

Ein neues Cobaltphosphat mit Hohlraumstruktur und tetraedrisch koordinierten Co^{II} -Zentren: $\text{CoPO}_4 \cdot 0.5 \text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2^{**}$

Jiesheng Chen, Richard H. Jones, Srinivasan Natarajan, Michael B. Hursthouse, und John Meurig Thomas*

Seit der Synthese des ersten mikroporösen Aluminophosphats im Jahre 1982^[1] konnten viele dieser Verbindungen hergestellt werden. Diese Entwicklung lieferte Impulse für die Synthese von Verbindungen mit ausgedehnten Hohlraumstrukturen, die denjenigen von natürlich vorkommenden Zeolithen ähneln. Die sogenannten ALPO-Verbindungen ($\text{AlPO}_4\text{-}n$, wobei n einen bestimmten Strukturtyp bezeichnet) kristallisieren zum Teil in exakt zeolithanalogen Strukturen, z.B. $\text{AlPO}_4\text{-}17$ in der Erionit^[2] und $\text{AlPO}_4\text{-}20$ in der Sodalithstruktur^[11], während andere (wie VPI-5^[3] und JDF-20^[4]) keine natürlich auftretenden Strukturen bilden. Neuere, bemerkenswerte Beispiele von Verbindungen mit ausgedehnten Hohlraumstrukturen, die keine Si- oder Al-Atome enthalten, sind das Gallumphosphat Cloverit, dessen Hohlräume aus 20gliedrigen Ringen gebildet werden^[5], $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$, das aus über P-N-Brücken verknüpften Sodalitheinheiten besteht^[6], Germaniumdioxide^[7] und einige Beryllium- und Zinkphosphate^[8–11]. Daß sich Hohlraumstrukturen auch bei Übergangsmetallphosphaten bilden, wurde zuerst im Falle von Eisenphosphaten gezeigt^[12]; Haushalter et al. eröffneten eine vielfältige Strukturchemie von Molybdänverbindungen^[13–15]. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, daß sowohl relativ geringe Mengen an Übergangsmetallen in $\text{AlPO}_4\text{-}n$ -Verbindungen eingebaut werden können^[16, 17], als auch relativ große Mengen^[18]. Nach unserem Wissen wurden jedoch noch keine Verbindungen beschrieben, in denen das Hohlraumnetzwerk von einem Übergangsmetallphosphat gebildet wird, in dem das Übergangsmetall ausschließlich tetraedrisch umgeben ist und in dem ein Metall/Phosphor-Verhältnis von 1:1 vorliegt. Wir berichten hier über das aus Co-, P- und O-Atomen bestehende Netzwerk des ersten Cobaltphosphats, dessen Co-Atome ausschließlich tetraedrisch umgeben sind. Diese Verbindung wird als DAF-2 bezeichnet (Davy Faraday 2, DAF-1 ist ein Magnesiumaluminiumphosphat der Zusammensetzung $\text{Mg}_{0.22}\text{Al}_{0.78}\text{PO}_4$)^[19].

Eine Röntgenstrukturanalyse am tiefblauen DAF-2 ergibt die Raumgruppe $I2/b$ (nichtstandardgemäße Aufstellung) mit

$a = 14.719(6)$, $b = 14.734(5)$, $c = 17.891(6)$ Å, $\gamma = 90.02(2)^\circ$. Die Struktur besteht aus einem Netzwerk von alternierenden und allseitig eckenverknüpften CoO_4 - und PO_4 -Tetraedern (Abb. 1). Sie unterscheidet sich damit stark von Hohlraumstrukturen anderer Übergangsmetallphosphate oder -arsenate^[12–15, 20], in denen die Metallatome jeweils oktaedrisch koordiniert vorliegen. DAF-2 ähnelt mikroporösen Phosphaten mit zweiwertigen Metallzentren wie Beryllium und Zink^[8–11]. Die Formel für die Anionenteilstruktur lautet $[\text{CoO}_2\text{PO}_2]^-$. Diese Stöchiometrie entspricht der in Zink- und Berylliumphosphaten und führt zur gleichen Anionenladung wie in Lowenstein-Zeolithen $[\text{AlO}_2\text{SiO}_2]^-$ mit einem Al/Si-Verhältnis von 1:1^[11].

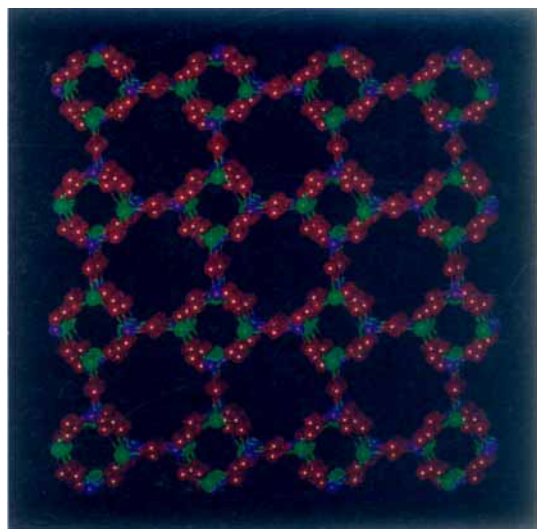


Abb. 1. Die Hohlraumstruktur von DAF-2; Blick entlang der [001]-Achse. Rotbraune Kugeln: O-Atome, grüne: Co-Atome, violette: P-Atome. Wegen der Übersichtlichkeit sind die in den Kanälen eingeschlossenen Templatmoleküle weggelassen. Die Porenöffnungen bestehen aus acht alternierenden Co- und P-Atomen.

Die Ladungsneutralität wird für DAF-2 durch den Einbau von protonierten Templatmolekülen erreicht: in eine Netzwerkformeleinheit werden 0.5 $[\text{H}_2(\text{en})]^{2+}$ -Einheiten eingelagert (en = Ethylendiamin).

Das dreidimensionale Hohlraumnetzwerk besteht aus drei Kanalsystemen mit parallel zu den kristallographischen Achsen angeordneten achteckigen Porenöffnungen, die aus Co- und P-Atome gebildet werden. Die Kanäle in der [001]-Richtung entstehen durch die Stapelung von annähernd regelmäßigen Achtecken mit O-O-Abständen zwischen 3.9 und 4.7 Å. Die Struktur ist pseudotetragonal, wobei die Kanäle in [100]- und [010]-Richtung ähnlich aufgebaut sind (Abb. 2). Letztere Kanäle durchdringen sich nicht, werden aus verzerrten Achtecken gebildet, wobei sich O-O-Kontakte zwischen 1.9 und 4.8 Å ergeben. Diese Kanäle schneiden sich jedoch mit den parallel zur [001]-Richtung verlaufenden, und an diesen Schnittflächen werden die zweifach protonierten Ethylendiamin-Kationen bevorzugt eingebaut. Die organischen Kationen sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen des Netz-

[*] Prof. Sir John Meurig Thomas, Dr. J. Chen, Dr. S. Natarajan
Davy Faraday Research Laboratory
The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)
Telefax: Int. + 71/6293569

Dr. R. H. Jones
Department of Chemistry, Keele University
Staffordshire ST5 5BG (Großbritannien)

Prof. M. B. Hursthouse
Department of Chemistry, University of Wales, College of Cardiff
PO Box 68, Cardiff CF1 3XA (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (SERC), von der Royal Society und von Unilever gefördert. Wir danken Dr. R. G. Bell für technische Hilfe.

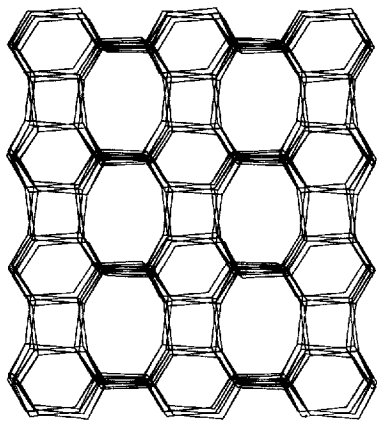


Abb. 2. Das nur aus Co- und P-Atomen gebildete Netzwerk von DAF-2; Blick sowohl entlang der [100]- als auch der [010]-Richtung.

werkes verknüpft. Die Struktur von DAF-2 hat das vorausgesagte^[21] 4.8.8-Netz in der (001)-Ebene. Die einzelnen Schichten des Netzwerks sind über viergliedrige Ringe, die in bezug auf die jeweils darunterliegende Schicht „unverdrillt“ angeordnet sind, verbunden. Strukturen mit einem idealisierten 4.8.8-Netzwerk wurden sowohl bei natürlichen als auch bei synthetischen Verbindungen beobachtet^[11, 22–24].

In den bisher hergestellten Cobaltphosphaten sind die Co^{II} -Zentren immer an fünf oder sechs O-Atome koordiniert^[25, 26]. Obwohl man tetraedrisch umgebene Co^{II} -Ionen in eine dreidimensionale Hohlraumstruktur einbauen konnte^[16–18], wurde nie ein Co/P-Verhältnis von 1:1 erreicht. DAF-2 ist daher das erste Cobalt(II)-phosphat mit ausschließlich tetraedrisch koordinierten Co^{II} -Zentren und einem Co/P-Verhältnis von 1:1. Die Co-O-Abstände betragen zwischen 1.906 und 1.992 Å, wobei der Mittelwert (1.95 Å) gut mit den Abständen für tetraedrisch sauerstoffkoordinierte Co-Zentren (z.B. 1.947 Å in Co_3O_4 ^[27]) übereinstimmt. Die P-O-Abstände liegen zwischen 1.480 und 1.576 Å und der Mittelwert von 1.53 Å ähnelt den Werten von Cobaltphosphaten (z.B. 1.538 Å in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) und ist vergleichbar mit dem des Aluminiumphosphatanalogon des Quarzes, Berlinit (1.516 Å)^[28].

Differentielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie ergab, daß sich das in der DAF-2-Struktur eingeschlossene Ethylendiamin-Templatmolekül bei 400–500 °C unter merklichem Gewichtsverlust endotherm zersetzt. Bei 600–700 °C erfolgt eine Rekristallisation ohne Gewichtsverlust, was an einem starken exothermen Effekt zu erkennen ist. Nachdem sich das Templat zersetzt hat, wird DAF-2 röntgenamorph. Dies bestätigt, daß DAF-2 erwartungsgemäß thermisch weniger stabil als die meisten AlPO_4 -*n*-Verbindungen und auch als DAF-1 ist^[19]. Wird DAF-2 über längere Zeit auf Rekristallisationstemperatur gehalten, wandelt es sich über eine amorphe Phase in die kristalline Phase der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit bekannter Struktur um^[29].

Obwohl das Templat bisher noch nicht thermisch so aus DAF-2 entfernt werden konnte, daß ein mikroporöses Material entsteht, versuchen wir gegenwärtig chemisch dieses Ziel zu erreichen, was interessante materialchemische Möglichkeiten erschließen würde. Vorläufige magnetische Messungen mit einem SQUID-Magnetometer in einem Feld von 100 G bis zu einer Temperatur von 1 K zeigten, daß DAF-2 klassischen Curie-Weiss-Paramagnetismus bis zu ca. 5 K aufweist. Unterhalb von 2 K erfolgt antiferromagnetische Ordnung.

Experimentelles

DAF-2 wurde durch Hydrothermalsynthese aus einem Cobaltphosphatgel, das Ethylendiamin als strukturbestimmendes Templat enthält, hergestellt. Dazu wurde Cobaltcarbonat-Hydrat, 85proz. Phosphorsäure, Ethylendiamin (en) und Wasser im Verhältnis 1.0 CoO :0.9 P_2O_5 :1.0 en:1.0 H_2CO_3 :25 H_2O vermischt und bis zur Homogenität verrührt. Die Mischung wurde in einem mit PTFE ausgekleideten rostfreien Stahlautoklaven verschlossen und drei Tage lang auf 190 °C gehalten. Durch Abfiltrieren des Festkörpers konnten blaue, zur Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. Die blaue Farbe deutet auf das Vorliegen von tetraedrisch koordinierten Co^{II} -Ionen in der Struktur an. Die Elementaranalyse der Verbindung ergibt die Formel $\text{CoHPO}_4 \cdot 0.5 \text{ en}$. Der Datensatz wurde an einem Enraf-Nonius-FAST-Diffraktometer unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) gesammelt. Von den 15 310 insgesamt gemessenen Reflexen erfüllten 8992 das Meßkriterium. Nach Mitteilung ergaben sich 4960 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 1730 gemäß $I > 3\sigma(I)$ als beobachtet angenommen wurden. Die Struktur wurde mit Vollmatrix und Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren mit 170 Parametern zu $R = 0.073$ bzw. $R_w = 0.057$ verfeinert. Während des Endstadiums der Verfeinerung wurden acht Reflexe mit $F_o \ll F_c$ ausgeschlossen. Da die Struktur pseudotetragonal ist, wurde die nichtstandardgemäße Aufstellung $I2/b$ gewählt. Obwohl die Struktur in der Raumgruppe $I4_1/a$ verfeinert werden kann, sind die *R*-Werte hier wesentlich höher, und das Modell erfordert dann eine Fehlordnung des Templatmoleküls. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 1. September 1993 [Z 6328]

- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [2] J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 283.
- [3] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Growder, *Nature* **1988**, *331*, 698.
- [4] R. H. Jones, J. M. Thomas, J. Chen, R. Xu, Q. Huo, S. Li, Z. Ma, A. M. Chippendale, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 204.
- [5] M. Esterman, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
- [6] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 213.
- [7] R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hursthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 808.
- [8] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature* **1991**, *349*, 508.
- [9] T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 378.
- [10] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 153.
- [11] W. T. A. Harrison, T. E. Martin, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1992**, *1*, 175.
- [12] D. R. Corbin, J. F. Whitney, W. C. Fulz, G. D. Stucky, M. M. Eddy, A. K. Cheetham, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2279.
- [13] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, *246*, 1289.
- [14] H. E. King, Jr., R. C. Haushalter, L. A. Mundi, K. G. Strohmaier, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 154.
- [15] L. A. Meyer, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1579.
- [16] S. T. Wilson, E. M. Flanigen, US-A 4567 029, **1986**.
- [17] J. Chen, G. Sankar, J. M. Thomas, R. Xu, G. N. Greaves, D. Waller, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1373.
- [18] J. M. Bennet, B. K. Marcus in *Innovation in Zeolite Materials Science* (Hrsg.: P. J. Grobet, W. J. Mortier, G. Schulz-Ekloff), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 269.
- [19] P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 633.
- [20] M. J. Buerger, W. A. Dollase, I. Garayococha-Wittke, *Z. Kristallogr.* **1967**, *125*, 92.
- [21] J. V. Smith, *Am. Mineral.* **1978**, *63*, 960.
- [22] J. M. Bennett, W. J. Dytrych, J. J. Pluth, J. W. Richardson, Jr., J. V. Smith, *Zeolites* **1986**, *6*, 349.
- [23] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- [24] A. J. Alberti, G. Vezzadini, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2866.
- [25] P. Lightfoot, A. K. Cheetham, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1331.
- [26] B. B. Anderson, E. Kostiner, M. C. Miller, J. R. Rea, *J. Solid State Chem.* **1975**, *14*, 372.
- [27] J. P. Picard, G. Baud, J. P. Besse, R. Chevalier, *J. Less-Common Metals* **1980**, *75*, 99.
- [28] D. Schwarzenbach, *Z. Kristallogr.* **1966**, *123*, 161.
- [29] J. B. Forsyth, C. Wilkinson, S. Paster, B. M. Wanklyn, *J. Phys. C.* **1989**, *1*, 169.