

Synthese und Struktur von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$, einem großporigen, aus Zwölferringen aufgebauten Zinkphosphat mit einer bemerkenswert kleinen Tetraedernetzwerkdichte**

William T. A. Harrison* und Lakshitha Hannooman

Synthese und Charakterisierung neuer mikroporöser Materialien schreiten laufend voran. Dabei werden immer wieder neue Gerüstzusammensetzungen und -topologien entdeckt.^[1, 2] Wir beschreiben hier die Synthese und die Röntgen-Einkristallstrukturbestimmung von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$, einem neuartigen großporigen Zinkphosphat mit einer bisher noch nicht beobachteten, auf Zwölferringen basierende Topologie. Ein Zugang zu kleinen Kristallen von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ und physikalische Daten dieser Verbindung wurden bereits beschrieben.^[3]

Tabelle 1. Positionelle und thermische Parameter der Atomlagen von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$.

Atom	x	y	z	$U_{eq}[a]$
Zn(1)	0	0	-0.0007(2)	0.0232
P(1)	-0.1294(1)	0.0334(2)	-0.1567(2)	0.0272
O(1)	-0.0858(4)	0.0816(6)	-0.0727(5)	0.0334
O(2)	0.0413(4)	0.1427(8)	0.0753(4)	0.0373
O(3)	-0.0710(4)	0.0414(7)	-0.2376(4)	0.0342
O(4)	-0.1492(5)	-0.1226(6)	-0.1476(5)	0.0399
N(1)	0	1/2	-0.1429(7)	0.0391
C(1)	0.064(1)	0.548(3)	-0.098(1)	0.1763
C(2)	0.026(2)	0.398(2)	-0.196(2)	0.1764

$$[a] U_{eq}[\text{\AA}^2] = [U_1 U_2 U_3]^{1/3}$$

Die Struktur von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ weist ein dreidimensionales anionisches Zn/P/O/H-Gerüst auf, das ein zweidimensionales Netzwerk von Zwölferring-Kanälen einschließt, welche von Tetramethylammonium(TMA)-Ionen besetzt werden. Das Zinkatom (Lagesymmetrie . 2) bildet Zn-O-P-Bindungen zu vier benachbarten Phosphoratomen mit einem mittleren Zn-O-Abstand von $d_m(\text{Zn-O}) = 1.932(4) \text{ \AA}$ aus (Abb. 1, Tabelle 1,2). Die Phosphoratome sind jeweils an vier Sauerstoffatome gebunden: zwei Bindungen, über O(1) und O(2), werden zu Zinkatomen gebildet und zwei, zu O(3) und O(4), sind terminale P-O-Bindungen: $d_m(\text{P-O}) = 1.533(4) \text{ \AA}$. Die nicht zum Gerüst gehörigen TMA-Ionen (Lagesymmetrie von N: . 2) weisen eine erhebliche Fehlordnung ihrer Kohlenstoffatome auf, obwohl das Stickstoffatom wohlgeordnet ist. Eine TLS-Analyse (TLS = Translation, Libration, Screw-Libration) der thermischen Bewegung^[4] zeigt an, daß die Verschiebungen der Kohlenstoffatome der TMA-Ionen ausschließlich librativer Natur sind; es ergaben sich korrigierte N-C-Abstände von $\approx 1.5 \text{ \AA}$.

ZnO_4 - und $(H_2)PO_4$ -Einheiten in $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ sind so miteinander verknüpft, daß sich Zink- und Phosphorzentrierte Tetraeder immer abwechseln. Trotz der Zusammensetzung des Gerüsts von Zn:P = 1:2 treten keine Zn-O-Zn- oder P-O-P-Bindungen auf. Die kleinste Schleife („loop configuration“), die von den miteinander verbundenen tetraedri-

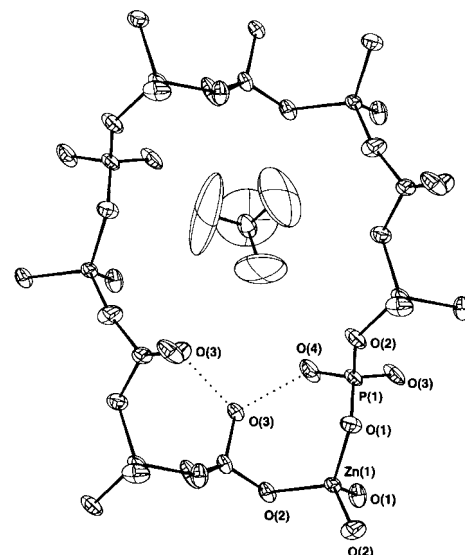


Abb. 1. Struktur von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ im Kristall: Zwölferring-Baueinheit mit dem Bezeichnungsschema für die Atome (50% thermische Ellipsoide). Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Gerüsts sind mit punktierten Linien angedeutet.

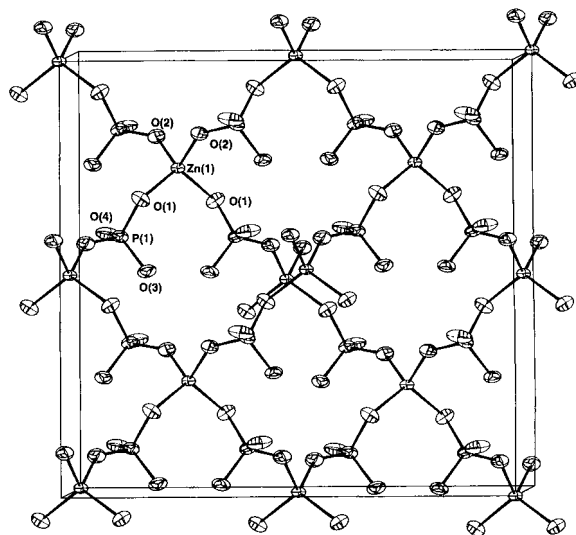


Abb. 2. Struktur von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ im Kristall: Blick in etwa entlang der [010]-Richtung des Zinkphosphat-Gerüsts, der die Zwölferring-Topologie zeigt. Die TMA-Ionen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

schen Einheiten gebildet wird, ist ein Zwölferring, d. h. 12 tetraedrische Zentren, insgesamt 24 Atome (6 Zn, 6 P, und 12 O; Abb. 1 und 2). Jeder Zwölferring enthält ein TMA-Gastion. Zwischen dem TMA-Ion und dem Gerüst treten keine Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen auf, da die positive Ladung des Stickstoffatoms von seinen vier Methylsubstituenten abgeschirmt wird. Der Zwölferring des Gerüsts verzweigt sich an einem Ende, so daß sich ein birnenförmiger Hohlraum ergibt (Abb. 1). Seine maximalen Abmessungen, gemessen von O-Atom zu O-Atom, betragen etwa $7.1 \times 8.8 \text{ \AA}$. Zum Ladungsausgleich müssen drei an das Gerüst gebundene Protonen vorhanden sein. Diese konnten in der Kristallstrukturanalyse nicht bestimmt werden. Sie dürften statistisch mit einer Besetzung von 75% über die beiden terminalen P-O-Sauerstoffatome O(3) und O(4) verteilt sein: Ein solches Arrangement ließe sich auch durch die „geordnete“ Formel $N(CH_3)_4 \cdot Zn(HPO_4)(H_2PO_4)$ ausdrücken. Im birnenförmigen Zwölferring sind zwei Wasser-

[*] Dr. W. T. A. Harrison, L. Hannooman
Department of Chemistry, University of Western Australia
Nedlands, WA 6907 (Australia)
Telefax: Int + 9/380-1005
E-mail: wtah@chem.uwa.edu.au

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council (Antrag 04/15/412/180) unterstützt.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$.

Zn(1)-O(1) × 2	1.928(6)	Zn(1)-O(2) × 2	1.935(7)
P(1)-O(1)	1.527(7)	P(1)-O(2)	1.487(7)
P(1)-O(3)	1.542(6)	P(1)-O(4)	1.577(6)
N(1)-C(1) × 2	1.31(2)[a]	N(1)-C(2) × 2	1.36(2)[a]
O(1)-Zn(1)-O(1)	111.1(4)	O(1)-Zn(1)-O(2)	106.0(3)
O(1)-Zn(1)-O(2)	113.5(3)	O(2)-Zn(1)-O(2)	106.9(5)
O(1)-P(1)-O(2)	112.8(4)	O(1)-P(1)-O(3)	111.8(4)
O(2)-P(1)-O(3)	110.2(4)	O(1)-P(1)-O(4)	108.8(4)
O(2)-P(1)-O(4)	108.8(4)	O(3)-P(1)-O(4)	104.0(4)
Zn(1)-O(1)-P(1)	131.8(4)	Zn(1)-O(2)-P(1)	139.1(4)

[a] Nicht korrigiert hinsichtlich der Libration, siehe Text.

stoffbrückenbindungen innerhalb des Gerüsts mit kurzen $O \cdots O$ -Kontakten von 2.41 und 2.61 Å möglich. Insgesamt ergibt sich ein zweidimensionales Kanalsystem von verzerrten Zwölferring-Kanälen, die sich in der [101]- bzw. der [10 $\bar{1}$]-Richtung ausdehnen, und von weniger verzerrten Zwölferring-Kanälen, die in der [110]- und der [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung verlaufen (Abb. 3 und 4).

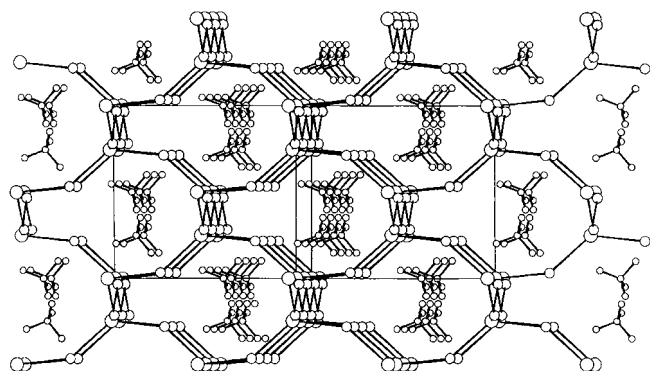


Abb. 3. Struktur von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ im Kristall: Blick in etwa entlang der [101]-Richtung der verzerrten Zwölferringkanäle. Der Übersichtlichkeit halber wird das Zinkophosphat-Gerüst in der „Skelett“-Form dargestellt, die nur die Zn-P-Verbindungen zeigt.

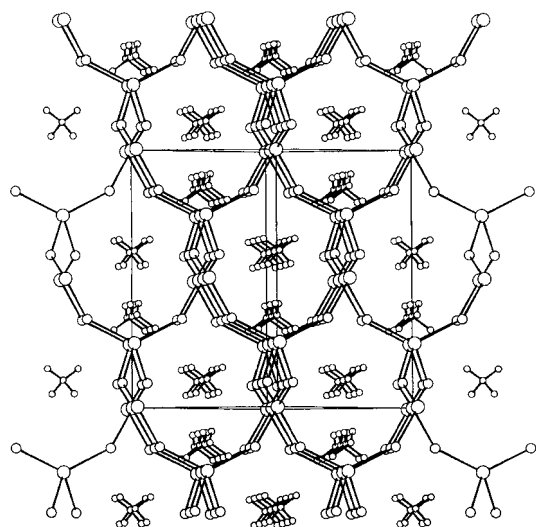


Abb. 4. Struktur von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ im Kristall: Blick in etwa entlang der [110]-Richtung der weniger verzerrten Zwölferring-Kanäle. Der Übersichtlichkeit halber wird das Zinkophosphat-Gerüst in der „Skelett“-Form dargestellt, die nur die Zn-P-Verbindungen zeigt.

Die Tetraedernetzwerkdichte (framework density: FD, die Zahl tetraedrisch koordinierter Atome/1000 Å³)^[5] von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ beträgt 10.1 Atome/1000 Å³. Soweit uns bekannt, ist dies der kleinste FD-Wert, der bisher jemals bei einem Material mit einer offenen Gerüststruktur, die aus tetraedrischen Baueinheiten aufgebaut ist, beobachtet wurde. In unserem Falle ist das Gerüst allerdings „unterbrochen“, d. h. nicht alle tetraedrisch koordinierten Atome bilden vier Bindungen innerhalb des Gerüsts aus. Das unterbrochene Tetraedergerüst des Gallofluorophosphats Cloverit^[6] hat einen FD-Wert von 11.1 Atomen/1000 Å³, einen FD-Wert von nur ≈ 9.3 Atomen/1000 Å³ hat $Cs_3[V_5O_9(PO_4)_2] \cdot xH_2O$. Diese Verbindung enthält quadratisch-pyramidal koordinierte V-Atome und tetraedrisch koordinierte P-Atome und weist eine bemerkenswerte, dreidimensionale diamantartige Anordnung von kugelförmigen Hohlräumen auf, die von Zweiu- und Dreieckerringen begrenzt werden.^[2]

Schon früher wurde über eine Reihe von Zinkophosphaten berichtet, deren Struktur durch organische Kationen beeinflusst wird.^[3, 7] Charakteristisch für diese Verbindungen sind in den meisten Fällen für den Aufbau wichtige Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Gastkation und dem anionischen Zinkophosphat-Gerüst. $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ unterscheidet sich von diesen Materialien durch die Abwesenheit von Gerüst-Templat-Wasserstoffbrückenbindungen, auch wenn innerhalb des Gerüsts vermutlich Wasserstoffbrücken auftreten, wie zuvor angemerkt wurde. Das TMA-Ion hat breite Anwendung als Templat bei der Synthese von Alumosilicaten^[8] und Alumophosphaten^[9] gefunden. Die sich ergebenden Gerüste sind aber von dem der hier beschriebenen Phase recht verschieden.

Experimentelles

Synthese: $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ wurde bei Normalbedingungen durch Reaktion von 85proz. Phosphorsäure (4.8 g), 25proz. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (11.66 g) und 50proz. Rubidiumhydroxid-Lösung (2.46 g) hergestellt. Diese Mischung wurde in einer Plastikflasche geschüttelt, bis sie homogen war. Dann wurde Zinknitrat (5.32 g) hinzugefügt, worauf sich ein weißes Gel bildete. Die Flasche wurde wiederum geschüttelt, und es bildete sich ein weißer Niederschlag. Nachdem das zuerst gebildete weiße Pulver abfiltriert worden war, kristallisierten innerhalb einiger Minuten schön ausgebildete, plättchenförmige Kristalle einer Rubidiumzinkophosphat-Phase. Das Abfiltrieren dieser Kristalle lieferte eine klare Lösung, in der sich nach zweitägigem Stehen eine Mischung zahlreicher stäbchenförmiger Kristalle und einiger weniger großer, durchsichtiger Aggregate von $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ gebildet hatte. Ein für die Strukturbestimmung mit Röntgenmethoden geeigneter $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ -Kristall wurde aus einem solchen größeren Aggregat herausgeschnitten. Es ist uns bisher nicht gelungen, $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ -Einkristalle guter Qualität über eine direktere Syntheseroute zu erhalten.

Kristallstrukturanalyse: Ein schwach beugender $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$ -Kristall (Abmessungen $\approx 0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm) wurde für die Datensammlung auf einem Siemens-P4-Diffraktometer ausgewählt (Graphit-monochromatisierte MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 298$ K). Zellparameter aus 36 zentrierten Reflexen ($11^\circ < 2\theta < 30^\circ$); 1322 gemessene Reflexe ($2^\circ < 2\theta < 60^\circ$, $-1 \leq h \leq 22$, $-1 \leq k \leq 13$, $-1 \leq l \leq 21$), von denen nach der Datenreduktion (Lorentz- und Polarisationskorrekturen; Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans; min./max. äquivalente Transmissionsfaktoren: 0.465, 0.555) und dem Mitteln ($R_{int} = 0.030$) 812 als beobachtet eingestuft wurden [$I > 3\sigma(I)$]. Die Raumgruppe wurde zweifelsfrei durch systematische Auslöschungen bestimmt. Strukturlösung über direkte Methoden mit SHELXS86^[10], Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix unter Nutzung von CRYSTALS^[11], Graphiken: CAMERON^[12]. Anisotrope thermische Faktoren für alle Atome und eine Korrektur der sekundären Extinktion vom Larson-Typ wurden mitverfeinert. Protonenlagen konnten aus den abschließenden Differenzkarten nicht ermittelt werden (min./max. Restelektronendichte: $\Delta\rho = -1.1, +0.9$ e Å⁻³); $R(F) = 0.043$, $R_w(F) = 0.049$ [$w_i = 1/\sigma_i^2(F)$]. Kristalldaten: $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$, $M_r = 332.49$, orthorhombisch, Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43), $a = 15.972(3)$, $b = 9.863(2)$, $c = 15.156(3)$ Å, $V = 2388(1)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.85$ g cm⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406078 angefordert werden.

Eingegangen am 4. September 1996 [Z 9526]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Mikroporosität · Molekularsiebe · Zeolith-Analoga

- [1] T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 416; J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 639; A. M. Chippindale, R. I. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2453; W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 691; S. Natarajan, J.-C. P. Gabriel, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **1996**, 1415.
- [2] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweizer, J. Zubietta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 43, zit. Lit.
- [3] M. Wallau, J. Patarin, I. Widmer, P. Caullet, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1994**, *14*, 402.
- [4] V. Shoemaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *234*, 63.
- [5] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146.
- [6] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature*, **1991**, *352*, 320.
- [7] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, T. E. Martin, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 175; W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, M. M. Eddy, T. E. Martin, G. D. Stucky, *ibid.* **1992**, *2*, 1127; T. Song, M. B. Hursthouse, J. Chen, J. Xu, K. M. A. Malik, R. H. Jones, R. Xu, J. M. Thomas, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 679; X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 243.
- [8] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1853.
- [9] P. R. Rudolph, C. Saldarriaga-Molina, A. Clearfield, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6122.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS86 User Guide, Universität Göttingen.
- [11] D. J. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, CRYSTALS User Guide, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford.
- [12] L. J. Pearce, C. K. Prout, D. J. Watkin, CAMERON User Guide, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford.

Metallinduzierte Selbstorganisation von Cavitanden zu Käfigmolekülen**

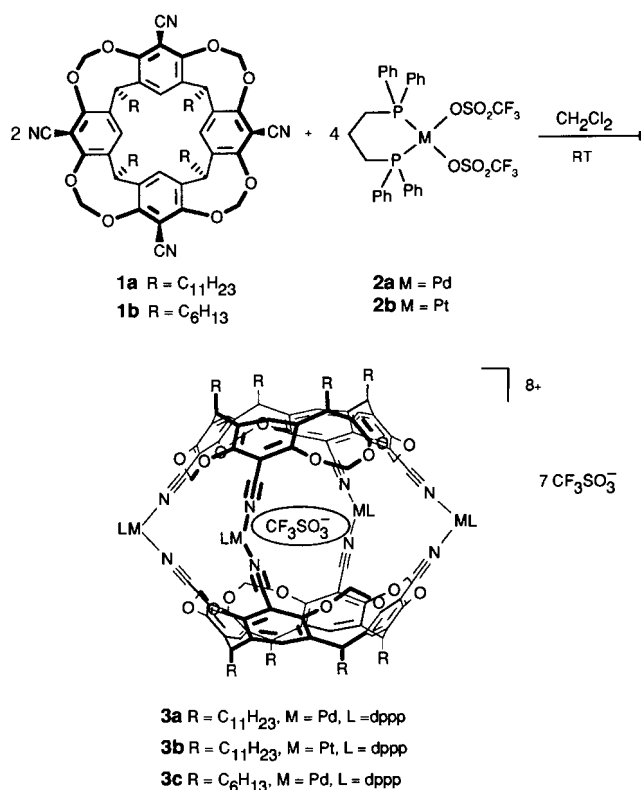
Paola Jacopozi und Enrico Dalcanele*

In memoriam Gerhard Mann

Die polymakrocyclischen Käfigmoleküle bilden eine äußerst interessante Klasse organischer Moleküle mit außergewöhnlichen Wirt-Gast-Eigenschaften.^[1] So kann der begrenzte Raum innerhalb von Carceranden und Hemicarceranden als neuartige Stoffphase betrachtet werden, in der sich Reaktivität,^[2] Stereoisomerie^[3] oder photochemische und -physikalische Eigenschaften^[4] der Gastmoleküle von denen in der kondensierten Phase unterscheiden.

Bislang wurden Käfigmoleküle in erster Linie durch Knüpfung kovalenter Bindungen aufgebaut;^[5] die Selbstorganisation über nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken ist eine gangbare Alternative.^[6] Die metallinduzierte Selbstorganisation, die für die Herstellung von Helicaten, Netzen, Kästen und anderen anorganischen Multikomponenten-Strukturen weithin genutzt wird,^[7] ist für die Bildung molekularer Käfige selten eingesetzt worden. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist der dreikernige Pd^{II}-Käfig von Fujita et al., dessen kationischer Komplex nur in Gegenwart eines spezifischen Gastmoleküls in hoher Ausbeute aggregiert.^[8] Wir berichten hier über die quantitative Selbstorganisation von stabilen, großen Organopalladium- und Organoplatin-Käfigmolekülen

mit der Struktur **3**, die aus zwei Tetracyanocavitanden aufgebaut sind, welche über vier quadratisch planare Pd^{II}- oder Pt^{II}-Komplexe verknüpft sind. Für diese äußerst effiziente Selbstorganisation ist die Präorganisation des Cavitanden von essentieller Bedeutung. Wir synthetisierten daher einen rigiden, methylenverbrückten Cavitanden mit passenden Donoratomen in der erforderlichen räumlichen Anordnung. Die Käfigverbindungen **3a–c** wurden durch einfaches Mischen von **1a,b** mit **2a,b** im korrekten 1:2-Verhältnis bei Raumtemperatur in Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, CHCl₃ oder Aceton (in denen die Käfige stabil sind) erhalten (Schema 1).



Schema 1. Selbstorganisation von Pd- und Pt-Käfigmolekülen. L = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp).

In allen Fällen wurden die Käfigverbindungen unmittelbar und als einzige nachweisbare Produkte gebildet, Oligomere traten nicht auf; bei einem 1:1-Verhältnis von **1** und **2** wurde ein Gemisch aus der Käfigverbindung und dem freien Cavitanden **1** erhalten (Abb. 1). Auch wenn die Metallkomplex-Vorläuferverbindung im Überschuß eingesetzt wurde, lag nach der Selbstorganisation lediglich die erwartete Käfigverbindung sowie nicht-umgesetztes **2** vor. Darüber hinaus wurde der Selbstorganisationsprozeß auch FT-IR-spektroskopisch verfolgt: Die Bande der Nitrilstreckschwingung tritt bei höheren Wellenzahlen auf als die des freien Cavitanden.

Die Käfigverbindungen wurden ¹H-, ¹³C-, ³¹P-, ¹⁹F-NMR-, FT-IR-spektroskopisch, ESI-massenspektrometrisch sowie durch Dampfphasenosmometrie (VPO, vapor phase osmometry) charakterisiert. Die hohe Symmetrie der Moleküle (D_{4h}) wird besonders durch die sehr einfachen ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren deutlich. In den ESI-Massenspektren der drei Käfigverbindungen treten intensive [M – 2CF₃SO₃]²⁺-Peaks auf sowie [M – 3CF₃SO₃]³⁺-Peaks; hingegen konnten die Molekülpeaks nicht ermittelt werden, da die relativen Molekülmassen außerhalb des Meßbereichs des Massenspektrometers lagen.

[*] Dr. E. Dalcanele, Dr. P. Jacopozi
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale
Università di Parma, I-43100 Parma (Italien)
Telefax: Int. + 521/905472

[**] Wir danken Dr. F. Corana (Bracco S. P. A.) für die massenspektrometrischen Analysen und dem Centro Interfacoltà di Misure der Universität Parma für die Nutzung der instrumentellen Ausstattung. Diese Arbeit wurde durch MURST gefördert.