

# Redox-Intercalationsreaktionen von $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von Jack W. Johnson\* und Allan J. Jacobson

$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[1]</sup>, eine Verbindung mit Schichtstruktur, reagiert mit Neutralliganden wie Pyridin zu Intercalationsverbindungen, in denen der Ligand direkt an die Metallatome der Wirtschichten koordiniert ist<sup>[2]</sup>. Da  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  leicht reduzierbare  $\text{V}^{5+}$ -Ionen enthält, zeigt es – wie auch die reduzierbaren binären Oxide und die Schichtdichalkogenide<sup>[3]</sup> – Redox-Intercalationsreaktionen.

$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde mit vielen milden, wäßrigen Reduktionsmitteln umgesetzt. Im Verlauf der Reduktion werden Kationen zwischen den Schichten eingelagert. Dabei wird die tetragonale Struktur des Gitters<sup>[1]</sup> erhalten; der  $a$ -Wert bleibt mit ca. 6.2 Å praktisch konstant, während sich der  $c$ -Wert entsprechend der Vergrößerung des Schichtabstands verändert.

Als geeignetes Reduktionsmittel für die Intercalation der meisten ein- und zweiwertigen Kationen erwies sich das Iodid-Ion  $[\text{I}^-]$ ; es können aber auch andere wäßrige Reduktionsmittel einschließlich  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  verwendet werden. In Tabelle 1 ist eine Reihe von Verbindungen  $\text{A}_x\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , die mit der Iodidmethode hergestellt wurden, aufgeführt.  $\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  reagiert ähnlich wie  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[4]</sup>.

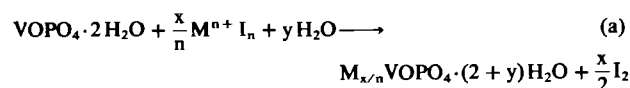


Tabelle 1. Intercalationsverbindungen  $\text{A}_x\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , die durch Redox-Intercalation mit Iodiden in wäßriger Lösung hergestellt wurden [5].

A	x	y	c [Å]
Li	1.0	2.1	6.41
Na	0.26	2.0	6.70
Na	0.46	2.0	6.52
Na	0.68	2.0	6.53
K	0.69	1.5	6.38
Rb	0.51	1.8	6.48
Cs	0.25	1.8	6.87
Cs	0.50	1.8	7.06
Mg	0.19	3.5	9.79
Ni	0.23	2.9	9.18 (6.61)
$\text{NH}_4$	0.48	2.0	6.76
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$	0.33	2.0	ca. 9.2

Das Ausmaß der Reduktion ( $x$  in  $\text{A}_x\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) hängt von den Reaktionsbedingungen und dem Metallkation ab. Bei Lithium wird eine vollständige Reduktion von  $\text{V}^{5+}$  zu  $\text{V}^{4+}$  erreicht ( $x = 1$ ); im allgemeinen ist jedoch  $x < 1$ . Bei Variation von  $x$  treten sowohl zweiphasige als auch einphasige Bereiche auf; die Intercalation von  $\text{Na}^+$ -Ionen führt z. B. zu zwei nicht-stöchiometrischen Phasen mit  $0.16 < x < 0.33$  und  $0.48 < x < 0.68$ . Der Schichtabstand bei den Natriumphasen beträgt 6.70 bzw. 6.52 Å. Dies entspricht einer Abstandsverringerung zwischen den Schichten (in  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beträgt der Abstand 7.4 Å), eine Folge der starken elektronischen Wechselwirkung zwischen Kationen und negativ geladenen Schichten. Der Wassergehalt ( $y$ ) der Intercalationsverbindungen mit einwertigen Kationen schwankt bei normaler Luftfeuchtigkeit zwischen 1.8 und 2.1  $\text{H}_2\text{O}/\text{VOPO}_4$ ; dieser Wert ist umso geringer, je größer das Kation ist. Bei kleinen zweiwertigen

Kationen, deren Ladungs/Radius-Verhältnis größer als  $2.59 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-1}$  ist, werden zwei definierte Hydrate gebildet; von  $\text{Ni}_{0.23}\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  gibt es z. B. zwei Hydrate mit einem Schichtabstand von 6.61 bzw. 9.18 Å. Organische und organometallische Kationen wie  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  und  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$  werden ebenfalls in  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eingelagert, doch sind die Produkte weniger kristallin.

Die Intercalationen in  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  führen zu lokalisierten  $\text{V}^{4+}$ -Gitterplätzen. Das IR-Spektrum von  $\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zeigt nur eine von der  $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingung herrührende Bande bei  $1010 \text{ cm}^{-1}$ , während das von  $\text{Na}_{0.5}\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zwei Banden ( $1013$  und  $992 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{V}^{5+} = 0$ ,  $\text{V}^{4+} = 0$ ) enthält. Im IR-Spektrum von  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  überlagern die Phosphatbanden die der  $\text{V}=\text{O}$ -Schwingung. Dies sind die ersten Einlagerungsreaktionen durch Elektronen/Ionen-Transfer, bei denen die übertragenen Ladungen so stark lokalisiert sind, daß der Prozeß zwar chemisch, nicht aber elektrochemisch abläuft<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 20. Januar 1983 [Z 247]

- [1] G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 338 (1965) 266; H. R. Tietze, *J. Aust. Chem.* 34 (1981) 2035; M. Tachez, F. Theobald, J. Bernard, A. W. Hewat, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982) 291.
- [2] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. F. Brody, S. M. Rich, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3820; J. W. Johnson, A. J. Jacobson, S. M. Rich, J. F. Brody, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982) 420.
- [3] R. Schöllhorn "Solvated Intercalation Compounds of Layered Chalcogenide and Oxide Bronzes" in M. S. Whittingham, A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1982, S. 315–360; R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983.
- [4] Die Reaktion findet bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten statt; dabei färben sich die suspendierten gelben  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen aufgrund der Bildung von  $\text{V}^{4+}$  grün, und der Überstand wird durch das entstehende  $\text{I}_2$  rotbraun. Die Menge an Lösungsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sollte so klein wie möglich gehalten werden, da  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wasserlöslich ist. Das strukturell verwandte  $\text{VOAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (N. G. Chernorukov, N. P. Egorov, I. A. Korshunov, *Zh. Neorg. Khim.* 23 (1978) 2672) reagiert ähnlich, allerdings unter Bildung brauner Intercalationsverbindungen. Versuche zur elektrochemischen Einlagerung waren wegen der geringen Leitfähigkeit von Wirt- und Intercalationsverbindung erfolglos.
- [5] Die Verbindungen sind in der Regel gut kristallin. Die experimentell bestimmten Schichtabstände sind gleich der tetragonalen  $c$ -Achse oder – bei Vorliegen einer Kationenordnung –  $c/2$ . Die Abstände hängen von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Aktivität ab; die in Tabelle 1 angegebenen Werte wurden unter normalen Laboratoriumsbedingungen gemessen.  $x$  und  $y$  wurden durch Mikroanalyse, Redox-Titration und Thermogravimetrie bestimmt.

## Das Tricyclo[9.3.1.0<sup>3,8</sup>]pentadecan-System – einfache Synthese des Taxangerüsts mit einem aromatischen C-Ring\*\*

Von Kenneth J. Shea\* und Peter D. Davis

Taxane, zu denen auch Taxusin 1 gehört, sind Naturstoffe, die in der Eibe (*Taxus baccata*), im japanischen *Taxus cuspidata* und in verwandten Spezies (Taxaceae) vorkommen<sup>[1]</sup>. Das Kohlenstoffgerüst der Taxane, 2, enthält die neuartige anelliert-überbrückte Tricyclo[9.3.1.0<sup>3,8</sup>]pentadecan-Einheit mit einer Brückenkopf-Doppelbindung (C11–C12) und einem trimethylierten Ring A. Keines der Taxane konnte bisher synthetisiert werden<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über einen Zugang zum Taxangerüst durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion vom Typ II [Reaktionsgleichung (a)]. Um die Gangbarkeit dieses Weges zu de-

[\*] Prof. Dr. K. J. Shea, Dr. P. D. Davis  
Department of Chemistry, University of California  
Irvine, CA 92717 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Petroleum Research Foundation unterstützt. Prof. P. Lillya, University of Massachusetts, danken wir für eine Probe des Dienols 5.

[\*] Dr. J. W. Johnson, Dr. A. J. Jacobson  
Corporate Research Science Laboratories,  
Exxon Research and Engineering  
P.O. Box 45, Linden, NJ 07036 (USA)