

clophane in den Positionen oben links und unten rechts in Abbildung 1 und 2 auf. Die entsprechenden Abstände zwischen den Ringmittelpunkten betragen 4.94 und 5.02 Å. Das kapsel-förmige Molekül hat Ausmaße von etwa $1.5 \times 2.0 \times 4.0$ nm. Die einzige intermolekulare Wechselwirkung ist eine versetzte π - π -Stapelung der peripheren *p*-Xylreste der Cyclophanringe in den Positionen oben links und unten rechts benachbarter Moleküle, die durch Gittertranslation ineinander überführbar sind.

Die Struktur des verzweigten [7]Catenans 7 demonstriert ein-drucksvoll die Effektivität und Effizienz der templatgesteuerten Synthese,^[10] durch die Verbindungen aus ineinander greifenden Molekülen^[5, 11] als Produkte kinetisch kontrollierter^[2] Selbstorganisation^[11] erhalten werden können.

Experimentelles

7 · 20PF₆: 1,4-Bis(brommethyl)benzol 1 (43 mg, 0.165 mmol), 2 · 2PF₆ (106 mg, 0.150 mmol) und 3 · 4PF₆ (60 mg, 0.019 mmol) wurden in DMF (12 mL) bei 12 kbar in einem Druckreaktor 2 d bei 20 °C umgesetzt. Zusätzliches 1 (43 mg, 0.165 mmol) und 2 · 2PF₆ (106 mg, 0.150 mmol) wurden der Lösung hinzugefügt und der Reaktor erneut unter Druck gesetzt (12 kbar, 4 d). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie aufgearbeitet (SiO₂, Gradientenelution MeOH/2M NH₄Cl(aq)/MeNO₂/DMF von 4/2/2 bis 4/6/2/5). Nach Gegenionenaustausch (NH₄PF₆/H₂O) wurde außer 5 · 12PF₆ (30 mg, 30%), 5' · 12PF₆ (Spuren) und 6 · 16PF₆ (34 mg, 28%) das [7]Catenan 7 · 20PF₆ (37 mg, 26%) als violetter Festkörper erhalten. Schmp. > 300 °C; LSI-MS: *m/z*: 7275, 7130, 6985, 6840, 6694, 6549 ([M - 2PF₆]⁺); [M - 3PF₆]⁺, [M - 4PF₆]⁺, [M - 5PF₆]⁺, [M - 6PF₆]⁺, [M - 7PF₆]⁺; ¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 12 °C): δ = 2.28 (d, *J* = 7.5 Hz, 8 H), 3.40–4.06 (m, 68 H), 4.10–4.19 (m, 16 H), 4.20–4.29 (m, 16 H), 5.33–5.41 (m, 8 H), 5.43 (s, 8 H), 5.52–5.66 (m, 32 H), 5.88 (t, *J* = 7.5 Hz, 8 H), 6.17 (d, *J* = 7.5 Hz, 8 H), 6.89 (d, *J* = 6.5 Hz, 8 H), 7.08 (d, *J* = 6.5 Hz, 16 H), 7.26 (d, *J* = 6.5 Hz, 16 H), 7.74 (d, *J* = 6.0 Hz, 8 H), 7.85 (s, 16 H), 7.98 (s, 16 H), 8.03 (d, *J*_{AB} = 8.0 Hz, 8 H), 8.53 (d, *J* = 6.5 Hz, 16 H), 8.60 (d, *J* = 6.5 Hz, 8 H), 8.87 (d, *J* = 6.5 Hz, 16 H).

Eingegangen am 7. April 1997 [Z 10319]

Stichworte: Catenane · Donor-Acceptor-Systeme · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Templantsynthesen

|*F_o*| > 4σ|*F_c*|. Lorentz-, Polarisations-, keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde unter Schwierigkeiten mit Direkten Methoden (SHELXTL 5.03, XS-Modul) gelöst. Im ersten Strukturmodell wurden die Solvensmoleküle und Anionen aus Elektronendichtemaxima mit dem Programm XtalView 3.1 lokalisert. Die Ringsysteme und Polyetherbrücken wurden geometrischen Restraints unterworfen und die Struktur mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen *F²* verfeinert (beobachtete Reflexe). Alle voll besetzten Anionenlagen, Solvensmoleküle und Polyethereinheiten wurden anisotrop, die restliche Struktur isotrop verfeinert. H-Atome der makrocyclischen Polyether und der tetrakationischen Cyclophane wurden auf idealisierten Lagen mit *U(H)* = 1.2 *U_{eq}(C)* fixiert und mit einem Reitermodell einbezogen, H-Atome der Solvensmoleküle wurden nicht lokalisiert. *R*₁ = 0.1968, *wR*₂ = 0.4498 für 3748 verfeinerte Parameter. Der hohe *R*₁-Wert ist auf die ausgeprägte Solvataion, die große Zahl sehr schwacher Reflexe sowie schwerwiegende und ungelöste Widersprüche der Daten bei hohen 2θ-Werten (auffällig asymmetrische Intensitätsverteilungen und negative *U*-Werte aus Wilson-Plots) zurückzuführen, so daß eine Gewichtung der Daten noch vor der Strukturlösung erforderlich war und Reflexe im Bereich 40° < θ < 52° bei den Verfeinerungen ausgeschlossen werden mußten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100468“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033, E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [9] Wegen der eingeschränkten Genauigkeit des Datensatzes und der Fehlordnung innerhalb einiger Polyethereinheiten haben wir die möglichen intermolekularen H-Brücken (CH · · · O) nicht im Detail analysiert, obwohl sie zweifellos die Molekülgemetrie stabilisieren.
- [10] a) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 26, 469–475; b) R. Hoss, F. Vöggle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 375–384; c) D. H. Busch, A. L. Vance, A. G. Kolchinski in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davis, D. D. MacNicol, F. Vöggle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 1–42.
- [11] Die durch Cu¹-Ionen templatgesteuerte Selbstorganisation von [3]Catenanen führte in einer Eintopfreaktion zur Synthese von Catenanen mit bis zu sieben verketteten Ringen, bei denen bis zu sechs kleinere Makrocyclen um einen sehr großen gefädelt sind: a) F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, C. Hemmert, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4023–4025; b) F. Bitsch, G. Hegy, C. O. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J.-P. Sauvage, A. van Dorsselaer, *New J. Chem.* **1994**, 18, 801–807.

„Halogenzeotype“: eine neue Generation von Zeolith-artigen Materialien**

James D. Martin* und Kevin B. Greenwood

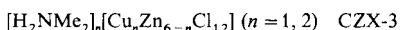
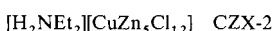
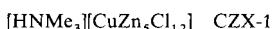
Festkörperchemiker folgen der Natur, indem sie aus gewöhnlichen Silicat-, Aluminat- und Phosphatbaueinheiten zeolithische Materialien mit kunstvollen mikroporösen Gerüsten herstellen.^[1] Diese mikroporösen Materialien werden als Molekularsiebe und Katalysatoren bei der Herstellung so unterschiedlicher Produkte wie Petrochemikalien, Körperpflegemittel und Stoffen zur Dekontamination verwendet. Trotz der vielen Verbindungen, in denen Kationen des Gerüsts durch andere Elemente substituiert wurden, um die Eigenschaften solcher Materialien genau einzustellen, gibt es kaum Zeolith-artige Verbindungen, die andere Gerüstanionen als Oxidionen enthalten.^[2] Die Widerstandsfähigkeit der Metallocide verleiht den mikroporösen Gerüststrukturen bemerkenswerte Stabilität, was

[*] Prof. J. D. Martin, Dr. K. B. Greenwood
Department of Chemistry
North Carolina State University
Raleigh, NC 27695 (USA)
Telefax: Int. + 919/515-5079
E-mail: jdmartin@ncsu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-9501370 und CHE-9509532) und von der North Carolina State University (Department of Chemistry) gefördert.

allerdings zu Lasten der Reaktivität und der Verformbarkeit geht. Aus diesem Grund besteht beträchtliches Interesse an mikroporösen Feststoffen, in deren Mikroporen zur Erhöhung der Reaktivität geeignete Spezies eingelagert sind^[1] sowie an mikroporösen Feststoffen aus organischen^[4] und gemischt anorganischen/organischen^[5] Baueinheiten, mit denen sich Gerüststrukturen maßschneidern lassen.

Wir berichten hier über die Entwicklung einer neuen Generation von Zeolith-artigen Materialien, die aus den reaktiven Metallhalogenid-Baueinheiten CuCl und ZnCl₂ bestehen. Diese „Halogenzeotype“ sind neuartige, nichttoxische Analoga der mikroporösen Alumosilicate und könnten die Grundlage für neue Entwicklungen in der Wirt-Gast-Chemie sein, bei denen chemisch reaktive Gerüstbaueinheiten für das Kristall-Engineering genutzt werden. Die Halogenzeotype haben die allgemeine Formel T_nX_{2n} (X = Halogen) und sind durch Verknüpfung tetraedrisch umgebener Kationen über zweifach koordinierte Halogenidionen aufgebaut. Ein zweiwertiges Metallhalogenid wie ZnCl₂, in dem das Metallion tetraedrisch koordiniert ist, könnte für diese Gruppe von Gerüstmaterialien als Silicatanalogon fungieren. Die resultierenden Verbindungen [A_n][Cu_nZn_{m-n}X_{2m}] (A = kationisches Templat), die Analoga von Alumosilicaten [A_n][Al_nSi_{m-n}O_{2m}] (A = kationisches Templat) sind, könnten daher durch Ersatz von bestimmten Zn^{II}-Ionen durch Cu^I-Ionen erhalten werden, wobei man Zwischen-gitterkationen A⁺ zum Ladungsausgleich für jedes eingebaute Cu^I-Ion benötigt. Obwohl es im CuCl/ZnCl₂-Phasendiagramm keinen Beleg für die Existenz binärer Cu/Zn-Halogenide gibt,^[6] konnte eine neuartige Gruppe von Gerüstmaterialien im ternären System Alkylammonium/Kupferhalogenid/Zinkhalogenid erhalten werden. Die Verbindungen CZX-1 bis CZX-3 sind die ersten Beispiele für Halogenzeotype (CZX = Copper Zinc Halide).



Einkristalle von CZX-1 und CZX-2 wurden aus überhitzen Benzollösungen (160 °C, Eigendruck) erhalten, in denen ZnCl₂, CuCl und HNMe₃Cl oder H₂NEt₂Cl im Verhältnis 5:1:1 enthalten waren (bei CZX-3 betrug das Verhältnis 2:1:1, das verwendete Templat war H₂NMe₂Cl). Die erhaltenen Materialien sind farblos, diamagnetisch und weisen Schmelzpunkte zwischen 160 und 180 °C auf. Die Strukturen der Gerüste werden von den Größen und Formen der als Template wirkenden Ammoniumionen vorgegeben. Das Gerüst von CZX-1, das mit dem symmetrischsten der drei Template, dem HNMe₃⁺-Ion, erhalten wurde, hat Sodalithstruktur.^[1, 7-11] Die weniger symmetrischen Dialkylammoniumionen H₂NEt₂⁺ und H₂NMe₂⁺ führen zu den isostrukturellen Verbindungen CZX-2 bzw. CZX-3, deren Gerüste neuartige dreidimensionale Kanalstrukturen aufweisen.

CZX-1 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $I\bar{4}3m$ mit $a = 10.5887(3)$ Å. Die Verfeinerung der an einem Einkristall erhaltenen Röntgenbeugungsdaten führte auf die Sodalithstruktur (Abb. 1), in der gekappte oktaedrische Metallhalogenidkäfige in einer kubisch-innenzentrierten Packung angeordnet sind.^[12] Das Trimethylammoniumion ist zu klein, um dem Raum innerhalb des Metallhalogenidkäfigs vollständig ausfüllen zu können (der Abstand zwischen dem Zentrum des Käfigs und Cl beträgt 4.41 Å, so daß es über die vier Orientierungen, bei denen Wasserstoffbrücken der N-H-Gruppe zu den drei Chlorzentren der sechseckigen Flächen möglich sind ($d_{\text{N-Cl}} = 3.49$ Å), fehlgeordnet ist. CZX-1 weist mit 110.04(3)[°] den klein-

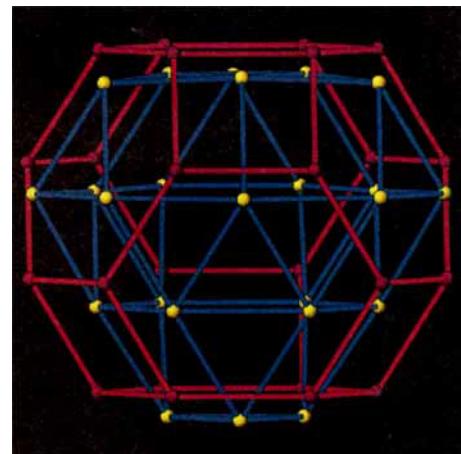


Abb. 1. Ansicht der Struktur des Sodalithkäfigs von CZX-1 senkrecht zur 111-Achse. T-T-Kontakte sind rot, X-X-Kontakte blau dargestellt.

sten T-X-T-Winkel aller bekannten Sodalithstrukturen^[7-11] auf, was zu einer beispiellosen Kontraktion des Käfigs führt. Bei den oxidischen Sodalithen liegen die T-O-T-Winkel zwischen 124 und 160° (der bevorzugte Wert liegt um 145°), und im einzigen bekannten nichttoxischen Sodalithen, [P₁₂N₂₄]¹²⁻, beträgt der P-N-P-Winkel 125.8(4)[°].^[13]

Die Frage nach der maximal möglichen Kontraktion des Sodalithkäfigs ist unseres Wissens noch nicht gestellt worden, obwohl die Flexibilität des Sodalithgerüsts anhand der Substitution der tetraedrisch umgebenen Atome (T-Atome) oder der thermischen Ausdehnung gut dokumentiert worden ist. Die Einschränkungen, denen die Winkel des Sodalithgerüsts unterliegen, sind von Depmeier^[10] und Taylor^[11] beschrieben worden, die gezeigt haben, daß die Flexibilität des Sodalithkäfigs eine Funktion der Bindungslänge l zwischen T-Atom und Anion, dem Winkel α (X-T-X), dem Winkel γ (T-X-T) und dem Winkel φ (der Winkel, um den die Tetraeder kooperativ um die 4-Achse verdreht sind) ist. So beträgt bei gegebenem Tetraederwinkel α von 109.5° der Maximalwert für den Winkel γ 160.5°. Diese maximale Ausdehnung des Käfigs wird bei einem Winkel φ von 0° erreicht. Strukturen, in denen die Winkel diesem Grenzwert nahekommen, treten in mehreren oxidischen Sodalithen auf.^[7-11] Nimmt der Winkel φ den Wert 45° an, so betragen die Winkel α und γ beide 109.5°. Bei diesen Grenzwerten der Kontraktion bilden die Anionen ein kubisch dichtestes Teilgitter der Schichtfolge ABCA, in dem 4/16 der Anionenpositionen nicht besetzt sind. Diese Leerstellen machen den Hohlraum des Wirtes aus, in dem sich das Templatkation befindet. Der Sodalithkäfig von CZX-1 nimmt genau diese dichtest gepackte Struktur ein, und die Winkel γ und α betragen 110.04(3)[°] bzw. 112.82(3)[°], wobei der Winkel φ einen Wert von 43.38° einnimmt. (Der am stärksten kontrahierte Sodalith ist Zn₃As₃O₁₂ mit $\gamma = 123.8$ °).^[7]

Die Grenzen der Kontraktion eines Sodalithkäfigs werden von den T-T-Abständen u und den X-X-Abständen m bestimmt, die sich als Funktionen von l , α und entweder γ oder φ ausdrücken lassen.^[14] Es folgt daher, daß m und u über geometrische Beschränkungen des Sodalithkäfigs gemäß Gleichung (a) miteinander in Beziehung stehen.

$$m = 2u - 2\sqrt{2l \cos \alpha / 2} \quad (a)$$

Eine Folge der dichtesten Packung ist, daß diese X-X- und T-T-Abstände m bzw. u gleich sein müssen. Deshalb kann eine dichtest gepackte Sodalithstruktur nur erhalten werden, wenn

der Ausdruck $\sqrt{2}l \cos\alpha/2$ [Gl. (a)] größer ist als der Radius von X- und T-Atomen, da der Minimalwert für m oder u der zweifache Wert des Radius von W- bzw. T-Atomen ist. Der Radius von Silicium (1.55 Å) übertrifft diese Grenze. Die kurzen (Si,Al)-O-Abstände l , die zwischen 1.58 und 1.78 Å liegen, führen zu Radii, die kleiner als 1.29 bzw. 1.45 Å groß sind, so daß die oxidischen Sodalithe nur Strukturen bilden, in denen die T-O-T-Winkel (der Winkel γ) auf ca. 120° beschränkt sind. Im Gegensatz dazu führt die längere (Zn,Cu)-Cl-Bindungslänge von 2.285(1) Å zu einer Radiusgrenze von 1.87 Å für einen „dichtest gepackten“ Sodalith mit einem Winkel α von ca. 109.5°. Chloridionen fügen sich gut innerhalb dieser Radiusgrenze ein, und die van-der-Waals-Radii von Kupfer und Zink liegen mit 1.40 Å ausreichend weit unterhalb der Radiusbeschränkung. Während bei oxidischen Sodalithen noch stärkere Kontraktionen durch die Abstoßungen der T-Atome verhindert werden, weist der neuartige Metallhalogenid-Sodalith CZX-1 die maximal mögliche Gerüstkontraktion auf. Diese wird durch Anion-Anion-Kontakte begrenzt. Eine ähnliche Aussage wurde von O’Keeffe und Hyde über Strukturbeschränkungen bei Christobalit-artigen Strukturen gemacht.^[15]

CZX-2^[16] und CZX-3^[17] kristallisieren in der orthorhombschen Raumgruppe $I2_{1}2_{1}2_{1}$ mit $a = 9.6848(5)$, $b = 9.5473(4)$ und $c = 14.0003(9)$ Å bzw. $a = 9.5677(16)$, $b = 9.4554(12)$ und $c = 13.6435(16)$ Å. Die Verfeinerungen der Einkristall-Röntgenbeugungsdaten zeigten das Vorliegen einer neuartigen, offenen Gerüststruktur (Abb. 2). Die Dialkylammoniumionen, die als Template für die Bildung des offenen Gerüstes dienen, sind über Wasserstoffbrücken an Chloridionen gebunden, die die Innenseite der Kanäle bilden ($d_{N-Cl4} = 3.25$ Å \times 2, $d_{N-Cl6} = 3.21$ Å in CZX-2; $d_{N-Cl5} = 3.64$ Å \times 2, $d_{N-Cl4} = 3.66$ Å \times 2 in CZX-3). Bei CZX-2 lassen sich die Ammoniumionen kristallographisch mit einer Besetzung von 50% verfeinern (das Methylkohlenstoffatom gehört zu zwei Diethylammoniumionen), was mit den durch energiedispersiv Röntgenspektroskopie (EDS) und elementaranalytisch bestimmten Verhältnissen von 1:1:5 für Ammonium:Kupfer:Zink in Einklang ist. Im Gegensatz dazu kann das kleinere Dimethylammoniumion in CZX-3 mit voller

Besetzung verfeinert werden, so daß ein Verhältnis von 1:1:2 für Ammonium:Kupfer:Zink entsteht. Es sind zwei kristallographisch verschiedene Metallpositionen in diesem Gerüst vorhanden, die die Multiplizitäten vier und acht aufweisen. Es war allerdings auf Grundlage der Röntgenbeugungsdaten nicht möglich, bestimmten Positionen Kupfer- oder Zinkionen zuzuordnen.

In Übereinstimmung mit der Analogie zu den Zeolithen sind CZX-2 und CZX-3 aus eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut, die als die primären Baueinheiten angesehen werden können. Die Gerüststruktur kann auch als aus Dreieringen bestehenden sekundären Baueinheiten aufgebaut angesehen werden, die aus Metallzentren bestehen, von denen sich eines auf einer Position des Typs eins und zwei auf Positionen des Typs zwei befinden. Unseres Wissens ist diese Art von Gerüststruktur bei keinem anderen Zeolith-artigen Material bekannt. Die Projektion des Metallgerüsts entlang der a -Achse (Abb. 2a) erinnert an die Projektion der Faujasitstruktur. Die sichtbaren Sechsringe und 1/3 der sichtbaren Viererringe erscheinen nur in der Projektion so, tatsächlich handelt es sich um Atome, die miteinander zu Helices verknüpft sind. Die größten Hohlräume dieses neuartigen Gerüsts sind chirale Kanäle, die entlang der 2_{1} -Achsen parallel zur b -Achse verlaufen (Abb. 2b). Der kleinste Ring, der einen solchen Kanal umfaßt, besteht aus elf Tetraedern (Abb. 3a). Die kürzesten Kanalquerschnitte sind 6.34 Å bei CZX-2 und 6.22 Å bei CZX-3 zwischen Cl(4) und Cl(4'), was einem freien Durchmesser von etwa 2.9 bzw. 2.8 Å entspricht, wenn man den Radius von Cl (1.7 Å) berücksichtigt. Der Cl(6)-Cl(6')-Abstand beträgt 7.87 Å in CZX-2 und 7.51 Å in CZX-3. Vier aus Achterringen bestehende Poren (Abb. 3b) bilden die Eingänge in diesen primären Elferringkanal, und sie selbst bilden kleinere Kanäle entlang der Raumdiagonalen (Abb. 2c). Die kürzesten Kanaldurchmesser dieser Achterringkanäle, die zwischen den Zentren Cl(3) und Cl(3') auftreten, betragen 4.32 Å in CZX-2 und 4.11 Å in CZX-3. Der größte freibleibende Hohlräum in der vollständig besetzten Struktur von CZX-3 befindet sich direkt in der Achterringpore und macht auch den zur c -Achse parallelen Kanal aus, in dem der kürzeste Abstand zwischen dem Hohlräumzentrum und einem Halogenidion 2.69 Å beträgt.

Bei der Untersuchung der Mikroporosität dieser neuartigen Gerüststrukturen haben wir festgestellt, daß die Zugabe von Methanol oder Wasser in Mengen, die nur eine teilweise Solvatation ermöglichen, zur Bildung einer kolloidalen Suspension von CZX-1, CZX-2 und CZX-3 führt. Dies steht in Widerspruch zum Verhalten von $ZnCl_2$, das ein flüssiges Solvat mit Methanol ähnlich den Zinkchlorhydraten bildet. Weder CuCl noch die bekannten $[A]_2ZnCl_4$ -Phasen ($A = HNMe_3^+$, $H_2NEt_2^+$ und H_2NMe_2) absorbieren Methanol unter ähnlichen Bedingungen. Thermogravimetrie(TGA)- und NMR-Untersuchungen zufolge absorbieren diese Halogenzeotype bis zu drei Äquivalenten Methanol, wobei die größte Methanolmenge vom Gerüst mit der kleinsten Templatmenge aufgenommen wird. Weitere 12 bis 15 Äquivalente pro Gerüstformel-

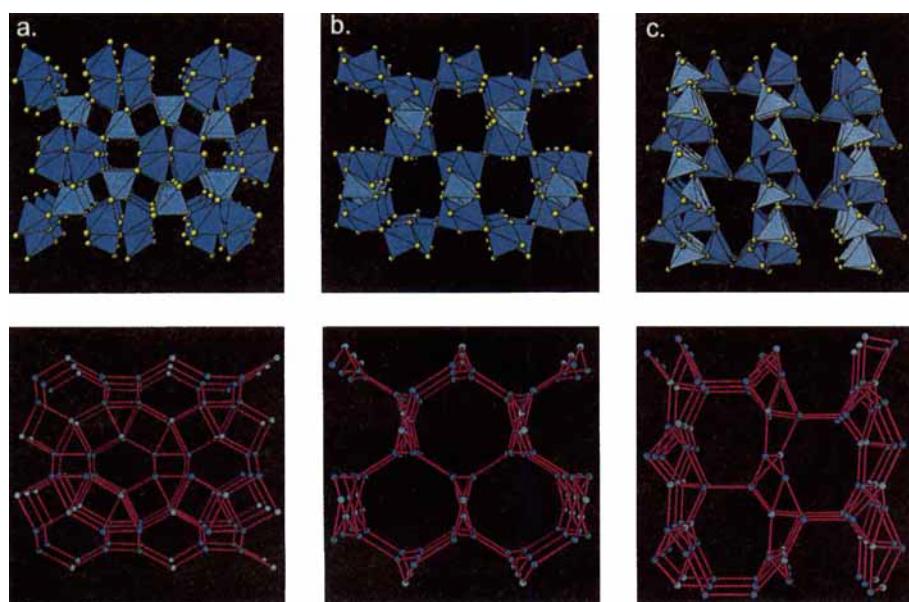


Abb. 2. Polyeder- sowie Kugel-Stab-Darstellungen der offenen Gerüststruktur von CZX-2 und CZX-3 a) entlang der a -Achse, b) entlang der b -Achse (die Elementarzelle ist ebenfalls gezeigt und c) entlang der Raumdiagonalen. Die zwei Arten von Metallpositionen sind königsblau (achtfach vorkommende Lage) und hellblau (vierfach vorkommende Lage) dargestellt.

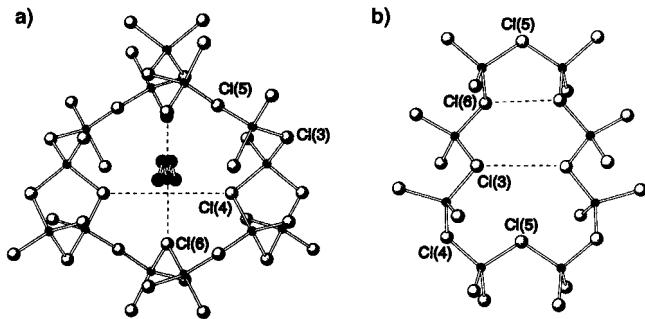


Abb. 3. Kugel-Stab-Darstellung des a) Elferrings, der die entlang der b -Richtung verlaufenden Kanäle umschließt und b) des Achterrings, der die entlang der Raumdiagonalen verlaufenden Kanäle in CZX-2 umschließt. In a) ist auch die Position des Templetions gezeigt.

einheit ($M_6Cl_{12}^{n-}$) werden zur Stabilisierung des Kolloids aufgenommen. Die Menge der ausflockenden Kolloide und die Größe der Teilchen kann durch Einstellen des Gerüst-Solvans-Verhältnisses kontrolliert werden. Gibt man 40 Äquivalente Methanol zu einem Äquivalent des Metallhalogenidgerüstes, so entsteht eine Suspension mit Teilchen, die optischer Mikroskopie zufolge 100 nm groß sind und mehrere Tage suspendiert bleiben. Konzentriert man diese Suspension durch Verdampfen des Lösungsmittels in einem Handschuhkasten unter Stickstoff, erhält man eine homogene Paste mit dem Aussehen und der Konsistenz von Elmer-Klebstoff. Beim zwei- oder dreitägigen Stehenlassen unter Stickstoff entsteht Guinier-Röntgenpulveraufnahmen zufolge mikrokristallines CZX-1, CZX-2 und CZX-3. Obwohl die CZX-Gerüste nicht annähernd so stabil wie Silicatgerüste sind, ist zu dieser bemerkenswerten Kolloidbildung eine gewisse Stabilität des anionischen Gerüsts, das negativ geladene Partikel etwa wie $\{[A]_x[Cu_nZn_{m-n}Cl_{2m}]^{(n-x)-}$ liefert, erforderlich (die Röntgenpulverdiagramme enthielten auch die Reflexe einer kleinen Menge CuCl; freies ZnCl₂ bleibt in der Methanolösung). Da die CZX-Stammverbindung durch Verdampfen des Methanols aus den Kolloidsuspensionen zurückhalten werden kann, sollten die Kolloidpartikel als Intermediate bei der Bildung der Feststoffe fungieren. Dieses neuartige Metallhalogenid, bei dem Kolloidintermediate bei der Bildung von Feststoffen mit offenen Gerüststrukturen auftreten, könnte auch ein nützliches Modell zum Verständnis des Zeolithwachstums bei Sol-Gel-Prozessen mit kolloidalen Suspensionen sein.^[18]

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. CuCl und ZnCl₂ wurden frisch sublimiert; Benzol wurde über Natriumbenzophenon destilliert und über 4 Å-Molekularsieb aufbewahrt. Methanol wurde frisch über Magnesiumumethoxid destilliert. Kristallines CZX-1, CZX-2 und CZX-3 wurde aus überhitzen Lösungen der entsprechenden Alkylammoniumchloride, CuCl, ZnCl₂ und Benzol im Verhältnis 1:1:5:45 erhalten. Bei einer typischen Reaktion wurden 25 mg CuCl, 170 mg ZnCl₂ und 24 mg HNMe₃Cl in ein dickwandiges Silicarohr gefüllt. 1.0 mL Benzol wurden mit Standard-Schlenk-Technik hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde in flüssigem Stickstoff eingefroren und die Ampulle dann am Bunsenbrenner so zugeschmolzen, daß das Füllvolumen 25 % des Gesamtvolumens betrug. Härtere Feststoffproben, von denen sich farblose Einkristalle abspalten ließen, wurden durch Abkühlen der Benzollösungen von 160 auf 60 °C mit einer Geschwindigkeit von 0.01 K min⁻¹ erhalten. Auch aus Schmelzen aus CuCl, ZnCl₂ und HNMe₃ ließen sich diese Materialien erhalten, dann aber in polykristalliner Form.

Elementaranalysen: CZX-1: ber. für C₃H₁₀Cl₁₂CuNZn₅; C 4.1, H 1.2, N 1.6, gef. C 4.3, H 1.3, N 1.6, CZX-2: ber. für C₄H₁₂Cl₁₂CuNZn₅; C 5.4, H 1.4, N 1.6, gef. C 5.3, H 1.5, N 1.4. CZX-3: ber. für C₄H₁₆Cl₁₂Cu₂N₂Zn₄; C 5.3, H 1.8, N 3.1, gef. C 5.3, H 2.0, N 3.0.

Eingegangen am 24. Februar 1997 [Z 10151]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Kupfer · Mikroporosität · Zeolithanaloga · Zink

- [1] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, London, 1992; R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [2] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13; W. Schnick, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84c, 2221.
- [3] a) *Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design* (Hrsg.: N. Herron, D. R. Corbin), Kluwer, Dordrecht, 1995; b) D. E. DeVos, J. L. Meinershagen, T. Bein, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2211.
- [4] Z. Wu, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8730.
- [5] a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703; b) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *ibid.* **1995**, 374, 792; c) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11600; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727.
- [6] A. P. Palkin, G. P. Chepurko, *J. Inorg. Chem.* **1956**, 1, 144.
- [7] 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.
- [8] M. T. Weller, M. E. Brenchley, D. C. Apperley, N. A. Davies, *Solid State Nucl. Magn. Res.* **1994**, 3, 103.
- [9] M. A. Camblor, S. B. Hong, M. E. Davis, *Chem. Commun.* **1996**, 425.
- [10] W. Depmeier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, 40, 185. Es konnte gezeigt werden, daß die geometrischen Beschränkungen des Sodalithkäfigs eine Funktion der Winkel α , γ und φ sind und mit folgenden Gleichungen beschrieben werden können:

$$-\cos \gamma = \cos \varphi \sin \alpha - \sin^2 \varphi \sin^2 \alpha / 2$$

und

$$\cos \varphi = \sqrt{2} \frac{\sin \gamma / 2}{\sin \alpha / 2} - \cot \alpha / 2$$
- [11] D. Taylor, *Mineral. Mag.* **1972**, 38, 593.
- [12] Strukturanalyse von CZX-1: C₃H₁₀Cl₁₂CuNZn₅, $M_r = 876.0 \text{ g mol}^{-1}$, kubisch, $I\bar{4}3m$ (Nr. 217), $a = 10.5887(3) \text{ \AA}$, $V = 1187.21(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.451 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 7.34 \text{ mm}^{-1}$, Mo_K-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Datensammlung wurde bei 293 K an einem Kristall der Abmessungen $0.25 \times 0.20 \times 0.14 \text{ mm}^3$ durchgeführt. Abschließende Zellkonstanten wurden mit 24 Reflexen zwischen $38 < 2\theta < 41^\circ$ bestimmt. Die Reflexe wurden über einen Oktaanten im θ - 2θ -Scan-Modus bis $\theta < 30^\circ$ mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Von den 986 gemessenen Reflexen waren 201 unabhängig. Eine Absorptionskorrektur wurde anhand empirischer, im Psi-Scan-Modus aufgenommener Daten eingeführt. Das Röntgenpulverdiagramm wies auf eine Sodalithstruktur hin, die als Ausgangsmodell für die Strukturlösung verwendet wurde. Die abschließende Verfeinerung von 14 Parametern wurde mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für 191 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ durchgeführt. Alle Atome mit Ausnahme der H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Struktur ließ sich zu R -Werten von $R = 0.0194$ und $R_w = 0.0232$ verfeinern. Die max./min. Restelektronendichte betrug $0.28/-0.43 \text{ e \AA}^{-3}$ [17].
- [13] a) W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 213; b) J. Weitkamp, S. Ernst, F. Cubero, F. Wester, W. Schnick, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 247; c) F. Wester, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1281.
- [14] $u = 2/\sin \gamma / 2 = \sqrt{2}/(\sin \alpha / 2 \cos \varphi + \cos \alpha / 2)$ und $m = 2/\sqrt{2}(\sin \gamma / 2 - \sqrt{2} \cos \alpha / 2) = 2/\sqrt{2}\sin \alpha / 2 \cos \varphi$.
- [15] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 2923.
- [16] Strukturanalyse von CZX-2: C₄H₁₂Cl₁₂CuNZn₅, $M_r = 890.1 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, $I\bar{2}2_12_1$ (Nr. 24), $a = 9.6848(5)$, $b = 9.5473(4)$, $c = 14.0003(9) \text{ \AA}$, $V = 1294.52(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.284 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 6.73 \text{ mm}^{-1}$, Mo_K-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Datensammlung wurde an einem Kristall der Abmessungen $0.32 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$ bei 293 K durchgeführt. Abschließende Zellkonstanten wurden mit 24 Reflexen zwischen $40 < 2\theta < 46^\circ$ bestimmt. Mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden 3962 Reflexe (davon 1887 unabhängige) über einer Halbkugel im θ - 2θ -Scan-Modus bis $\theta < 30^\circ$ gesammelt. Die Struktur wurde unter Verwendung des SIR92-Programms und mit konventionellen Fourier-Techniken gelöst. Eine Berechnung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für 1696 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ wurde zur abschließenden Verfeinerung von 44 Parametern durchgeführt. Cu-, Zn- und Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Die Struktur ließ sich zu R -Werten von $R = 0.0330$ und $R_w = 0.0516$ verfeinern. Die max./min. Restelektronendichte betrug $1.16/-1.06 \text{ e \AA}^{-3}$ [17].
- [17] Strukturanalyse von CZX-3: C₂H₈Cl₁₂Cu₂N₂Zn₄, $M_r = 906.3 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, $I\bar{2}2_12_1$ (Nr. 24), $a = 9.5677(16)$, $b = 9.4554(12)$, $c = 13.6435(16) \text{ \AA}$, $V = 1234.3(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.439 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 6.73 \text{ mm}^{-1}$, Mo_K-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Datensammlung wurde an einem Kristall mit den Abmessungen $0.26 \times 0.14 \times 0.07 \text{ mm}^3$ bei 293 K durchgeführt. Abschließende Zellkonstanten wurden mit 24 Reflexen zwischen $23 < 2\theta < 28^\circ$ bestimmt. Die Reflexe wurden über einen Oktaanten im θ - 2θ -Scan-Modus bis $\theta < 25^\circ$ mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Von den 1231 gemessenen Reflexen waren 1095 unabhängig. Die Struktur wurde unter Verwendung der Struktur von CZX-2 als Ausgangsmodell gelöst. Die abschließende Verfeinerung von 58 Parametern wurde mit vol-

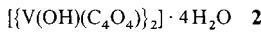
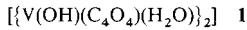
ler Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für 814 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ durchgeführt. Alle Atome mit Ausnahme der H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Struktur ließ sich zu R -Werten von $R = 0.0418$ und $R_w = 0.0343$ verfeinern. Die max./min. Restelektronendichte betrug $0.54 - 0.58 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100302“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [18] M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M. E. Davis, M. Sadakata, *Chem. Mater.* 1995, 7, 734.

Zweikernige Vanadium(III)-Quadratate mit Schicht- und Gerüststrukturen: Hydrothermalsynthese und Strukturen von $\left[\left\{V(OH)(C_4O_4)(H_2O)\right\}_2\right]$ und $\left[\left\{V(OH)(C_4O_4)\right\}_2\right] \cdot 4H_2O^{**}$

Kuan-Jiu Lin* und Kwang-Hwa Lii

Seit einigen Jahren nehmen Studien zur Selbstorganisation anorganischer Verbindungen zu. Supramolekulare Aggregate und Koordinationspolymere aus zwei- oder dreidimensionalen Netzen sind derzeit wegen ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften von besonderem Interesse.^[1] Als Beispiele seien Magnetismus,^[2] Wirt-Gast-Chemie^[3] und Katalyse^[4] genannt. Das Kristall-Engineering supramolekularer Aggregate mit übergangsmetallhaltigen Makrocyclen und starren organischen Liganden als strukturgebenden Einheiten gewinnt dabei rasch an Bedeutung.^[4-6] Unser Ansatz besteht darin, aus dem Quadrat-Ion $C_4O_4^{2-}$ als Brückenligand und aus Vanadiumoxid unter Hydrothermalbedingungen polymere V/O/Quadrat-Verbundungen herzustellen. Das Anion ist wegen seiner vierfachen C=O-Funktionalität nicht nur ein potentieller mehrfacher H-Brückenacceptor,^[7, 8] sondern kann zusätzlich als zwei-, drei- oder vierfach verbrückender mehrzähliger Ligand fungieren.^[9-11] Hier stellen wir mit **1** und **2** zwei neue Polymerstrukturen vor, in denen das Zusammenwirken von H-Brücken und koordinativen Bindungen zu offenen Gerüststrukturen führt.



Unter Hydrothermalbedingungen reagieren NH_4Cl , V_2O_5 und Quadratsäure im Verhältnis 0.3:1:1 bei 180°C oder 0.6:1:2 bei 200°C zu **1** bzw. **2**, die beide durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert wurden.^[12] Die Verbindung **1** (Abb. 1) besteht aus Schichten, die entlang der *a*-Achse in einem Abstand von $1/a^* = 7.576 \text{ \AA}$ gestapelt sind. Jede dieser Schichten besteht aus dimeren, kantenverknüpften $V^{III}O_6$ -Oktaedern, die über dreifach verbrückende Quadrat-Ionen verknüpft sind. Innerhalb einer Schicht gibt es rechteckige, $3.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ große Öffnun-

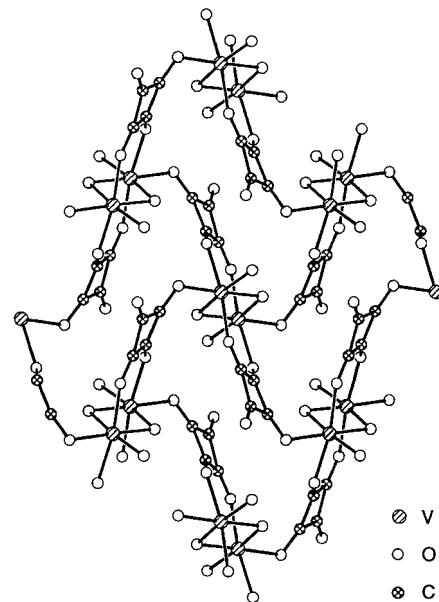


Abb. 1. Ausschnitt aus einer Schicht von **1**.

gen, die von vier Vanadiumdimeren und vier Quadrat-Ionen begrenzt werden. Benachbarte Schichten sind so gegeneinander versetzt, daß diese Fenster zu Röhren längs der [101]-Gittergeraden ausgerichtet sind. Die Vanadiumatome sind jeweils durch zwei verbrückende OH-Gruppen, einen H_2O -Liganden und ein Sauerstoffatom von jedem der drei Quadrat-Ionen koordiniert. Der C-O-Abstand der vierten, nicht koordinierenden C=O-Gruppe ist gegenüber dem der anderen drei leicht verkürzt. Das Sauerstoffatom dieser C=O-Gruppe ist an intra- und intermolekularen H-Brücken zum Wassermolekül beteiligt.

In **2** liegt ein neutrales, dreidimensionales Gerüst vor, das neben Quadrat-Ionen ebenfalls dimere, kantenverknüpfte $V^{III}O_6$ -Oktaeder aufweist (Abb. 2). Jedes Vanadiumatom ist von zwei verbrückenden Hydroxid- und vier Quadrat-Ionen umgeben, von denen zwei μ_4 - und die beiden anderen μ_2/μ_2 -verbrückend koordinieren. Die zweikernigen Vanadiumeinheiten werden über vier μ_4 -Quadrat-Ionen zu einer zur *ab*-Ebene parallelen $\left[V_2(OH)_2(C_4O_4)\right]^{2+}$ -Schicht verknüpft. Benachbarte Schichten weisen einen Abstand von $c = 7.113 \text{ \AA}$ auf und sind über die μ_2/μ_2 -Quadrat-Liganden kovalent miteinander verbunden. Daraus resultieren Kanäle mit quadratischem Querschnitt längs der Richtungen [110] und [1\bar{1}0]. An den Kreuzungen dieser Kanäle befinden sich ungewöhnliche cyclische tetramere Cluster aus Wassermolekülen, die über H-Brücken verknüpft sind. Die μ_4 -koordinierenden Quadrat-Ionen sind kristallographisch C_{4h} -symmetrisch, das μ_2/μ_2 -Quadrat-Ion und die Vanadiumdimere dagegen D_{2h} -symmetrisch. Die Größe der quadratischen Kanäle beträgt $\sqrt{2a/2} \times c = 7.04 \times 7.11 \text{ \AA}$, was ungefähr der Porengröße des SAPO-40-Zeoliths von $6.7 \times 6.9 \text{ \AA}$ ^[13] entspricht. Die Wassercluster sind innerhalb der *ab*-Ebene über weitere H-Brücken zu einer Schicht verbunden, wodurch achtgliedrige Ringe entstehen, die untereinander und mit den cyclischen Tetrameren kondensiert sind. Der O-O-Abstand von 2.88 \AA innerhalb der Tetramere stimmt gut überein mit Abständen, die durch Schwingungs-Rotations-Tunnel-Spektroskopie^[14] und ab-initio-Rechnungen^[15] ermittelt wurden.

Die beiden polymeren Strukturen sind aus ähnlichen makrocyclischen Einheiten aufgebaut, die aus kationischen oktaedrischen Vanadiumdimeren und Quadrat-Ionen bestehen. Dies ist ein neues Bauprinzip für supramolekulare Konstruktionen

[*] Dr. K.-J. Lin, Dr. K.-H. Lii
Institute of Chemistry, Academia Sinica
Nankang, Taipei (Taiwan)
Telefax: Int. + 2/783-1237
E-mail: kjlin@chem.sinica.edu.tw

[**] Wir danken Prof. Y. Wang (National Taiwan University) für anregende Diskussionen, einem Gutachter für wertvolle Hinweise und dem chemischen Institut der Academia Sinica für Unterstützung.