

Aqua(dipicolinato)(hydroxylamido-*N,O*)oxovanadium*

VON B. NUBER UND J. WEISS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 20. Oktober 1980; angenommen am 2. Dezember 1980)

Abstract. $C_7H_7N_2O_7V$, $[V(C_7H_3NO_4)(H_2NO)(H_2O)O]$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 7.719$ (2), $b = 9.778$ (3), $c = 13.185$ (4) Å, $\beta = 91.77$ (2)°, $V = 994.6$ Å³, $D_c = 1.88$ Mg m⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 1.09$ mm⁻¹. The final R value is 4.9% for 1964 unique reflexions. The central V atom has the formal coordination number 7. It is surrounded by a tridentate dipicolinato ligand, a bidentate hydroxylamido ligand, a single O atom and the O atom of a water molecule.

Einleitung. Vor kurzem wurde über Darstellung und Struktur eines Aqua(dipicolinato)(hydroxylamido-*N,O*)(nitrosyl)vanadat, $Cs[V(dipic)(H_2NO)(H_2O)]$ berichtet, das aus $Cs[V(dipic)O_2]$ und Hydroxylamin in alkalischer Lösung entsteht. Für die aus dem gleichen Ausgangsprodukt mit Hydroxylamin in saurer Lösung entstehende Titelverbindung, war zunächst die dimere Struktur, $[(dipic)(H_2NOH)OV-O-VO(NH_2OH)(dipic)]$ formuliert worden (Wieghardt, Quilitsch, Nuber & Weiss, 1978).

Die Gitterkonstanten wurden aus den θ -Werten von 50 Reflexen nach einem Ausgleichsverfahren (Berdinski & Nuber, 1966) berechnet. Die Intensitätsmessung erfolgte auf einem Siemens-Diffraktometer (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\theta-2\theta$ scan, fünf-Wertmessung, $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$). Der für die Aufnahmen verwendete Kristall hatte die Dimensionen von ca 0,07 × 0,07 × 0,13 mm. Insgesamt wurden 1964 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ erhalten, die ausser mit dem Lorentz-Polarisationsfaktor auch für Absorption korrigiert wurden. Die gefundenen Auslöschungen $h0l$ für $h + l = 2n + 1$ und $0k0$ für $k = 2n + 1$ sind charakteristisch für die Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14).†

Die Struktur wurde mittels Patterson- und Fouriersynthesen bestimmt. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten einer Differenz-Fouriersynthese entnommen werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab einen ungewichteten R -Wert

Tabelle 1. Atomparameter für die schweren Atome ($\times 10^4$) und Ortsparameter der H-Atome ($\times 10^3$)
$$U = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (Å ²)
V	874 (1)	428 (1)	3201 (1)	282 (3)
N(1)	9372 (4)	-36 (3)	1925 (2)	289 (11)
N(2)	2764 (4)	229 (3)	4271 (2)	373 (13)
O(1)	4329 (4)	3358 (3)	1761 (2)	404 (12)
O(2)	5733 (4)	1517 (3)	2387 (3)	469 (13)
O(3)	9427 (4)	3339 (3)	1090 (2)	448 (13)
O(4)	642 (3)	2215 (2)	2412 (2)	344 (11)
O(5)	9331 (4)	635 (3)	3955 (2)	407 (12)
O(6)	2644 (4)	1505 (3)	3844 (2)	407 (12)
O(7)	2016 (3)	4825 (2)	2838 (2)	336 (11)
C(1)	5361 (5)	2745 (4)	2398 (3)	367 (16)
C(2)	6115 (5)	3657 (4)	3221 (3)	337 (14)
C(3)	7116 (6)	3305 (4)	4061 (4)	446 (19)
C(4)	7622 (6)	4314 (5)	4748 (3)	474 (19)
C(5)	7901 (5)	657 (4)	407 (3)	386 (15)
C(6)	8914 (5)	937 (4)	1266 (3)	304 (13)
C(7)	9687 (5)	2285 (3)	1580 (3)	331 (15)
H(3)	748	237	412	
H(4)	323	88	42	
H(5)	764	143	0	
H(71)	162	397	274	
H(72)	374	49	218	
H(21)	131	468	92	
H(22)	770	477	0	

von 4,9 %. Die Parameter der Wasserstoffatome ($U = 0,063$ Å²) wurden dabei nicht mitverfeinert. Die Atomparameter sind in Tabelle 1 enthalten.†

Die Rechnungen wurden ausgeführt auf einer IBM 370/168 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg mit dem XRAY-System (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970). Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Die Zeichnung Fig. 1 ist ein ORTEP-Plot (Johnson, 1965).

Diskussion. Die Verbindung ist monomer. Am zentralen Vanadinatom ist neben dem dreizähligen Chelatliganden Dipicolinat, einem Sauerstoffatom und

* IUPAC Name: Aqua(hydroxylamido-*N,O*)oxo(2,6-pyridindicarboxylato)vanadium.

† Die Standardaufstellung der Raumgruppe Nr. 14 wurde nicht gewählt, da in ihr β erheblich von 90° abweicht.

† Listen der Strukturdaten und der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35834: 11 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England

einem Wassermolekül, Hydroxylamin 'side on' als $\text{H}_2\text{N}-\text{O}^-$ gebunden. Fig. 1 zeigt ein Molekül; Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle

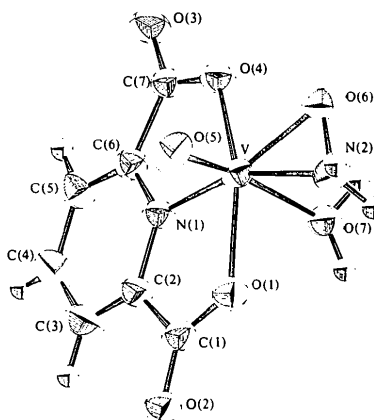


Fig. 1. 1 Molekül $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_7\text{V}$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) zwischen den schweren Atomen

V—O(1)	2,031 (3)	C(2)—N(1)	1,344 (4)
V—O(4)	2,039 (3)	C(2)—C(3)	1,374 (6)
V—O(5)	1,587 (3)	C(3)—C(4)	1,387 (6)
V—O(6)	1,903 (3)	C(4)—C(5)	1,386 (6)
V—O(7)	2,240 (3)	C(5)—C(6)	1,384 (5)
V—N(1)	2,064 (3)	C(6)—N(1)	1,328 (5)
V—N(2)	2,007 (3)	C(6)—C(7)	1,500 (5)
C(1)—O(1)	1,288 (5)	C(7)—O(4)	1,305 (5)
C(1)—O(2)	1,235 (5)	C(7)—O(3)	1,229 (4)
C(1)—C(2)	1,507 (6)	N(2)—O(6)	1,371 (4)

Tabelle 3. Bindungswinkel (°) zwischen den schweren Atomen

N(1)—V—O(1)	76,1 (1)	V—O(1)—C(1)	119,6 (2)
N(1)—V—O(4)	74,6 (1)	O(1)—C(1)—O(2)	125,7 (4)
N(1)—V—O(5)	97,2 (1)	O(1)—C(1)—C(2)	114,3 (3)
N(1)—V—O(6)	149,5 (1)	O(2)—C(1)—C(2)	119,9 (4)
N(1)—V—O(7)	81,0 (1)	C(1)—C(2)—C(3)	128,8 (3)
N(1)—V—N(2)	158,3 (1)	C(1)—C(2)—N(1)	111,1 (3)
O(1)—V—O(4)	149,5 (1)	N(1)—C(2)—C(3)	120,1 (4)
O(1)—V—O(5)	93,0 (1)	C(2)—C(3)—C(4)	119,2 (4)
O(1)—V—O(6)	126,5 (1)	C(3)—C(4)—C(5)	120,2 (4)
O(1)—V—O(7)	79,1 (1)	C(4)—C(5)—C(6)	117,5 (4)
O(1)—V—N(2)	86,6 (1)	C(5)—C(6)—C(7)	127,5 (3)
O(4)—V—O(5)	98,9 (1)	C(5)—C(6)—N(1)	121,7 (3)
O(4)—V—O(6)	78,7 (1)	N(1)—C(6)—C(7)	110,7 (3)
O(4)—V—O(7)	88,1 (1)	C(6)—C(7)—O(3)	122,4 (3)
O(4)—V—N(2)	119,5 (1)	C(6)—C(7)—O(4)	113,3 (3)
O(5)—V—O(6)	101,2 (1)	O(3)—C(7)—O(4)	124,3 (3)
O(5)—V—O(7)	172,0 (1)	C(7)—O(4)—V	120,8 (2)
O(5)—V—N(2)	96,7 (2)	V—N(1)—C(2)	118,2 (3)
O(6)—V—O(7)	83,8 (1)	V—N(1)—C(6)	120,5 (2)
O(6)—V—N(2)	40,9 (1)	C(6)—N(1)—C(2)	121,3 (3)
O(7)—V—N(2)	83,0 (1)	V—O(6)—N(2)	73,6 (2)
		V—N(2)—O(6)	65,5 (2)

Tabelle 4. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°), an denen H-Atome beteiligt sind

C(3)—H(3)	0,96	C(2)—C(3)—H(3)	117
C(4)—H(4)	1,00	C(4)—C(3)—H(3)	123
C(5)—H(5)	0,94	C(3)—C(4)—H(4)	124
O(7)—H(71)	0,90	C(5)—C(4)—H(4)	115
O(7)—H(72)	0,88	C(4)—C(5)—H(5)	128
N(2)—H(21)	0,94	C(6)—C(5)—H(5)	114
N(2)—H(22)	0,96	V—N(2)—H(21)	115
		V—N(2)—H(22)	130
V—O(7)—H(71)	114	O(6)—N(2)—H(21)	117
V—O(7)—H(72)	107	O(6)—N(2)—H(22)	114
H(71)—O(7)—H(72)	117	H(21)—N(2)—H(22)	109

2–4 enthalten. Die Struktur ist völlig analog dem $[\text{V}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{NO})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (Wieghardt, Quiltsch, Nuber & Weiss, 1978), in diesem Anion ist lediglich das neutrale O-Atom durch NO^- ersetzt. Die Annahme, dass im Anion eine $\text{H}_2\text{N}-\text{O}^-$ -Gruppe vorliegt (aufgrund der schlechten Kristallqualität des untersuchten Cs-Salzes konnten hier die H-Atome nicht gefunden werden) wird durch die vorliegende Untersuchung, in der auch die Positionen der H-Atome bestimmt werden konnten, bestätigt. Eine gleiche Koordination von Hydroxylamin wurde kürzlich auch bei einer Reihe von Urankomplexen gefunden (Adrian & Van Tets, 1977, 1978a,b,c). Die N—O-Bindungsabstände im komplex gebundenen $\text{H}_2\text{N}-\text{O}^-$ sind mit 1,37–1,41 Å in all diesen Verbindungen deutlich gegenüber dem Abstand im freien Hydroxylamin (1,47 Å, Meyers & Lipscomb, 1955) verkürzt.

Literatur

- ADRIAN, H. W. & VAN TETS, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2997–3000.
- ADRIAN, H. W. & VAN TETS, A. (1978a). *Acta Cryst.* **B34**, 88–90.
- ADRIAN, H. W. & VAN TETS, A. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 652–653.
- ADRIAN, H. W. & VAN TETS, A. (1978c). *Acta Cryst.* **B34**, 2632–2633.
- BERDESINSKI, W. & NUBER, B. (1966). *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **104**, 113–146.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MEYERS, E. A. & LIPSCOMB, W. N. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 583–587.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The XRAY 70 system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- WIEGHARDT, K., QUILTSCH, U., NUBER, B. & WEISS, J. (1978). *Angew. Chem.* **90**, 381–382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 351–352.