

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^[1, 2]. Einige von diesen sind strukturanalog zu Zeolithen. Zu diesen Materialien gehören Zeolith X und Hydro-sodalith^[3]; ihre Strukturen wurden durch Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten bestimmt. Die Synthese von Festkörpern mit offenen Zinkophosphat-Gerüsten kann zwischen –20 °C (Zeolith X) und 200 °C durchgeführt werden^[2]. Die Zusammensetzung als Zinkophosphat erweitert auch die Grenzen hinsichtlich der Ionenradien der tetraedrischen umgebenen Gerüstatome (T-Atome) von Materialien mit offenen Gerüsten: Zn^{2+} ist mit 0.60 Å das größte Ion, P^{5+} mit 0.17 Å eines der kleinsten Ionen, die in reinen $[TO_4^2+, TO_2^{4-}]$ -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 durchgeföhrten Untersuchungen an mit Trioxan hergestelltem Silica-Sodalith^[5] weisen darauf hin, daß das ähnlich große Piperazinmolekül sich gut für die räumliche Organisation von Vierringen 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 Templatialisierungsprozeß, 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^[6]. 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 T^{3+}/T^{4-} - oder T^{2+}/T^{5+} -Gerüstatomkombinationen) auszugleichen. Wir beschreiben zwei Mechanismen, nach denen die negative Ladung des Gerüstes 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 Zinkophosphaten 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 strukturdirezierende Rolle bei der Bildung der neuartigen Käfigaggregate zu.

Kristalle von $ZnPO/PPZ^+$ (Zinkophosphat mit einfach protoniertem Piperazin) wurden durch „nichtwäßrige“ Synthese aus einer Mischung von $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, H_3PO_4 , Ethylen-glycol und Piperazin erhalten. Die molaren Verhältnisse der Edukte waren, bezogen auf die entsprechenden Oxide (ZnO und P_2O_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 ausgekleideten Stahlautoklaven auf 170 °C erhitzt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit entionisiertem Wasser gewaschen. Es wurden durchsichtige, nadelförmige Kristalle mit typischen Abmessungen von $0.3 \times 0.1 \times 0.1$ mm³ erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 a) geeignet waren.

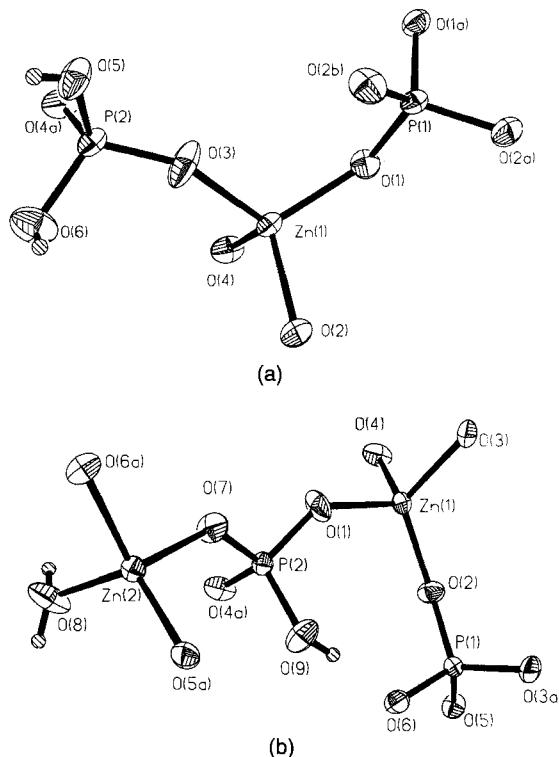


Abb. 1. Kristallstrukturen von a) $ZnPO/PPZ^+$ und b) $ZnPO/PPZ^{2+}$: ORTEP-Ansicht der Zink- und Phosphor-Tetraeder.

Kristalle von $ZnPO/PPZ^{2+}$ (Zinkophosphat mit zweifach protoniertem Piperazin) wurden aus einer Lösung von $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, H_3PO_4 , H_2O und Piperazin erhalten. Die molaren Verhältnisse der Edukte waren, bezogen auf ZnO , P_2O_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 °C erhitzt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit entionisiertem Wasser gewaschen. Es wurden durchsichtige blättchenförmige Kristalle mit typischen Abmessungen von $0.20 \times 0.17 \times 0.03$ mm³ erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 b) geeignet waren.

$ZnPO/PPZ^+$ hat eine unterbrochene Sodalith-artige Struktur, die man durch die Entfernung eines T-Atoms (in diesem Falle Zn^{2+}) aus Plätzen erhält, die über eine der drei zweizähligen Achsen, die durch die gegenüberliegenden Viererringe 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.

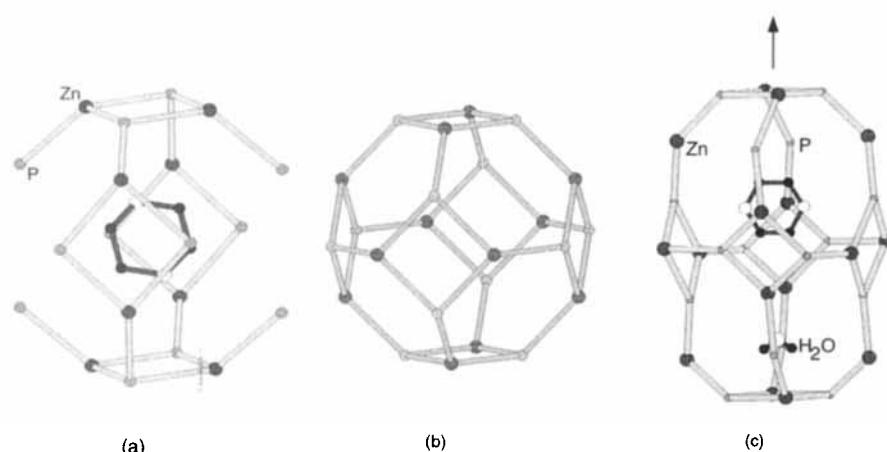


Abb. 2. a) Der durchbrochene Sodalith-Käfig mit dem auf dem Inversionszentrum in der Mitte des Käfigs gelegenen Templatmolekül; b) der normale Alumosilicat-Sodalithkäfig; c) der aufgeweitete Sodalithkäfig mit dem Piperazinium-Dikation und dem Wassermolekül auf der zweizähligen Achse (Pfeil).

sei es einfach oder doppelt protoniert, kann die drei zum Ausgleich der negativen Gerüstladung notwendigen Ladungen nicht aufbringen. Stattdessen wird der Ladungsausgleich dadurch erreicht, daß auf je sechs T-Atome eines der niedriger geladenen (Zn^{2+}) fortgelassen wird und vier Protonen hinzugefügt werden, die mit den Sauerstoffatomen Hydroxygruppen bilden. Damit wird ein Ladungszuwachs von +2 pro Käfig erreicht. Die verbleibende einfache negative Ladung des Käfigs wird durch ein einfach protoniertes Piperaziniummolekül ausgeglichen, das sich in der Mitte des Käfigs befindet.

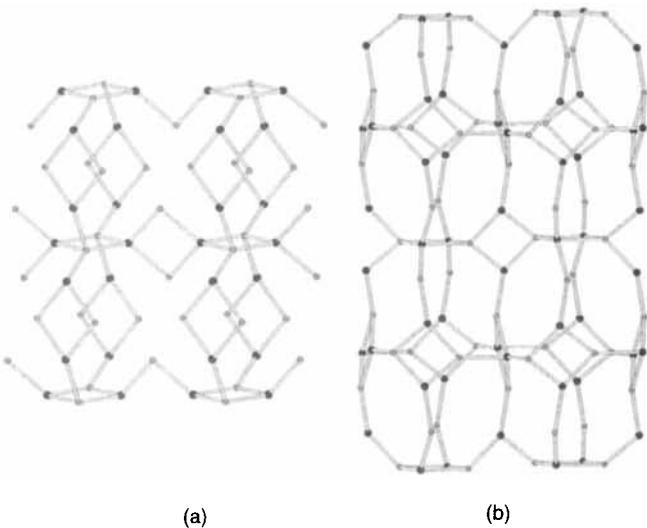


Abb. 3. Ansicht der Gerüststruktur mit der für den Sodalith-Typ üblichen Verknüpfung. a) Vier durchbrochene Sodalithkäfige, die gemeinsame Viererringe aufweisen; wegen des Fortlassens von T-Atomen treten keine Sechsringe auf; b) vier aufgeweitete Sodalithkäfige, die gemeinsame Viererringe aufweisen.

$ZnPO/PPZ^{2+}$ weist eine aufgeweitete Sodalithstruktur mit acht Achterringen anstelle der acht Sechsringen auf (Abb. 2c und 3b). Die strukturelle Beziehung zwischen der expandierten und der normalen Sodalithstruktur lässt sich wie folgt beschreiben: Wir gehen aus von einem normalen Zinkophosphat-Sodalithkäfig^[3] ($[Zn_{12}P_{12}O_{48}]^{12-}$), der so orientiert ist, daß sich vier Viererringe in der „Äquatorebene“ und jeweils einer darunter

und darüber befinden (Abb. 2b). Hieraus läßt sich eine hypothetische expandierte Struktur ableiten, indem man den oberen und den unteren Viererring um 90° verdreht und in die acht T-O-T-Verbindungen zwischen den äquatorialen und den oberen und unteren Vierringen vier $ZnO(H_2O)_2^-$ - und vier $PO(OH)_2^+$ -Einheiten einfügt. Dies ergibt eine Stöchiometrie $[Zn_{12}P_{12}O_{48}]^{12-} \cdot [Zn_4P_4O_8(H_2O)_8(OH)_8]^{14+}$, die der beobachteten entspricht. Nur sind in der tatsächlichen Struktur (Abb. 2c) eines der beiden Wassermoleküle jedes eingefügten Zinkatoms und eine der beiden OH-Gruppen eines jeden hinzugekommenen Phosphoratoms über alle Zink- und Phosphoratome eines Achterrings verteilt. Dies führt zu einer Sodalithartigen Verknüpfung gestreckter Käfige, die gemeinsame Vierer- oder Achterringe aufweisen (Abb. 3b). Die Abnahme der negativen Ladung des Gerüstes von -3 beim normalen Sodalithkäfig auf -2 beim expandierten Käfig ist an die Einführung einer $[PO(OH)_2]^+$ -Einheit pro Käfig geknüpft.

Das Elementarzellenvolumen von $ZnPO/PPZ^+$ ist mit 1403.8(7) Å³ etwas mehr als doppelt so groß wie das Volumen des normalen Zinkophosphat-Sodaliths mit 688.01(3) Å³. Dies stimmt mit vier durchbrochenen Käfigen pro Elementarzelle überein. Die Volumenzunahme pro Käfig beträgt gegenüber dem Volumen des normalen Sodalith nur 2.0%. Dies zeigt an, daß die Abmessungen des Templatmoleküls für eine solche Aggregation von Viererringen ideal geeignet sind. Im Gegensatz dazu beträgt der Volumenzuwachs des Käfigs in $ZnPO/PPZ^{2+}$ aufgrund der gestreckten Gestalt 53.7%. Der zusätzliche Raum im Käfig wird von geordnet eingebauten Nichtgerüst-Wasser- molekülen eingenommen.

Sowohl der durchbrochene als auch der expandierte Sodalithkäfig weisen Punktgruppensymmetrien auf, die niedriger als die eines regulären Sodalithkäfigs sind. Der durchbrochene Käfig ist um das Inversionszentrum aufgebaut, auf dem das Templatmolekül liegt. Dagegen verläuft durch den aufgeweiteten Käfig die zweizählige Achse, auf der sowohl die Piperazinium-Dikationen als auch die Wassermoleküle liegen. Die Sesselkonformation des Piperazinmoleküls, die die Punktsymmetrie 2/m mit drei einzelnen Symmetrieelementen (i, 2, m) hat, prägt also in beiden Fällen mit jeweils einem ihrer Symmetrieelemente die Symmetrie der Gerüststrukturen. Im aufgeweiteten Käfig beinhaltet die Übereinstimmung in der Symmetrie zwei verschiedene Templatmoleküle, nämlich das Piperazin- und das Wassermolekül.

In beiden Strukturen wird, wie Abbildung 4 zeigt, die Symmetrieinformation von den Templatmolekülen auf das Gerüst hauptsächlich durch Gast-Gerüst-Wasserstoffbindungen übertragen. In $ZnPO/PPZ^+$ bildet jedes der Stickstoffatome des Templaats mindestens eine N-H ··· O-Bindung zu einem der vier Viererringe aus und kann zusätzlich – in Abhängigkeit davon, ob es protoniert ist oder nicht – eine weitere N-H ··· O-Bindung ausbilden (Abb. 4a). Dieser Sachverhalt steht in Kontrast zu den Ergebnissen am Trioxan-Silica-Sodalith, wo die Gast-Gerüst-Wasserstoffbindungen wohl nur auf schwachen C-H ··· O-Wechselwirkungen beruhen, da keine OH-Gruppen vorhanden sind und das Trioxanmolekül orientierungsfehlgeordnet ist. Deshalb bleibt dort auch die kubische Symmetrie des Sodalithkäfigs erhalten^[5].

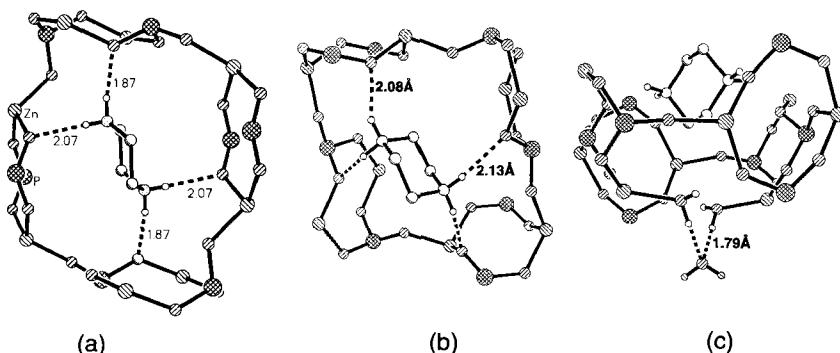


Abb. 4. Wasserstoffbindungen zwischen Gast und Gerüst. a) ZnPO/PPZ⁺: das Piperaziniummolekül (einfach protoniert) ist wegen seiner statistischen Verteilung über zwei Lagen als zweifach protoniertes Kation gezeigt; b) ZnPO/PPZ²⁺: Aufsicht auf die vier äquatorialen Viererringe, die die Wirt-Gast-Wasserstoffbindungen zwischen Piperazin-NH₂-Gruppen und Gerüst-Sauerstoffatomen zeigt; c) ZnPO/PPZ²⁺: Seitenansicht der vier äquatorialen Viererringe, die im unteren Teil des Käfigs die Wirt-Gast-Wasserstoffbindungen zwischen dem Nichtgerüst-H₂O und dem an den Zn-Tetraedern lokalisierten H₂O zeigt.

In ZnPO/PPZ²⁺ bildet jeweils eines der Brückensauerstoffatome von jedem der vier äquatorialen Viererringe eine N-H···O-Bindung zu jedem der Wasserstoffatome der NH₂-Gruppen der Piperazinmoleküle aus (Abb. 4b und 4c). Alle vier beteiligten Sauerstoffatome befinden sich wegen des durch die zweizählige Achse hervorgerufenen Symmetriewangens auf derselben Seite der Gruppe der vier Viererringe. Diese Situation unterscheidet sich von der in ZnPO/PPZ⁺, wo die vier beteiligten Sauerstoffatome sich auf die zwei Seiten der Viererring-Gruppe verteilen und so mit der Symmetrieeinschränkung des Inversionszentrums im Einklang stehen. Die Wasserstoffbindungen zwischen den Zn(H₂O)-Gruppen und Nichtgerüst-H₂O-Molekülen erzeugen OH₄-Tetraeder (Abb. 4c).

Wie Abbildung 4 zeigt, ist das Piperazinmolekül – aufgrund seiner Abmessungen und der 90°/180°-Verteilung der Wasserstoffatome über seine beiden Stickstoffatome – ideal geeignet, um vier Viererringe räumlich zu organisieren. In ZnPO/PPZ⁺ gehören einzelne Viererringe mehreren Viererringgruppen gemeinsam an, so daß sich Schichten bilden, die durch -O-P(OH)₂-O-Gruppen zu einem dreidimensionalen Sodalith-artigen Gerüst verknüpft sind (Abb. 3a). Ähnliche Schichten findet man auch in ZnPO/PPZ²⁺ (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 Zinkophosphate^[7] und Alumophosphate^[8]. 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 Zinkophosphate 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^[9]. Zweizentren- und Dreizentren-Wasserstoffbindungen übertragen die Symmetriekomponenten 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 Templatmolekülen 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 Symmetrieverhältnisse, die notwendige Übereinstimmung in der Ladung und gerichtete Wasserstoffbindungen zwischen Gast und Wirt zunutzen machen. Solche Strategien sollten sowohl auf durchbrochene als auch auf vollständig verknüpfte zeolithische Systeme anwendbar sein, da die zuvor beschriebenen Wasserstoffbindungen zwischen verbrückenden Gerüstsauerstoffatomen und Piperazinmolekülen wirken.

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

Stichworte: Festkörperstrukturen · Sodalithe · Templatsynthesen · Wasserstoffbrücken · Zeolith

- [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. Altörfer, 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 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, $C2/c$, $a = 13.370(4)$, $b = 12.829(4)$, $c = 8.207(3)$ Å, $\beta = 94.79(1)$ °, $V = 1402.8(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.40 \text{ g cm}^{-3}$, Mo_K-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 3.91 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur ($T_{\min.} = 0.56$, $T_{\max.} = 0.86$), $\theta_{\max.} = 60^\circ$, $R = 0.048$, $wR = 0.061$ bei 138 Parametern und 1587 unabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$.
b) Kristalldaten für ZnPO/PPZ²⁺: 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, $C2/c$, $a = 12.093(7)$, $b = 14.897(8)$, $c = 11.849(6)$ Å, $\beta = 97.821(3)$ °, $V = 2115(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.468 \text{ g cm}^{-3}$; Mo_K-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 4.99 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur ($T_{\min.} = 0.53$, $T_{\max.} = 0.86$), $\theta_{\max.} = 60^\circ$, $R = 0.049$, $wR = 0.060$ 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.