

Synthese und Struktur von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$, einem großporigen, aus Zwölferringen aufgebaute Zinkophosphat mit einer bemerkenswert kleinen Tetraedernetzwerk dichte **

William T. A. Harrison* und Lakshitha Hannoaman

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 $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$, einem neuartigen großporigen Zinkophosphat mit einer bisher noch nicht beobachteten, auf Zwölferringen basierende Topologie. Ein Zugang zu kleinen Kristallen von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ und physikalische Daten dieser Verbindung wurden bereits beschrieben.^[3]

Tabelle 1. Positionelle und thermische Parameter der Atomlagen von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	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] $U_{\text{eq}}[\text{\AA}^2] = [U_1 U_2 U_3]^{1/3}$

Die Struktur von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ weist ein dreidimensionales anionisches $\text{Zn}/\text{P}/\text{O}/\text{H}$ -Gerüst auf, das ein zweidimensionales Netzwerk von Zwölferring-Kanälen einschließt, welche von Tetramethylammonium(TMA)-Ionen besetzt werden. Das Zinkatom (Lagesymmetrie $\text{..}2$) bildet Zn-O-P-Bindungen zu vier benachbarten Phosphoratomen mit einem mittleren Zn-O-Abstand von $d_{\text{m}}(\text{Zn-O}) = 1.932(4)$ Å 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: $d_{\text{m}}(\text{P-O}) = 1.533(4)$ Å. Die nicht zum Gerüst gehörigen TMA-Ionen (Lagesymmetrie von N: $\text{..}2$) 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 librativ Natur sind; es ergaben sich korrigierte N-C-Abstände von ≈ 1.5 Å.

ZnO_4^- und $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ -Einheiten in $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ sind so miteinander verknüpft, daß sich Zink- und Phosphorzentrierte Tetraeder immer abwechseln. Trotz der Zusammensetzung des Gerüstes von $\text{Zn}:\text{P} = 1:2$ treten keine Zn-O-Zn- oder P-O-P-Bindungen auf. Die kleinste Schleife („loop configuration“), die von den miteinander verbundenen tetraedri-

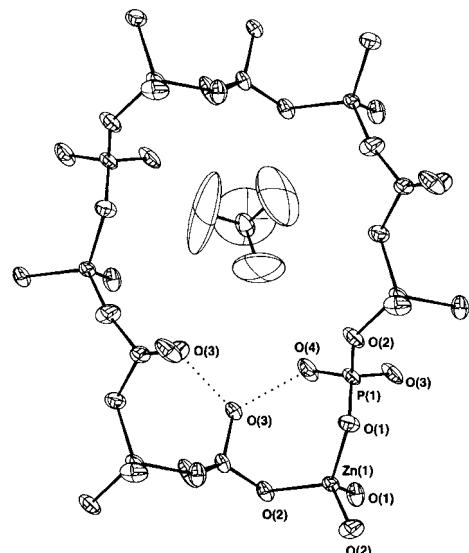


Abb. 1. Struktur von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ im Kristall: Zwölferring-Baueinheit mit dem Bezeichnungsschema für die Atome (50% thermische Ellipsoide). Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Gerüstes sind mit punktierten Linien angedeutet.

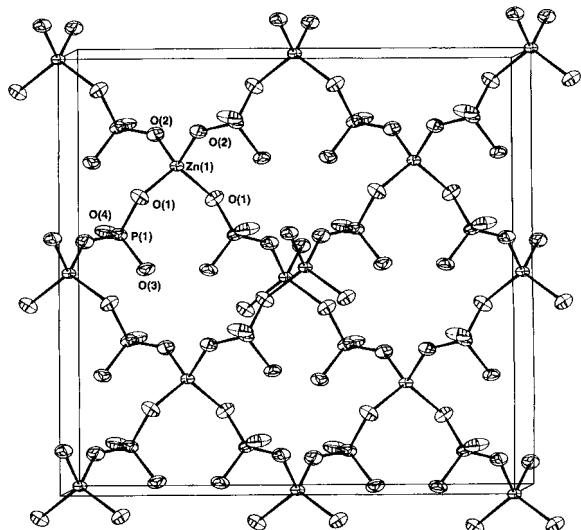


Abb. 2. Struktur von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ im Kristall: Blick in etwa entlang der [010]-Richtung des Zinkophosphat-Gerüsts, der die Zwölferring-Topologie zeigt. Die TMA-Ionen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

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 Gerüstes 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 7.1×8.8 Å. 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 $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ausdrücken. Im birnenförmigen Zwölferring sind zwei Wasser-

[*] Dr. W. T. A. Harrison, L. Hannoaman

Department of Chemistry, University of Western Australia
Nedlands, WA 6907 (Australia)
Telefax: Int +9/380-1005
E-mail: wtah@chem.uwa.edu.au

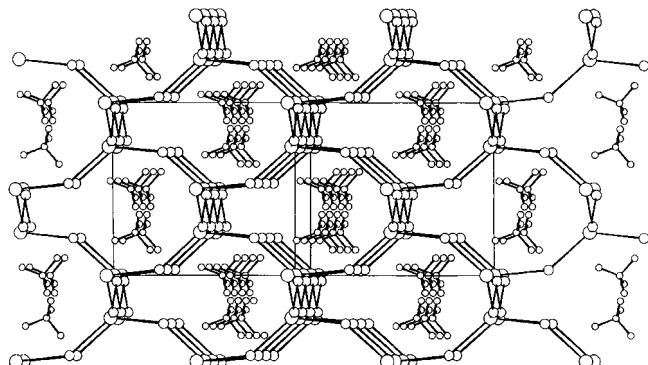
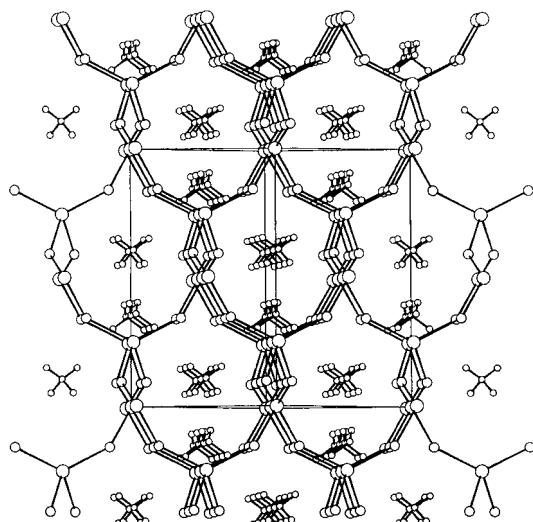
[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council (Antrag 04/15/412/180) unterstützt.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$.

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···O-Kontakten von 2.41 und 2.61 Å möglich. Insgesamt ergibt sich ein zweidimensionales Kanalsystem von verzerrten Zwölfferring-Kanälen, die sich in der [101]- bzw. der [101]-Richtung ausdehnen, und von weniger verzerrten Zwölfferring-Kanälen, die in der [110]- und der [110]-Richtung verlaufen (Abb. 3 und 4).

Abb. 3. Struktur von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ im Kristall: Blick in etwa entlang der [101]-Richtung der verzerrten Zwölfferringkanäle. Der Übersichtlichkeit halber wird das Zinkophosphat-Gerüst in der „Skelett“-Form dargestellt, die nur die Zn-P-Verbindungen zeigt.Abb. 4. Struktur von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ im Kristall: Blick in etwa entlang der [110]-Richtung der weniger verzerrten Zwölfferring-Kanäle. Der Übersichtlichkeit halber wird das Zinkophosphat-Gerüst in der „Skelett“-Form dargestellt, die nur die Zn-P-Verbindungen zeigt.

Die Tetraedernetzwerktdichte (framework density: FD, die Zahl tetraedrisch koordinierter Atome/1000 Å³)^[5] von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ 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 \approx 9.3 Atomen/1000 Å³ hat $\text{Cs}_3[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 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 Zweiunddreißigerringen 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. $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ unterscheidet sich von diesen Materialien durch die Abwesenheit von Gerüst-Templat-Wasserstoffbrückenbindungen, auch wenn innerhalb des Gerüsts vermutlich Wasserstoffbrücken auftreten, wie zuvor angedeutet 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: $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ 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 größer, durchsichtiger Aggregate von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ gebildet hatte. Ein für die Strukturbestimmung mit Röntgenmethoden geeigneter $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ -Kristall wurde aus einem solchen größeren Aggregat herausgeschnitten. Es ist uns bisher nicht gelungen, $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ -Einkristalle guter Qualität über eine direktere Syntheseroute zu erhalten.

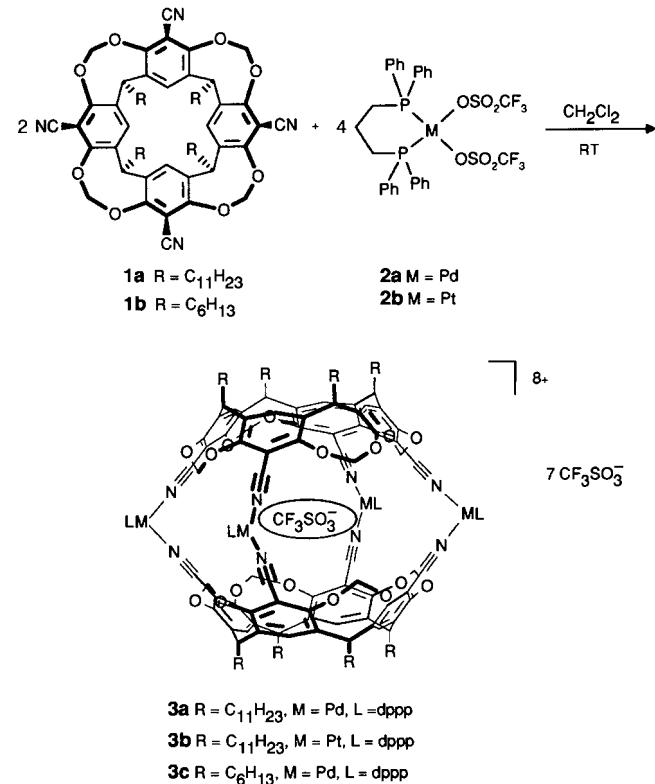
Kristallstrukturanalyse: Ein schwach beugender $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$ -Kristall (Abmessungen $\approx 0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm) wurde für die Datensammlung auf einem Siemens-P4-Diffraktometer ausgewählt (Graphit-monochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ 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 ($R_{\text{int}} = 0.030$) 812 als beobachtet eingestuft wurden [$I > 3\sigma(I)$]. Die Raumgruppe wurde zweifelsfrei durch systematische Auslösungen 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 miterverfeinert. Protonenlagen konnten aus den abschließenden Differenzkarten nicht ermittelt werden (min./max. Restelektronendichte: $\Delta\rho = -1.1, +0.9 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$); $R(F) = 0.043$, $R_{\text{s}}(F) = 0.049$ [$w_i = 1/\sigma_i^2(F)$]. Kristalldaten: $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$, $M_r = 332.49$, orthorhombisch, Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43), $a = 15.972(3)$, $b = 9.863(2)$, $c = 15.156(3)$ Å, $V = 2388(1)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.85 \text{ gcm}^{-3}$. 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. Cailliet, 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.

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 rigid, 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 CH_2Cl_2 , CHCl_3 oder Aceton (in denen die Käfige stabil sind) erhalten (Schema 1).



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

Metallinduzierte Selbstorganisation von Cavitanden zu Käfigmolekülen**

Paola Jacopozzi und Enrico Dalcanale*

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 molekulärer 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

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 -, ^{13}C -, ^{31}P -, ^{19}F -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 ^{31}P -NMR-Spektren deutlich. In den ESI-Massenpektren der drei Käfigverbindungen treten intensive $[M - 2\text{CF}_3\text{SO}_3]^{2+}$ -Peaks auf sowie $[M - 3\text{CF}_3\text{SO}_3]^{3+}$ -Peaks; hingegen konnten die Molekülpeaks nicht ermittelt werden, da die relativen Molekülmassen außerhalb des Meßbereichs des Massenspektrometers lagen.

[*] Dr. E. Dalcanale, Dr. P. Jacopozzi

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.