

Nach diesem Fortschritt sollten Synthesen von Materialien mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen und mechanischen sowie elektrischen Eigenschaften möglich sein, die systematisch in Abhängigkeit von den geometrischen Parametern der Heterostruktur untersucht werden können. Andere Phänomene wie Phasenumwandlungen und Prozesse an Grenzflächen in dünnen Filmen und Schichtlegierungen können in diesen Heterostruktur-Materialien deutlich von denen in gewöhnlichen Legierungen oder Kompositen verschieden sein. Weiterhin sollte ein Übergang vom Kompositverhalten zu dem einer neuen Verbindung auftreten, wenn die Zusammensetzungsmodulationsdimensionen immer kleiner werden, wobei die genauen Parameter des Übergangs von der untersuchten Eigenschaft abhängt. Der vorgestellte Syntheseansatz liefert dadurch neue Möglichkeiten zur Untersuchung dieser Effekte, daß Materialien mit Überstrukturen hergestellt werden können, die durch epitaktisches Wachstum noch nicht zugänglich sind. So können vielleicht durch die geplante Herstellung neuer Schichtstrukturen unter Verwendung von Reaktanten mit Überstrukturen physikalische und chemische Eigenschaften gezielt eingestellt werden.

Eingegangen am 24. Juni 1996 [Z9258]

Stichworte: Nanostrukturen · Niobverbindungen · Selenverbindungen · Titanverbindungen

- [1] N. Sano, H. Kato, S. Chiko, *Solid State Commun.* **1984**, 49, 123.
- [2] F. Capasso, *Physica B* **1985**, 129, 92.
- [3] K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 494.
- [4] D. C. Tsui, H. L. Stormer, A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 1559.
- [5] A. Cho in *Key Papers in Applied Physics*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Peercy, J. M. Poate), AIP Press, New York, **1994**, S. 569; K. Ploog, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 593.
- [6] K. C. R. Chiu, J. M. Poate, L. C. Feldman, C. J. Doherty, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 36, 544.
- [7] R. T. Tung, J. M. Gibson, J. M. Poate, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 429.
- [8] M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Science* **1995**, 270, 1181.
- [9] A. Koma, K. Yoshimura, *Surf. Sci.* **1986**, 174, 556.
- [10] A. Koma, K. Saiki, Y. Sato, *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 41/42, 451.
- [11] L. Fister, X. M. Li, T. Novet, J. McConnell, D. C. Johnson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, 11, 3014.
- [12] C. Riekel, *J. Solid State Chem.* **1976**, 17, 389.
- [13] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 4, 2. Aufl., ASM International, Materials Park, OH, USA, **1991**.

(enH₂)_{0.5}[Zr₂(PO₄)₂(HPO₄)F]·H₂O – ein neuartiges Zirkoniumfluoridphosphat mit Hohlraumstruktur**

Erhard Kemnitz*, Martin Wloka, Sergej Trojanov und Anja Stiewe

Die von Wilson et al.^[1] entdeckten mikroporösen Aluminiumphosphate (AlPO₄-n) sind intensiv untersucht und viele Verbindungen dieser Stoffklasse synthetisiert worden. Die Substitution von Aluminium durch Gallium im Gitter führte zu neuen Phasen^[2], von denen einige den Aluminiumphosphaten strukturell analog sind^[3–5]. Ein wesentlicher Fortschritt wurde mit Synthesen in Gegenwart von Fluoridionen durch Guth

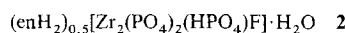
et al.^[6] erreicht. Dabei wird Fluorid in das offene Netzwerk eingebaut. Das beste Beispiel für Verbindungen, die nach dieser Syntheseroute hergestellt wurden, ist Cloverit^[7] mit dreidimensionalen, zwanzigliedrigen, ringförmigen Kanälen, in denen das Fluoridion im Zentrum eines zweifachen Vierringkäfigs angeordnet ist. Ebenfalls durch Zusatz von Fluorid als mineralisierendem Reagens und durch Einsatz unterschiedlicher Template (überwiegend Amine unterschiedlicher Kettenlänge) sind vor allem durch Férey et al.^[8–12] in neuerer Zeit einige Galliumphosphate durch Hydrothermalsynthesen hergestellt, strukturell charakterisiert und von den Autoren als ULM-Phasen (Université Le Mans) bezeichnet worden. Auch diese Verbindungen sind zum Teil zu den AlPO₄-n-Phasen isotyp, und weisen 3D-Strukturen mit ähnlichen Hohlräumen und Kanälen auf^[13].

Besonderes Interesse besteht an der Synthese mikroporöser Materialien, die Übergangsmetallzentren enthalten, da von diesen katalytische Wirkung in Verbindung mit der definierten Porenstruktur zu erwarten ist. So konnten Vanadiumphosphat mit elliptischen Hohlräumen^[14], mikroporöses Cobaltphosphat^[15] oder auch mikroporöse Heteropolyoxometallate mit Dawson-Anionen^[16] hergestellt werden. Clearfield^[17] hat viele schichtartige Zirkoniumphosphate synthetisiert und charakterisiert. Xu et al.^[18] berichteten unlängst über die Synthese des Zirkoniumphosphates **1**, dessen Struktur kürzlich gelöst werden



konnte^[19]. Dabei handelt es sich jedoch um eine doppelsträngige Kettenstruktur ohne Hohlräume, die bei Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen auch als Schichtstruktur beschrieben werden kann.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung des nach unserer Kenntnis ersten Zirkoniumfluoridphosphates **2** mit potentiell mikroporöser 3D-Struktur, das wir wegen seiner Analogie zu den AlPO₄-n-Phasen als ZrPO₄-1 bezeichnen.



Die Herstellung der gut kristallisierenden Verbindung **2** gelang durch Hydrothermalsynthese unter Verwendung von Zirkonylchlorid, Ethylendiamin, Fluorwasserstoff und Phosphorsäure^[20]. Die aus der Röntgenstrukturanalyse^[21] abgeleitete Zusammensetzung von **2** wird durch die chemische Analyse bestätigt. Der Kristallstruktur zufolge, bilden die eingebauten Fluorzentren kein Fluorophosphat, sie sind vielmehr an die Zirkoniumzentren gebunden, was offenbar wesentlich zur Bildung dieses ersten Zirkoniumphosphates mit Kanälen in der Struktur beiträgt.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Zr-Atome sind oktaedrisch koordiniert, entweder als ZrO₆ oder als ZrO₅F (Abb. 1). Die koordinierenden Sauerstoffatome stammen von jeweils verschiedenen PO₄-Tetraedern. Im Gegensatz zu diesen verbrückenden Sauerstoffatomen ist das Fluoratom terminal angeordnet. Beide Typen von Oktaedern sind nur leicht verzerrt mit Zr-O-Abständen zwischen 2.022 und 2.101 Å. Die terminale Zr-F-Bindung ist mit 1.988 Å nur um 0.01 bis 0.03 Å kürzer als in **1** (1.998 bis 2.016 Å)^[17]. Über drei kristallographisch unterschiedliche PO₄- bzw. PO₃(OH)-Tetraeder sind die Oktaeder dreidimensional verknüpft. Die P-O-Abstände in den PO₄-Tetraedern liegen zwischen 1.513 und 1.542 Å, was annähernd den für **1** angegebenen Werten entspricht. Wie zu erwarten, ist die P-O(H)-Bindung P3-O12 mit 1.568 Å um 0.04 Å länger als eine durchschnittliche P-O-Bindung. Ähnlich wie bei vielen SO₄- und SO₃(OH)-Tetraedern^[22], sind auch die P-O-Bindungen in den PO₄-Tetraedern länger (1.527–1.542 Å) als in PO₃(OH)-Tetraedern (1.513–1.523 Å). Der geringere Fluorgehalt in **2** (0.5 F

[*] Prof. Dr. E. Kemnitz, Dipl.-Chem. M. Wloka, Dr. S. Trojanov, Dipl.-Chem. A. Stiewe
Institut für Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin
Telefax: Int. + 30/28468277

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

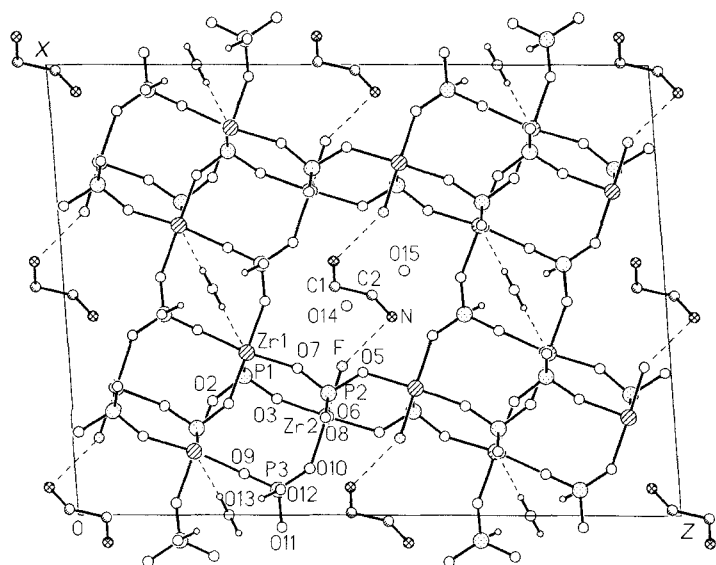


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von **2** entlang der kristallographischen *b*-Achse mit Atombezeichnungen (O1 und O4 befinden sich unter Zr1 und sind deshalb nicht zu sehen). Man erkennt die ZrO_6 - und ZrO_5F -Oktäeder, die durch PO_4 - bzw. $\text{PO}_3(\text{OH})$ -Tetraeder verknüpft sind. Wasser befindet sich zur Hälfte in den kleinen Hohlräumen sowie zusammen mit protoniertem Ethylendiamin in den Kanälen (O14 und O15 sind nur einmal gezeigt).

pro Zr) führt zu einer niedrigeren Ladung des anionischen Teils der Struktur und damit zu einem höheren Aggregationsgrad als in **1** (2 F pro Zr). Für die Synthese weiterer Verbindungen dieser Klasse scheint das von entscheidender Bedeutung zu sein.

Die dreidimensionale Polyederverknüpfung ist in der in Abbildung 2 gezeigten Darstellung gut zu erkennen. Die in Rich-

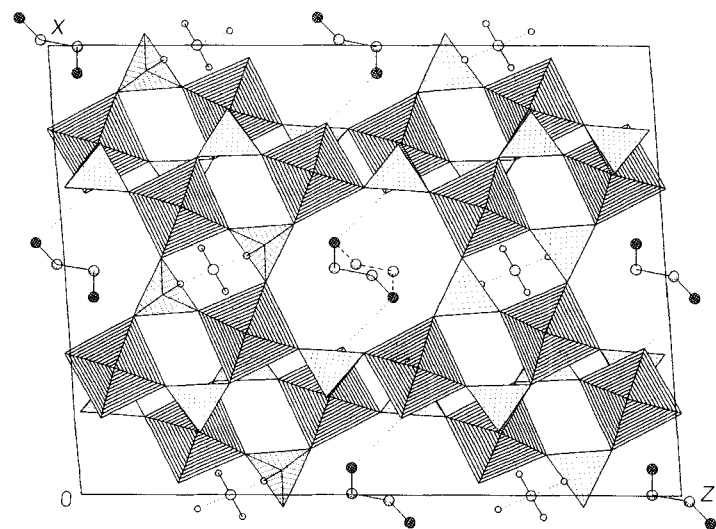


Abb. 2. Kristallstruktur von **2** in Polyederdarstellung. Die enH_2^+ -Ionen sind um das Inversionszentrum fehlgeordnet (die zweite Position ist nur an einer Stelle gezeigt). Die Hälfte der gebundenen Wassermoleküle (an der Stelle der fehlgeordneten enH_2^+ -Kationen) ist nicht gezeigt.

tung [010] verbrückenden O-Atome sind O1 und O4 vom P1-Tetraeder und O6 sowie O8 vom P2-Tetraeder. Die protonierten Ethylendiamin- und die Hälfte der Wassermoleküle befinden sich in den Kanälen der Gerüststruktur. Die Größe der in Richtung [010] verlaufenden Kanäle ist durch achtgliedrige Ringe begrenzt (zwei ZrO_6 - und zwei ZrO_5F -Oktäeder abwechselnd mit zwei PO_4 - und zwei $\text{PO}_3(\text{OH})$ -Tetraedern). Die Weite der

Kanäle variiert leicht mit deren Höhe, so daß in der Nähe der enH_2^+ -Ionen die Kanäle durch die Atom-Atom-Abstände $\text{F} \cdots \text{F}'$ (6.11 Å) und $\text{O12} \cdots \text{O12}'$ (7.91 Å) und in Höhe der achtgliedrigen Ringe durch die Abstände $\text{O5} \cdots \text{O10}'$ (5.63 Å) und $\text{O7} \cdots \text{O11}'$ (7.14 Å) bestimmt werden.

Die Verhältnisse komplizieren sich dadurch, daß die enH_2^+ -Ionen statistisch fehlgeordnet sind, wodurch an dieser Stelle auch Wassermoleküle fehlgeordnet erscheinen (Besetzungsfaktor für zwei O-Atome 0.25). Aus diesem Grund war die Bestimmung der Positionen der am Aminstickstoff gebundenen H-Atome wegen der statistischen Fehlordnung des eingebautenamins nicht möglich. Gleiches gilt für die auf alternierend freien Aminplätzen eingebauten Wassermoleküle, deren H-Atome ebenfalls nicht lokalisiert werden konnten. Jedoch weisen die $\text{N} \cdots \text{F}$ - und $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände Werte auf, die für Wasserstoffbrückenbindungen typisch sind.

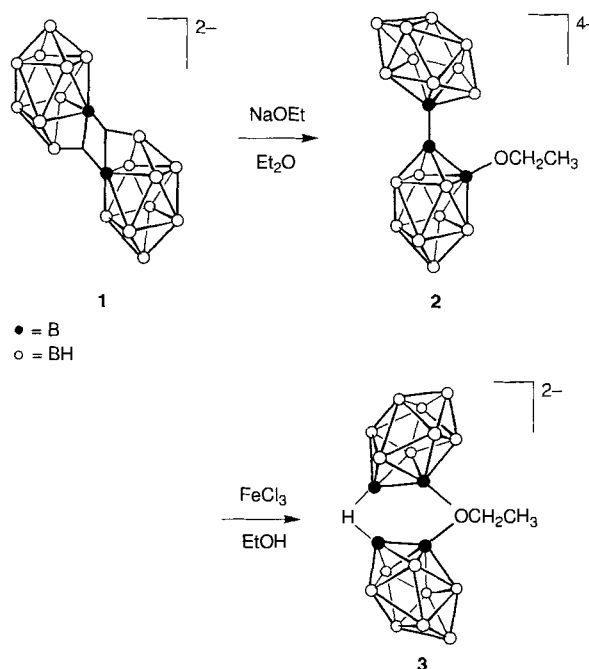
Die zweite Hälfte des Wassers befindet sich in kleinen Hohlräumen des Gerüsts, und ist über vier Wasserstoffbrückenbindungen mit diesem verknüpft: 2 je $\text{O13-H13} \cdots \text{O4}$ und $\text{O12-H12} \cdots \text{O13}$. Somit ist das Wasser jeweils zur Hälfte in unterschiedlichen Hohlräumen gebunden. Um so erstaunlicher ist, daß in simultanen DTA/TG-Messungen^[23] eine nicht-strukturierte, in einem einheitlichen Prozeß verlaufende TG-Stufe auftritt, die mit 3.6% Masseverlust dem Erwartungswert für ein Mol Wasser entspricht. Oberhalb 140 °C verläuft diese Dehydratisierung vollständig. Die anorganische Gerüststruktur bleibt dabei unverändert; im Pulverdiffraktogramm der entwässerten Probe sind keine Veränderungen festzustellen. Bei Raumtemperatur wird **2** beim Kontakt mit Luft in wenigen Stunden vollständig rehydratisiert ($\Delta m = +3.6\%$). Erste Versuche zur Entfernung des Templats aus den Kanälen mit Säuren und Basen sind gescheitert. Der thermische Abbau des Amins läuft wie zu erwarten nach einem komplizierteren Mechanismus ab und ist Gegenstand laufender Untersuchungen. Auch nach ersten Sorptionsexperimenten^[24] mit Stickstoff als Adsorptiv an reinem, entwässertem und thermisch partiell von Amin befreitem **2** sind keine klaren Aussagen über die Zugänglichkeit der Kanäle möglich. Untersuchungen zur Mikroporosität sowie zum katalytischen Potential der Verbindung **2** sind deshalb ebenso Gegenstand weiterführender Arbeiten wie der Einfluß anderer Amine auf die Bildung der Struktur. Mit der erfolgreichen Herstellung des ersten Zirkoniumphosphatfluorides mit Hohlraumstruktur bietet sich jedoch möglicherweise ein präparativer Zugang zu neuen Verbindungen, die unter anderem als heterogene Katalysatoren von Interesse sein könnten.

Eingegangen am 4. Juni 1996 [Z 9189]

Stichworte: Hydrothermalsynthese • Mikroporosität • Zirkoniumverbindungen

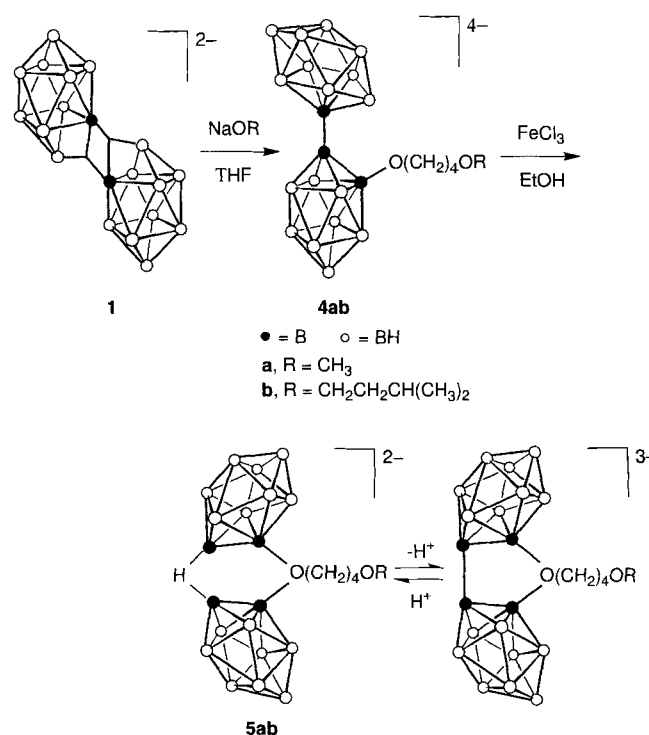
- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146-1147.
- [2] J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *60*, 63-64.
- [3] J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 606-607.
- [4] J. B. Parise, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4312-4316.
- [5] J. B. Parise, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 144-147.
- [6] J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 121-127.
- [7] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320-323.
- [8] T. Loiseau, G. Férey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1197-1198.
- [9] T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 416-421.
- [10] D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 422-426.
- [11] M. Cavallec, D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 441-447.
- [12] M. Cavallec, D. Riou, G. Férey, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 583-594.
- [13] T. Loiseau, D. Riou, M. Licheron, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 397.
- [14] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 601-603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 610-612.

- [15] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hoursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 667-668; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 639-640.
- [16] M. Hölscher, U. Englert, B. Zibrowius, W. F. Hölderich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2552-2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2491-2493.
- [17] A. Clearfield, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 89-128.
- [18] Y. Zhao, T. Tian, J. Xu, R. Xu, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao **1995**, *16*, 179-180.
- [19] M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, J. M. Thomas, J. Chen, J. Xu, T. Song, R. Xu, *Rus. Chem. Bul.* **1994**, *43*, 1787-1791.
- [20] In einem PTFE-ausgekleideten Autoklaven mit einem Volumen von 80 mL wurden $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Ethylendiaminmonohydrat, Phosphorsäure, Fluorwasserstoff und Wasser im Molverhältnis 1:1:5:2:50 sechs Tage lang auf 180 °C erhitzt (Füllvolumen 80%). Nach Abtrennen der Lösungsphase wurden nach Waschen mittels Wasser und anschließendem Behandeln mit Alkohol Kristalle von reinem **2** erhalten.
- [21] Kristallstrukturanalyse von **2**: Vierkreisgoniometer STADI-4 (STOE & Cie.) mit Graphit-Monochromator; MoK_α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $\theta/2\theta$ -Scanmethode; 293 K; monoklin; $C2/c$, $a = 17.277(3)$, $b = 6.620(1)$, $c = 23.104(5) \text{ \AA}$; $\beta = 94.21(3)^\circ$, $Z = 8$, $V = 2635.4(8) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.704 \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$; Reflexe (gemessen/unabhängig): 3017/2962, davon 2786 mit $I > 2\sigma(I)$, $\mu = 2.03 \text{ mm}^{-1}$; Kristallabmessungen: $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$; Absorptionskorrektur mittels Psi-Scan; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [25]). Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXL-93 [26], 222 Parameter; Wasserstoffatome isotrop, die übrigen anisotrop; $wR_2 = 0.1152$, $R_1 = 0.0401$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405566 angefordert werden.
- [22] E. Kemnitz, C. Werner, S. I. Trojanov, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 563-596.
- [23] Simultanthermoanalyse: Netzsch-STA-429 (Miniprobenträgersystem mit Thermoelementen Pt/PtRh10, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Referenzsubstanz Pt-Tiegel, Atmosphäre Luft 100 ml min^{-1} , Heizgeschwindigkeit 5 K min^{-1}), Probenmasse 5-15 mg.
- [24] Sorptionsmessungen: Oberflächen- und Porositätsmeßsystem ASAP-2000 (Micromeritics), Sorptionsgas N_2 , Meßtemperatur 77 K.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for solution of crystal structures from diffraction data, Universität Göttingen, **1986**.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELX-93, program for refinement of crystal structures from diffraction data, Universität Göttingen, **1993**.

Schema 1. Synthese von **2** und **3**.

Reaktion des Ethanolat-Ions mit **1** in Diethylether beschrieben, bei der das $[\text{ae-B}_{20}\text{H}_{17}\text{OCH}_2\text{CH}_3]^{4-}$ -Ion **2** entsteht (Schema 1)^[3]. Oxidierte man dieses, entstand das ungewöhnliche, über Sauerstoff- und Wasserstoffatome doppelt verbrückte polyedrische Borat $[\mu\text{-B}_{20}\text{H}_{17}\text{OCH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ **3** (Schema 1)^[3].

Neuen Untersuchungen der Reaktionen von Alkoholat-Ionen RO^- mit **1** in THF zufolge entstehen nicht die erwarteten $[\text{ae-B}_{20}\text{H}_{17}\text{OR}]^{4-}$ -Ionen. Stattdessen wurden die in Schema 2 gezeigten Ionen **4** ($[\text{ae-B}_{20}\text{H}_{17}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OR}]^{4-}$; **4a**, R = Methyl; **4b**, R = Isopentyl) erhalten. Diese weisen einen Substituenten

Schema 2. Synthese von **4a, b** und **5a, b**.

Die neuartige, $[\text{n-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -vermittelte, nucleophile Ringöffnung von Tetrahydrofuran durch Alkoholat-Ionen**

Fangbiao Li, Kenneth Shelly, Robert R. Kane, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne*

Die Bor-Neutroneneinfang-Therapie (BNCT, boron neutron capture therapy) ist eine zweistufig verlaufende Krebstherapie, bei der zunächst selektiv in Krebszellen signifikante Mengen des Bor-Isotops ^{10}B eingelagert werden müssen^[1]. Mit dem Ziel, die Einflüsse von Ladung, Substituenten und Struktur der anionischen Boranspezies auf die Tumorentretion zu untersuchen, wurden verschiedene Derivate des polyedrischen Borates $[\text{n-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ **1***** synthetisiert^[2, 3]. Wir haben vor kurzem die

[*] Prof. M. F. Hawthorne, F. Li, Dr. K. Shelly, Dr. C. B. Knobler
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. + 310/825-5490
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

Dr. R. R. Kane
Department of Chemistry
Baylor University, Waco, TX 76798-73348 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom U. S. Department of Energy gefördert (DE-FG02-95ER61975)

[***] Zur Bezeichnung der Isomere werden in dieser Veröffentlichung durchgängig die folgenden Präfixe verwendet: *n* für die normal- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Isomere; *ae* und *a²* für die apical-äquatorial- und apical-apical-Isomere der $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivate.