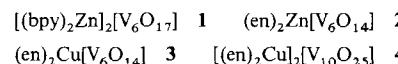


Koordinationschemie im Festkörper: Hydrothermalsynthese von Vanadiumoxiden mit Schichtstruktur und intercalierten Metallkomplexen**

Yiping Zhang, Jeffrey R. D. DeBord,
Charles J. O'Connor, Robert C. Haushalter*,
Abraham Clearfield* und Jon Zubieta*

Anorganische Oxide mit Schichtstruktur bilden eine eigene Klasse von Feststoffen, von denen die meisten als gemeinsames Strukturmerkmal ein zwischen den anionischen Oxidschichten angeordnetes kationisches Gastmoleköl aufweisen. Die meisten dieser Feststoffe sind zu einem großen Teil aus Hauptgruppenmetallkationen aufgebaut, wie beispielsweise Tonminerale; es sind aber auch Feststoffe mit Übergangsmetallkationen bekannt, z.B. Doppelhydroxide mit Schichtstruktur^[1] und bestimmte Alkalimetalltitannate^[2]. Oxide mit Schichtstruktur und mit dreidimensionaler (3D) Struktur, die sowohl Übergangsmetall- als auch Hauptgruppenmetallkationen enthalten, sind ebenfalls untersucht worden, z.B. Zr^[3], V^[4] und Mo-Phosphate und Phosphonate^[5]. Viele dieser Feststoffe zeichnen sich durch die einzigartige Eigenschaft aus, daß im Bereich zwischen den Schichten chemische Reaktionen stattfinden können, während die diamagnetischen Schichten im Nanometerbereich in erster Linie als innertes Gerüst dienen. Außer diesen diamagnetischen Schichten sind mehrere lamellare Vanadiumoxid-Feststoffe durch Hochtemperaturverfahren sowie durch Einlagerung von Alkalimetallkationen^[6a], leitfähigen organischen Polymeren^[6b] oder organischen Molekülen^[6c] zwischen die V₂O₅-Schichten dargestellt worden. Auch eine 1-D-Kette aus Metavanadat mit koordinierten Cu(NH₃)₂-Gruppen ist dargestellt worden^[7]. Wir stellen hier einen einfachen, allgemeinen Zugang zu einer ganz neuen Klasse von gemischvalenten Vanadiumoxiden mit Schichtstruktur vor, die zwischen den Schichten kationische Übergangsmetallkomplexe aufweisen. Wir beschreiben Darstellung und Strukturanalyse von **1** (bpy = 2,2'-Bipyridin), **2** (en = Ethyldiamin), **3** und **4** sowie erste Werte für die magnetische Suszeptibilität von **2**, **3** und **4**.



* Dr. R. C. Haushalter, Dr. Y. Zhang, Dr. J. R. D. DeBord
NEC Research Institute

4 Independence Way, Princeton, NJ 08540 (USA)
Telefax: Int. +609/951-2483

E-mail: haushalt@research.nj.nec.com

Prof. A. Clearfield
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)
E-mail: clearf@acrd.chem.tamu.edu

Prof. J. Zubieta
Department of Chemistry
Syracuse University
Syracuse, NY 13244 (USA)
E-mail: jazubiet@mailbox.syr.edu

Prof. C. J. O'Connor
Department of Chemistry, University of New Orleans, LA (USA)

** Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (NSF) gefördert:
an der Texas A & M University durch das Projekt DMR-9107715, an der
Syracuse University durch NSF-Grant 9318824.

Die Oxide **1–4** werden in einer einstufigen Synthese durch Reaktion einer übergangsmetallhaltigen Vorläuferverbindung, des zweizähnigen Amins und V₂O₅ in Wasser bei 170 °C dargestellt. Sie werden als hochkristalline, dünne, schwarze Plättchen isoliert. Da kein Reduktionsmittel zugegeben wird, spielt wahrscheinlich das Amin diese Rolle. Diese Feststoffe der allgemeinen Formel (L₂M)_y[VO_x], worin L das zweizähnige Amin, M = Cu oder Zn und 0.16 ≤ y ≤ 0.33 sowie 2.33 ≤ x ≤ 2.83 ist, haben die üblichen Strukturmerkmale von Vanadiumoxidschichten sowie ein sechsachsig koordiniertes Zwischenschicht-Kation, bei dem vier der sechs Koordinationsstellen von N-Atomen, die aus zwei zweizähnigen Aminliganden stammen, und zwei Koordinationsstellen von O-Atomen aus der VO-Schicht besetzt sind. Die Schichten bestehen in allen Fällen aus VO₄-Tetraedern und/oder quadratischen VO₅-Pyramiden, die über gemeinsame Kanten und Ecken miteinander verknüpft sind.

Die präzedenzlose Struktur von **1**^[8] besteht aus VO-Schichten, die, parallel zur [100]-Richtung betrachtet, eine sehr ausgeprägte sinusförmige Wellung mit einer Amplitude von ca. 13 Å und einer Periode von ca. 15 Å zeigen (Abb. 1, links). Diese Schichten bestehen lediglich aus V⁵⁺O₄-Tetraedern, von denen jeder eine endständige Vanadyl(V=O)-Gruppe aufweist und mit drei benachbarten VO₄-Einheiten eckenverknüpft ist (Abb. 1, rechts). Innerhalb jeder VO-Schicht liegen sehr große, annähernd runde Ringe vor, die in jeweils abwechselnd zu (011) und

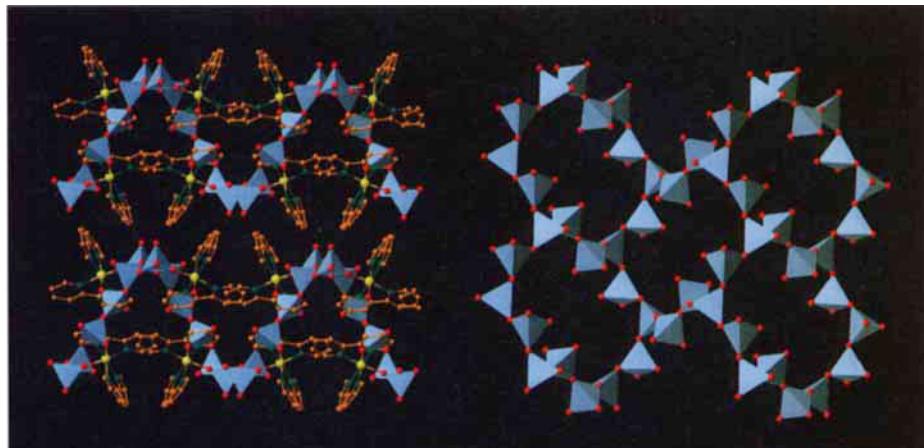


Abb. 1. Kristallstruktur von **1**; Sicht parallel (links) und rechtwinklig zu den VO-Schichten. Man erkennt die ausgeprägte sinusförmige Wellung, die Anwesenheit der bpy-Liganden in den Vertiefungen sowie die aus 14-Ringen gebildeten Hohlräume in der Schicht.

(0̄11) parallelen Ebenen liegen und durch vierzehn VO₄-Tetraeder mit transanularen V-V-Abständen von ungefähr 13 Å definiert sind. Auf jeden Ring kommen zwei Zn(bpy)₂-Hälften, die sich auf jeder Seite der 1-Lage im Zentrum des Ringes befinden, von denen jede *cis* von zwei Sauerstoffatomen koordiniert ist, die zwei übernächsten VO₄-Nachbarn auf entgegengesetzten Seiten des Rings angehören. Die bpy-Liganden ragen oberhalb und unterhalb der mittleren Ebene des V₁₄-Ringes heraus und füllen so die durch die Wellung der mit den organischen Liganden gebildeten Schichten entstandenen Hohlräume aus (Abb. 1, rechts).

Mit en als zweizähnigem Liganden konnten nicht nur neue 1-D-Festkörper des Typs Cu-en-VO isoliert werden^[9], sondern auch eine Reihe von Festkörpern mit Schichtstruktur. Zwei neue Beispiele für Schichtstrukturen mit en sind die isotypen gemischvalenten V⁴⁺/V⁵⁺-Vanadiumoxide **2**^[10] und **3**^[11]. Beide Feststoffe enthalten Zn bzw. Cu in stark verzerrter, oktaedrischer MO₂N₄-Umgebung aus vier N-Donor-Atomen, die ungefähr in einer Ebene parallel zu den VO-Schichten angeordnet

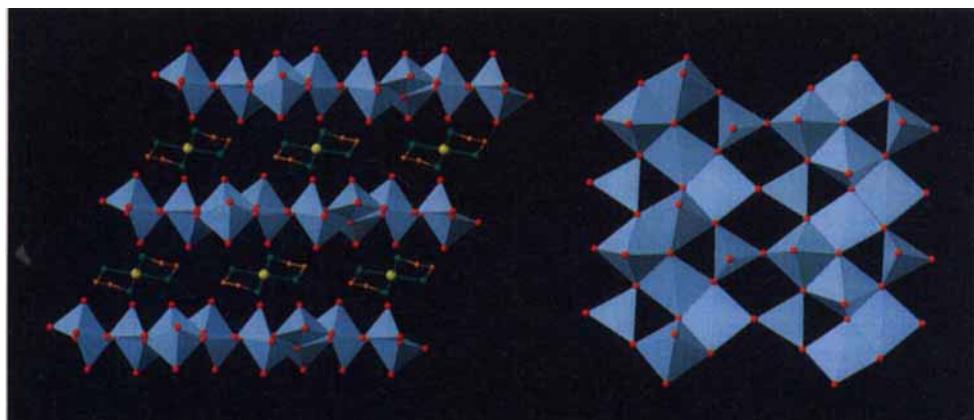


Abb. 2. Kristallstrukturen der isotopen Verbindungen **2** und **3**. Man erkennt die unendlichen Zickzackketten aus kantenverknüpften quadratischen VO_5 -Pyramiden sowie die interlamellaren (en) M^{2+} -Ionen. Die langen axialen V-O-Kontakte, welche M mit den Oxidschichten verbinden, sind nicht abgebildet.

sind (Abb. 2, links), und zwei *trans*-ständigen O-Atomen aus zwei benachbarten Schichten; die M-O-Abstände sind sehr lang. Diese annähernd quadratisch-planare Koordination ist nicht untypisch für das Cu-Zentrum in **3** (vier N-Cu-Abstände mit $\approx 2.03 \text{ \AA}$; zwei O-Cu-Abstände mit 2.53 \AA); für das Zn-Zentrum in **2** (zwei N-Zn-Abstände mit 2.12 und zwei mit 2.07 \AA sowie zwei O-Zn-Abstände mit 2.45 \AA) ist sie aber sehr ungewöhnlich. Die VO-Schichten in den Oxiden **2** und **3** enthalten unendliche Zickzack-Ketten aus kantenverknüpften, quadratischen V^{4+}O_5 -Pyramiden, die parallel zu [010] verlaufen – wobei die endständigen Vanadylgruppen paarweise in entgegengesetzte Richtungen der Schicht zeigen – und die untereinander durch V^{5+}O_4 -Tetraeder verknüpft sind (Abb. 2, rechts). Aus Valenzsummenberechnungen^[12] folgt die Schichtzusammensetzung $[(\text{V}^{5+})_2(\text{V}^{4+})_4\text{O}_{14}]^2^-$. Obwohl $2/3$ der V-Atome in der Oxidationsstufe IV (d^1) vorkommen, zeigt das Zn-Oxid **2** überraschenderweise kein ESR-Signal und hat nach ersten magnetischen Messungen (Abb. 3 A), die belegen, daß $\chi = M/H$ im Bereich $150 < T < 300 \text{ K}$ tatsächlich abnimmt, ein anomal niedriges magnetisches Moment. Wie Abbildung 3 B zeigt, scheint die isotype Kupferverbindung **3** ebenfalls Schichten mit anomal niedrigem magnetischen Moment aufzuweisen: $\mu_{\text{eff.}}(300 \text{ K}) \approx 2.2 \text{ BM}$ ($\mu_{\text{eff.}} = [8\chi T]^{1/2}$) ist nur wenig größer als für Cu^{2+} mit $S = 1/2$ erwartet ($\approx 1.8 \text{ BM}$). Unterhalb Raumtemperatur nimmt das magnetische Moment langsam ab und erreicht bei $\approx 70 \text{ K}$ den für das ausschließliche Vorliegen von Cu^{2+} erwarteten Wert. Unterhalb dieser Temperatur zeigt $\chi^{-1}(T)$ einen linearen Verlauf (im Gegensatz zu $T > 70 \text{ K}$) mit einem θ -Wert nahe bei Null, was auf einen paramagnetischen Festkörper schließen läßt. Die magnetischen Daten für **2** und **3** legen nahe, daß entweder in den Schichten bereits oberhalb Raumtemperatur ein Übergang in einen antiferromagnetischen Zustand erfolgte oder daß die Spins in den innerhalb der Schichten delokalisierten Zuständen gepaart sind. Es gibt allerdings keinen Hinweis auf die charakteristische Anomalie, die normalerweise beim Übergang in einen antiferromagnetischen Zustand auftritt.

Durch Änderung der Reaktionsbedingungen des en-Cu²⁺- V_2O_5 -Systems kann man weitere Vanadiumoxide mit koordinierten, an die Schichten gebundenen Kupferzentren erhalten, beispielsweise **4**^[14]. Wie in **2** und **3** ist auch im Oxid **4** ein fast quadratisch-planares (en)₂Cu²⁺-Ion an zwei *trans*-ständige Sauerstoffatome aus zwei benachbarten Schichten gebunden (Abb. 4, links); nach Ladungsbilanz- und Valenzsummenberechnungen kann als Zusammensetzung $[(\text{V}^{5+})_6(\text{V}^{4+})_4\text{O}_{25}]^{4-}$ angegeben werden. Die Schichten bestehen aus Doppel-

strängen, die aus endlosen, eckenverknüpften Strängen aus kantenverknüpften, trimeren, quadratischen VO_5 -Pyramiden gebildet werden. Die Stränge verlaufen parallel zur [001]-Richtung und sind durch VO_4 -Tetraeder untereinander verbunden. Die Doppelstränge sind ihrerseits durch weitere VO_4 -Tetraeder miteinander verbrückt, wodurch sich eine Schicht mit geordneten Hohlräumen bildet (Abb. 4, rechts); die transanularen O···O-Abstände betragen 6 \AA . Die magnetischen Messungen zeigen, daß $\mu(300 \text{ K}) \approx 5.5 \text{ BM}$ ist; dieser Wert ist kleiner als jener, den man für die sechs ungepaarten Elektronenspins aus zwei Cu²⁺- und vier

V^{4+} -Ionen erwarten würde. Das magnetische Moment nimmt nahezu linear über den gesamten Temperaturbereich ($20 < T < 300 \text{ K}$) ab und erreicht bei ungefähr 10 K einen Wert von ca. 2.8 BM , der dem für zwei Cu²⁺-Zentren mit je $S = 1/2$ erwarteten Wert entspricht (Abb. 3 C). Unterhalb von ca. 15 K zeigt $\chi^{-1}(T)$ lineares Verhalten, mit einem θ -Wert von fast Null, der mit paramagnetischen Eigenschaften und der Paarung aller V^{4+} -Spins innerhalb jeder Schicht erklärt werden kann. Das magnetische Verhalten von **4** ähnelt also dem von **3**: Die Schich-

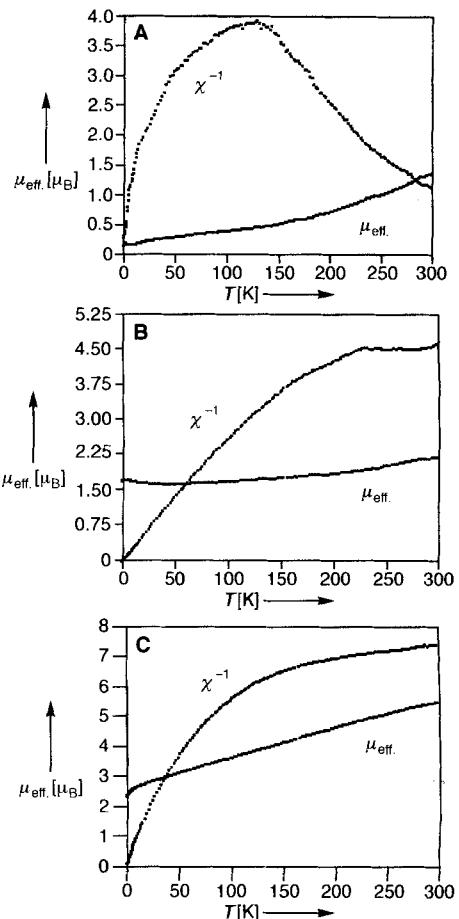


Abb. 3. Suszeptibilität χ [emu mol^{-1}] und effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff.}}$ als Funktion der Temperatur für die Oxide **2** (A), **3** (B) und **4** (C).

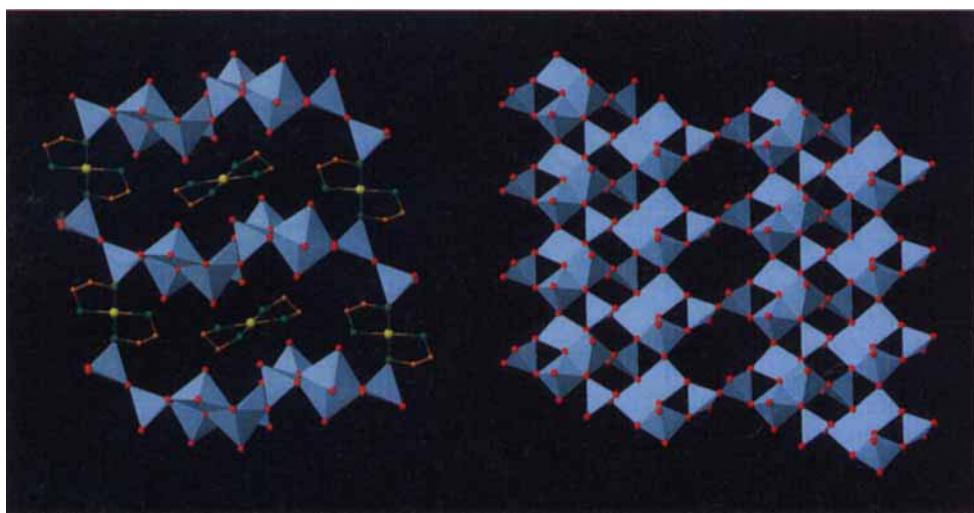


Abb. 4. Kristallstruktur von 4. Man erkennt die komplexe Schichtstruktur, bestehend aus unendlichen Zickzackketten aus kantenverknüpften quadratischen VO_5 -Pyramiden, die durch Eckenverknüpfung zu 1-D-Strängen verbrückt sind, die ihrerseits über VO_4 -Tetraeder zu unendlichen 2-D-Schichten verbunden sind.

ten weisen magnetische Momente auf, die über große Temperaturintervalle hinweg langsam abnehmen, zeigen keine für Phasenübergänge charakteristischen Anomalien, und sind bei sehr tiefen Temperaturen im wesentlichen diamagnetisch.

Die thermogravimetrische Analyse der Verbindungen 1–4 zeigt, daß die organischen Liganden die Festkörper unter Stickstoffatmosphäre zwischen 200 und 300 °C verlassen; die Rückstände wurden nicht charakterisiert.

Wir haben einen einfachen hydrothermalen Syntheseweg entwickelt, der in einem Schritt zu einer neuen Klasse von anorganischen Festkörpern führt, welche zwischen gemischtvalenten Vanadiumoxidschichten an Aminliganden gebundene Übergangsmetalle enthalten. Die Untersuchung dieser Schichten zeigt, daß sie von der Zusammensetzung wie von der Struktur her mit dem Ausgangsstoff V_2O_5 verwandt sind, wobei sich der Reduktionsgrad ($\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) und der Kondensationsgrad (V-O-Verhältnis und relative Anteile von kanten- zu eckenverknüpften Polyedern) innerhalb der Schichten im Verhältnis Ladung zu Volumen der interlamellaren kationischen Komplexe widerspiegelt. Die häufige Kanten- und Eckenverknüpfung der durch Vanadiumatome zentrierten Polyeder hat in diesen Materialien einen starken Einfluß auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen innerhalb der einzelnen Schichten, was zu sehr ungewöhnlichem magnetischen Verhalten führt. Viele weitere Komplexe dieses Typs sind dargestellt worden^[9]; dies läßt darauf schließen, daß diese Festkörper zu einer großen, neuen Klasse von Feststoffen gehören. Durch Kombination der in den letzten hundert Jahren gut untersuchten Eigenschaften von Koordinationsverbindungen mit der Unlöslichkeit, der stereochemischen Starrheit und der potentiell variablen elektrischen Leitfähigkeit der gemischtvalenten oxidischen Feststoffe mit Schichtstruktur könnte es möglich sein, die Eigenschaften dieser Feststoffe innerhalb weiter Grenzen zu variieren.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in teflonbeschichteten 23-mL-Gefäßen aus rostfreiem Stahl durchgeführt, die bei Raumtemperatur zu 30 bis 50% gefüllt wurden.

1: Eine Mischung aus V_2O_5 (0.312 g), ZnO (0.049 g), H_2O (10 mL) und bpy (0.325 g) im Molverhältnis 1.0:0.35:323:1.2 wurde 44 h auf 170 °C und anschließend 90 h auf 200 °C erhitzt. Man erhält 0.46 g Feststoff, eine Mischung aus braunen Brocken (1), schwarzen Stäbchen aus $\text{VO}(\text{VO}_3)_6[\text{VO}(\text{bpy})_2]_2$ sowie etwas nicht identifiziertes grünes Pulver im ungefährigen Molverhältnis von 4:5:1.

2: Eine Mischung aus V_2O_5 (0.192 g), ZnO (0.042 g), H_2O (10 mL) und en (0.2 mL) im Molverhältnis 1.0:0.49:524:2.82 wurde 66 h auf 170 °C erhitzt. Man erhält 0.187 g (Ausbeute 74%) dünner schwarzer Plättchen (2), die nach Pulver-Röntgenbeugungsdaten aus einer einzigen Phase bestanden.

3: Ein Aliquot von 0.28 mL en wurde zu einer Mischung aus Wasser (8 mL), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.17 g) und V_2O_5 (0.181 g) gegeben, die danach ein Molverhältnis $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5:\text{en}:\text{H}_2\text{O}$ von 1:1:4.2:444 aufwies. Die Mischung wurde 65 h auf 170 °C erhitzt. Man erhält 3 in 73% Ausbeute; das Oxid bestand nach Pulver-Röntgenbeugungsdaten aus einer einzigen Phase.

4: Zu einer Mischung aus $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.51 g) und V_2O_5 (0.181 g) gab man 8 mL Wasser sowie 0.45 mL en, so daß die erhaltene Mischung ein Molverhältnis $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5:\text{en}:\text{H}_2\text{O}$ von 3:1:6.7:444 aufwies. Sie wurde 42 h auf 170 °C erhitzt. Man erhält 4 in ca. 10% Ausbeute, gemischt (ungefähr 1:1) mit einem amorphen schwarzen Pulver.

Eingegangen am 20. Oktober 1995 [Z 8490]

Stichworte: Gemischtvalente Verbindungen · Intercalationsverbindungen · Magnetische Eigenschaften · Vanadiumverbindungen

- [1] W. Jones, M. Chibwe in *Pillared Layered Structures* (Hrsg.: I. V. Mitchell), Elsevier, London, 1990, S. 67–77; R. M. Taylor, *Clay Miner.* **1984**, 19, 591.
- [2] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 125.
- [3] *Inorganic Ion Exchange Materials* (Hrsg.: A. Clearfield), CRC, Boca Raton, FL, 1982; A. Clearfield, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 89.
- [4] Y. Zhang, A. Clearfield, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 157; K.-H. Lii, L.-S. Wu, H.-M. Gau, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4153; J. T. Vaughney, W. T. Harrison, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, J. W. Johnson, *ibid.* **1994**, 33, 2481; R. C. Haushalter, Z. Wang, L. M. Meyer, S. S. Dhingra, M. E. Thompson, J. Zubieto, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1463; V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieto, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1700; V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieto, *Science* **1993**, 256, 1596; V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieto, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 610; V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieto, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1690; V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieto, *ibid.* **1993**, 5, 1595.
- [5] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 31, zit. Lit.
- [6] a) Alkalimetallkationen: G. Liu, J. E. Greedan, *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 174; *ibid.* **1995**, 114, 499; *ibid.* **1993**, 103, 139; J.-C. Bouloux, J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 1335; *ibid.* **1973**, 29, 269; D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2800; b) organische Polymere als Intercalatoren: M. G. Kanatzidis, C.-G. Wu, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4139; M. G. Kanatzidis, C.-G. Wu, H. O. Marcy, D. C. DeGroot, C. R. Kannewurf, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 222; M. G. Kanatzidis, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 783; c) Y. Zhang, C. J. O'Connor, A. Clearfield, R. C. Haushalter, *Chem. Mat.* **1996**, 8, 595.
- [7] S. Aschwanden, H. W. Schmalle, A. Reller, H. R. Oswald, *Mater. Res. Bull.* **1993**, 28, 45.
- [8] Kristalldaten von 1: monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 10.573(4)$, $b = 14.736(4)$, $c = 15.503(3)$ Å, $\beta = 92.47(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.83 \text{ gcm}^{-3}$. Für 2940 Daten mit $I > 3\sigma(I)$ und 331 Variablen erhielt man $R(R_w) = 0.034$ (0.037). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59265 angefordert werden.
- [9] J. DeBord, Y. Zhang, J. Zubieto, R. Haushalter, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- [10] Kristalldaten von 2: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.008(4)$, $b = 6.5277(7)$, $c = 15.702(2)$ Å, $\beta = 99.70(5)^\circ$, $Z = 4$ bei 20 °C. Für 1268 Daten mit $I > 3\sigma(I)$ und 165 Variablen erhielt man $R(R_w) = 0.029$ (0.030) [8].
- [11] Kristalldaten von 3: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.934(2)$, $b = 6.558(1)$, $c = 15.694(2)$ Å, $\beta = 99.93(2)^\circ$, $Z = 4$ bei 20 °C und $R(R_w) = 0.052$ (0.061) für 1006 Daten mit $I > 3\sigma(I)$ und 133 Variablen [8].
- [12] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 1957.
- [13] Kristalldaten von 4: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 8.913(3)$, $b = 15.934(4)$, $c = 6.728(8)$ Å, $\alpha = 91.12(3)$, $\beta = 106.32(3)$, $\gamma = 105.00(2)^\circ$, $Z = 2$ bei 20 °C und $R(R_w) = 0.035$ (0.039) für 3980 Daten mit $I > 3\sigma(I)$ und 244 Variablen [8].