Ramanspektrum, eine VO-Valenzschwingung bei 985 cm^{-1} beobachtet. IR-Banden bei 750 (vs) und 840 cm^{-1} (m) könnten VOV-Bindungen zugeordnet werden. **2** besitzt demnach einen anderen Aufbau als **1a** und **1b**. Die Vanadinpolyeder sind vermutlich direkt miteinander verbunden, Vanadin besitzt wie im $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ oder $\text{PV}_{14}\text{O}_{42}^{9-}$ -Ion nur terminale Monoxogruppen. **2** ist sehr wahrscheinlich ebenfalls polymer.

Experimentelles

Synthesen: $\text{K}[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1a**): Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung von 1 g ($0,01\text{ mol}$) Methan-

phosphonsäure wird mit K_2CO_3 auf etwa 3 gebracht. In der Siedehitze werden hierin $0,35\text{ g}$ ($0,002\text{ mol}$) Kalium-metavanadat gelöst. Die Farbe der Lösung verändert sich beim Abkühlen von gelb nach orange-rot. Die Lösung wird filtriert. Nach ca. 1 Woche scheiden sich farblose Kristalle von **1a** ab, die abfiltriert und mit Aceton gewaschen werden.

Analyse: CH_5KOPV , MG = $234,0$

Ber. K 16,7 V 21,7,

Gef. K 15,64 V 22,6.

$\text{NH}_4[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1b**). Eine Lösung von 1 g ($0,01\text{ mol}$) Methanphosphonsäure wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bis pH = 4 neutralisiert. Darin werden unter Erwärmen $0,34\text{ g}$ ($0,003\text{ mol}$) NH_4VO_3 gelöst und erneut ein pH von 4 eingestellt. Nach 3 Tagen scheiden sich farblose Kristalle von **1b** ab.

Analyse: $\text{CH}_9\text{NO}_6\text{PV}$, MG = $212,9$

Ber. C 5,63 H 3,90 N 6,57 V 23,9,

Gef. C 5,41 H 3,81 N 6,40 V 23,8.

$\text{H}[\text{CH}_3\text{PVO}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**): $0,43\text{ g}$ NH_4VO_3 werden in 10 ml verd. HCl gelöst. Zur gelben Lösung werden 1 g Methanphosphonsäure gegeben. Der pH sollte jetzt etwa 1 betragen. Nach einer Woche bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wird.

Analyse: $\text{CH}_6\text{O}_6\text{PV}$, MG = 196

Ber. C 6,13 H 3,06 V 26,0,

Gef. C 6,22 H 2,90 V 26,1.

Strukturbestimmung: Die Intensitäten von 1790 Reflexen wurden bei ca. -140°C mittels eines Syntex-Vierkreisdiffraktometers an einem Kristall von **1a** der Größe $0,3 \times 0,4 \times 0,5\text{ mm}$ gemessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\vartheta/2\vartheta$ -scan, $\vartheta_{\text{max}} = 27^\circ$). Nach empirischer Absorptionskorrektur (ψ -scan, 5 Reflexe, $\mu = 22,3\text{ cm}^{-1}$), Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben 901 unabhängige Reflexe mit $I \geq 1,96\sigma(I)$. Versuche, die Struktur mit Pattersonmethoden oder direkten Methoden (Programmsysteme SHELXTL oder E-XTL) zu lösen, waren erfolglos. Erst die Anwendung des Programms MULTAN 80 [9] (190 E-Werte) führte zum Erfolg. In der E-map mit den besten Kriterien waren sinnvolle Lagen für die Atome K, P und V zu entnehmen. Die restlichen Atome einschließlich der H-Atome konnten mit Fouriermethoden lokalisiert werden. Der abschließende R-Wert (901 Reflexe, 111 Parameter) beträgt $0,021$ ($R_w = 0,034$). Tab. II enthält die ermittelten Orts- und Temperaturparameter.

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Chapter 7, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- [2] Vgl. auch K. M. Barkigia, L. M. Rajković-Blazer, M. T. Pope und C. O. Quicksall, *Inorg. Chem.* **20**, 3318 (1981) und dort zitierte Literatur.
- [3] B. Krebs und S. Stiller, noch unveröffentlicht; S. Stiller, Dissertation, Münster 1984.
- [4] F. Preuss und H. Schug, *Z. Naturforsch.* **30b**, 334 (1975) und dort zitierte Literatur.
- [5] R. Kato, A. Kobayashi und Y. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6571 (1980).
- [6] Vgl. R. Mattes, K.-M. Mühl siepen und D. Rühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **494**, 67 (1983).
- [7] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **47**, 18 (1970).
- [8] H. Rieskamp und R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419**, 193 (1976).
- [9] P. Main, Dept. of Physics, University of York, York, England.