

## Design und Synthese von Materialien mit offenen Gerüsten: ein unterbrochener und ein aufgeweiteter Sodalith\*\*

Pingyun Feng, Xianhui Bu und Galen D. Stucky\*

Kürzlich wurden neuartige Gerüstmaterialien beschrieben, die aus Zink-Sauerstoff- und Phosphor-Sauerstoff-Tetraedern aufgebaut sind<sup>[1, 2]</sup>. Einige von diesen sind strukturanalog zu Zeolithen. Zu diesen Materialien gehören Zeolith X und Hydro-sodalith<sup>[3]</sup>; ihre Strukturen wurden durch Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten bestimmt. Die Synthese von Festkörpern mit offenen Zinkphosphat-Gerüsten kann zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  (Zeolith X) und  $200^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden<sup>[2]</sup>. Die Zusammensetzung als Zinkphosphat erweitert auch die Grenzen hinsichtlich der Ionenradien der tetraedrischen umgebenen Gerüstatome (T-Atome) von Materialien mit offenen Gerüsten:  $\text{Zn}^{2+}$  ist mit  $0.60\text{ \AA}$  das größte Ion,  $\text{P}^{5+}$  mit  $0.17\text{ \AA}$  eines der kleinsten Ionen, die in reinen  $[\text{TO}_2^+]$ ,  $[\text{T}'\text{O}_2^-]$ -Zeolithphasen vorliegen können.

Eine wichtige Frage bei der Synthese von Gerüstmaterialien ist jene nach dem Mechanismus, gemäß dem das anorganische Gerüst durch das Templatmolekül zusammengefügt wird. Das Piperazinmolekül hat eine Reihe von Eigenschaften, die es für eine entsprechende Untersuchung geeignet erscheinen lassen. Die vor kurzem durchgeführten Untersuchungen an mit Trioxan hergestelltem Silica-Sodalith<sup>[5]</sup> weisen darauf hin, daß das ähnlich große Piperazinmolekül sich gut für die räumliche Organisation von Viererringen zu einem Käfig eignet. Räumlich ausgerichtete Wasserstoffbindungen sollten auch dafür sorgen, daß zumindest eine der Symmetrieeigenschaften des Moleküls auf das Gerüst übertragen wird. Dann wäre die kristallographische Symmetrie eine Untergruppe der Punktgruppensymmetrie des Templatmoleküls. Diese Vorstellungen unterscheiden sich wesentlich vom dynamischen Templatisierungsprozeß, bei dem das anorganische Gerüst um eine räumlich gemittelte Verteilung der organischen Moleküle herum kondensiert.

Uns interessierten jene Fälle, bei denen die Symmetrie des Wirtgerüsts durch die Ordnung der Nichtgerüst-Templatmoleküle bestimmt wird<sup>[6]</sup>. Im Falle von Sodalithstrukturen ergibt sich die Schwierigkeit, daß die Templatmoleküle nicht nur geordnet sind, sondern auch eine Ladung haben, die kleiner als  $+3$  ist und die somit nicht ausreicht, um die dreifach negative Ladung von typischen Sodalithkäfigen (mit  $\text{T}^{3+}/\text{T}^{4+}$ - oder  $\text{T}^{2+}/\text{T}^{5+}$ -Gerüstatomkombinationen) auszugleichen. Wir beschreiben zwei Mechanismen, nach denen die negative Ladung des Gerüsts so weit verringert wird, daß sie mit der positiven Ladung der Gastmoleküle übereinstimmt, wobei das Verknüpfungsmuster der Sodalithstruktur dennoch erhalten bleibt. Es handelt sich um unterbrochene oder aufgeweitete Käfigstrukturen, wie sie in zwei neu synthetisierten Zinkphosphaten entdeckt wurden. Der Mechanismus, bei dem die Käfigstrukturen durchbrochen werden, beinhaltet die Entfernung je eines tetraedrisch umgebenen Atoms aus einem Sodalithkäfig. Dies vermindert die negative Ladung von  $-3$  auf  $-1$  pro Käfig. Der Aufweitungsmechanismus beinhaltet die Einfügung einer tetraedrischen Atomgruppe in den Sodalithkäfig, was die Käfigladung von  $-3$  auf  $-2$  vermindert. In beiden Fällen kommt der Symmetrie der Templatmoleküle (Inversionszentrum und zwei-

zählige Achse im Falle der Piperazinmoleküle) eine strukturdirektierende Rolle bei der Bildung der neuartigen Käfigaggregat zu.

Kristalle von  $\text{ZnPO}/\text{PPZ}^+$  (Zinkphosphat mit einfach protoniertem Piperazin) wurden durch „nichtwäßrige“ Synthese aus einer Mischung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Ethylenglycol und Piperazin erhalten. Die molaren Verhältnisse der Edukte waren, bezogen auf die entsprechenden Oxide ( $\text{ZnO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), Piperazin und Ethylenglycol:  $1.0:0.96:0.91:25$ . Das Gel wurde bei Raumtemperatur etwa 30 Minuten gerührt. Die Mischung wurde dann vier Tage in einem mit Teflon ausgekleidetem Stahlautoklaven auf  $170^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit entionisiertem Wasser gewaschen. Es wurden durchsichtige, nadelförmige Kristalle mit typischen Abmessungen von  $0.3 \times 0.1 \times 0.1\text{ mm}^3$  erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1a) geeignet waren.

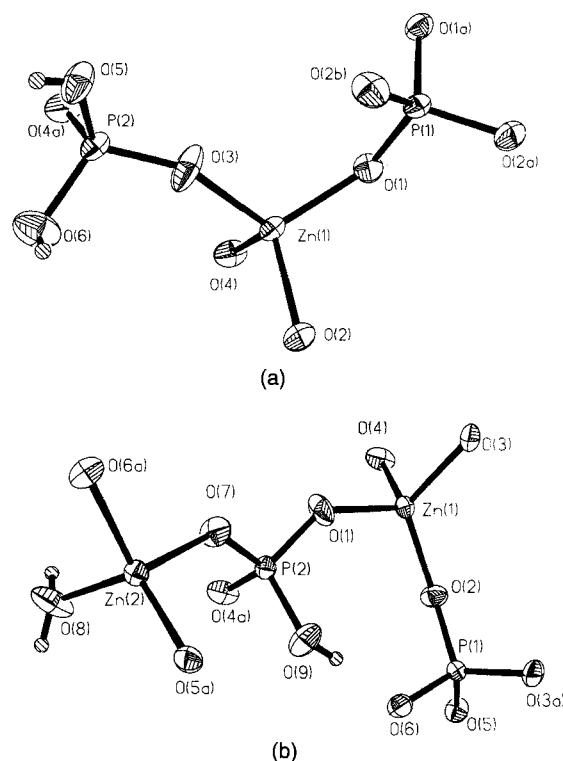


Abb. 1. Kristallstrukturen von a)  $\text{ZnPO}/\text{PPZ}^+$  und b)  $\text{ZnPO}/\text{PPZ}^{2+}$ : ORTEP-Ansicht der Zink- und Phosphor-Tetraeder.

Kristalle von  $\text{ZnPO}/\text{PPZ}^{2+}$  (Zinkphosphat mit zweifach protoniertem Piperazin) wurden aus einer Lösung von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Piperazin erhalten. Die molaren Verhältnisse der Edukte waren, bezogen auf  $\text{ZnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Piperazin und Wasser:  $1.0:0.95:0.89:85$ . Bei einem pH-Wert von ungefähr 3 bildete sich nach etwa 15 Minuten Rühren ein Gel. Die Mischung wurde dann vier Tage in einem mit Teflon ausgekleidetem Stahlautoklaven auf  $170^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit entionisiertem Wasser gewaschen. Es wurden durchsichtige blättchenförmige Kristalle mit typischen Abmessungen von  $0.20 \times 0.17 \times 0.03\text{ mm}^3$  erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1b) geeignet waren.

$\text{ZnPO}/\text{PPZ}^+$  hat eine unterbrochene Sodalith-artige Struktur, die man durch die Entfernung eines T-Atoms (in diesem Falle  $\text{Zn}^{2+}$ ) aus Plätzen erhält, die über eine der drei zweizähligen Achsen, die durch die einander gegenüberliegenden Viererlinge der normalen Sodalith-Käfigstruktur verlaufen, in Beziehung stehen (Abb. 2a und 3a). Ein einziges Piperazinmolekül,

[\*] Prof. Dr. G. D. Stucky, P. Feng, Dr. X. Bu  
Chemistry Department, University of California  
Santa Barbara, CA 93106 (USA)  
Telefax: Int. + 805/893-4120

[\*\*] Diese Arbeit wurde teilweise von der National Science Foundation im Rahmen des Projektes DMR 92-08511 gefördert.



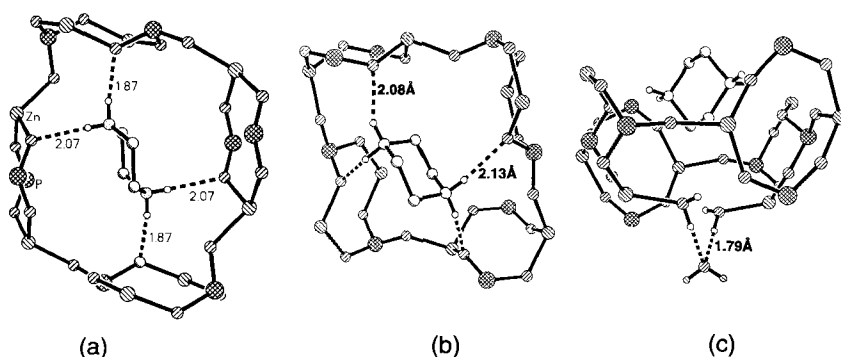


Abb. 4. Wasserstoffbindungen zwischen Gast und Gerüst. a)  $\text{ZnPO/PPZ}^+$ : das Piperazinmolekül (einfach protoniert) ist wegen seiner statistischen Verteilung über zwei Lagen als zweifach protoniertes Kation gezeigt; b)  $\text{ZnPO/PPZ}^{2+}$ : Aufsicht auf die vier äquatorialen Viererlinge, die die Wirt-Gast-Wasserstoffbindungen zwischen Piperazin- $\text{NH}_2$ -Gruppen und Gerüst-Sauerstoffatomen zeigt; c)  $\text{ZnPO/PPZ}^{2+}$ : Seitenansicht der vier äquatorialen Viererlinge, die im unteren Teil des Käfigs die Wirt-Gast-Wasserstoffbindungen zwischen dem Nichtgerüst- $\text{H}_2\text{O}$  und dem an den Zn-Tetraedern lokalisierten  $\text{H}_2\text{O}$  zeigt.

In  $\text{ZnPO/PPZ}^{2+}$  bildet jeweils eines der Brückensauerstoffatome von jedem der vier äquatorialen Viererlinge eine  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Bindung zu jedem der Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Piperazinmoleküle aus (Abb. 4b und 4c). Alle vier beteiligten Sauerstoffatome befinden sich wegen des durch die zweizählige Achse hervorgerufenen Symmetriezwanges auf derselben Seite der Gruppe der vier Viererlinge. Diese Situation unterscheidet sich von der in  $\text{ZnPO/PPZ}^+$ , wo die vier beteiligten Sauerstoffatome sich auf die zwei Seiten der Viererling-Gruppe verteilen und so mit der Symmetrieeinschränkung des Inversionszentrums im Einklang stehen. Die Wasserstoffbindungen zwischen den  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$ -Gruppen und Nichtgerüst- $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen erzeugen  $\text{OH}_2$ -Tetraeder (Abb. 4c).

Wie Abbildung 4 zeigt, ist das Piperazinmolekül – aufgrund seiner Abmessungen und der  $90^\circ/180^\circ$ -Verteilung der Wasserstoffatome über seine beiden Stickstoffatome – ideal geeignet, um vier Viererlinge räumlich zu organisieren. In  $\text{ZnPO/PPZ}^+$  gehören einzelne Viererlinge mehreren Viererlinggruppen gemeinsam an, so daß sich Schichten bilden, die durch  $-\text{O-P}(\text{OH})_2-\text{O}$ -Gruppen zu einem dreidimensionalen Sodalith-artigen Gerüst verknüpft sind (Abb. 3a). Ähnliche Schichten findet man auch in  $\text{ZnPO/PPZ}^{2+}$  (Abb. 3b).

Die beschriebenen Strukturen weisen beide Unterbrechungen der Verknüpfungen zwischen den tetraedrisch umgebenen Gerüstatomen auf. Wegen des Ladungsunterschiedes der Piperazinmoleküle in den beiden Strukturen und auch wegen des Einschlusses eines Wassermoleküls in der aufgeweiteten Struktur sind die Unterbrechungsmuster unterschiedlich, so daß sich zwei neuartige Typen von Käfigaggregaten bilden. Die Art der Käfigverknüpfung ist in beiden Strukturen aber ähnlich wie in der Sodalithstruktur. Die Unterbrechung der Gerüstverknüpfung ist ein wichtiges Merkmal einiger Zinkphosphate<sup>[17]</sup> und Alumophosphate<sup>[18]</sup>. In den hier untersuchten Fällen sorgen die Unterbrechungen für eine Verminderung der Gerüstladung.

Übereinstimmungen in der Symmetrie zwischen anorganischem Wirt und den Templatmolekülen sind nicht auf die rein tetraedrischen Zinkphosphate beschränkt. Wir haben kürzlich ein neues Vanadium(IV)-phosphat (Raumgruppe  $Cm$ ) entdeckt, das ebenfalls mit Piperazin als Templat hergestellt wird; hier

wird die Symmetrie des tetraedrisch-oktaedrischen Gerüsts durch die Spiegelebene des Templatmoleküls bestimmt<sup>[19]</sup>. Zweizentren- und Dreizentren-Wasserstoffbindungen übertragen die Symmetrieeinformation während des Aufbaus des Vanadium(IV)-phosphat-Gerüsts.

Die drei einzelnen Symmetrieelemente des Piperazinmoleküls können also die Bildung von Gerüsten beeinflussen, und Zeolith-artige Käfig-Teilstrukturen können mit Templaten gezielt synthetisiert werden. Die Ergebnisse sind wichtig für die Aufklärung des Bildungsmechanismus von Sodalith-artigen Strukturen im allgemeinen; sie weisen darauf hin, daß es in Zukunft möglich sein sollte, Strategien für die gezielte Modifizierung bekannter Strukturtypen und die geplante Erzeugung neuer Gerüststrukturen zu entwickeln, die sich die Symmetriebeziehungen, die notwendige Übereinstimmung in der Ladung und gerichtete Wasserstoffbindungen zwischen Gast und Wirt zunutze machen. Solche Strategien sollten sowohl auf durchbrochene als auch auf vollständig verknüpfte zeolithische Systeme anwendbar sein, da die zuvor beschriebenen Wasserstoffbindungen zwischen verbrückenden Gerüstsaurestoffatomen und Piperazinmolekülen wirken.

Eingegangen am 3. November 1994,  
veränderte Fassung am 27. März 1995 [Z 7451]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Sodalithe · Templat-synthesen · Wasserstoffbrücken · Zeolithe

- [1] R. H. Jones, J. Chen, G. Sankar, J. M. Thomas in *Zeolites and Related Microporous Materials* (Hrsg.: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich), Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 2229.
- [2] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature (London)* **1991**, 349, 508.
- [3] T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 378.
- [4] T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, N. L. Keder, C. M. Zaremba, V. I. Srdanov, J. M. Nicol, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2472.
- [5] K. Futterer, W. Depmeier, F. Altorfer, P. Behrens, J. Felsche, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 517.
- [6] W. Depmeier, *Z. Kristallogr.* **1992**, 199, 75.
- [7] W. T. A. Harrison, T. E. Martin, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 175.
- [8] Q. Huo, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 875.
- [9] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [10] a) Kristalldaten für  $\text{ZnPO/PPZ}^+$ : farblose Nadel:  $0.28 \times 0.10 \times 0.07 \text{ mm}^3$ ;  $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_3)$ ,  $M = 506.9$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 13.370(4)$ ,  $b = 12.829(4)$ ,  $c = 8.207(3) \text{ Å}$ ,  $\beta = 94.79(1)^\circ$ ,  $V = 1402.8(7) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.40 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ),  $\mu = 3.91 \text{ mm}^{-1}$ , empirische Absorptionskorrektur ( $T_{\text{min}} = 0.56$ ,  $T_{\text{max}} = 0.86$ ),  $\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ,  $R = 0.048$ ,  $wR = 0.061$  bei 138 Parametern und 1587 unabhängigen Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$ . b) Kristalldaten für  $\text{ZnPO/PPZ}^{2+}$ : farbloses Blättchen:  $0.20 \times 0.17 \times 0.03 \text{ mm}^3$ ;  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_4)$ ,  $M = 785.61$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 12.093(7)$ ,  $b = 14.897(8)$ ,  $c = 11.849(6) \text{ Å}$ ,  $\beta = 97.821(3)^\circ$ ,  $V = 2115(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.468 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ),  $\mu = 4.99 \text{ mm}^{-1}$ , empirische Absorptionskorrektur ( $T_{\text{min}} = 0.53$ ,  $T_{\text{max}} = 0.86$ ),  $\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ,  $R = 0.049$ ,  $wR = 0.060$  bei 191 Parametern und 2452 unabhängigen Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$ . c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.