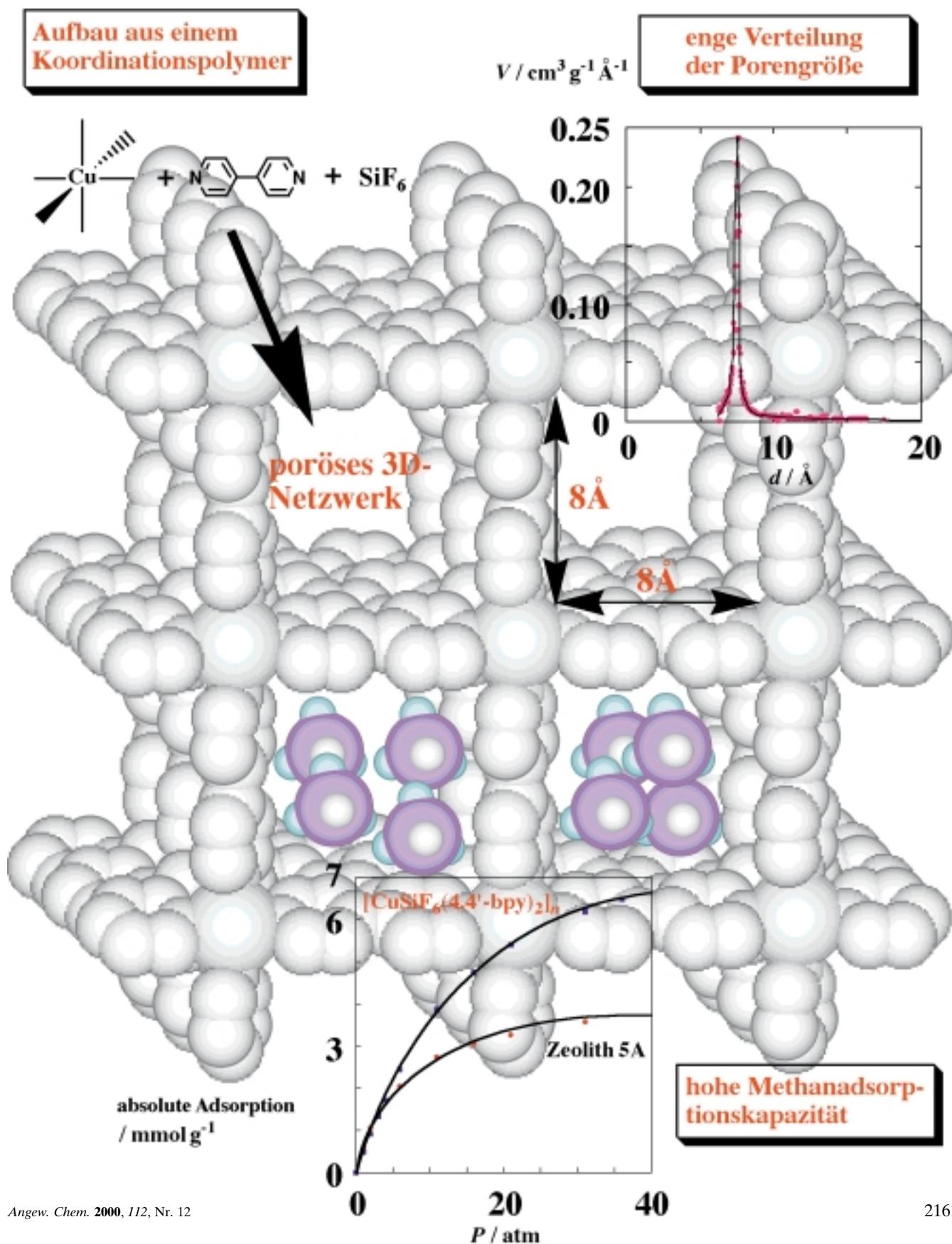


Eine neue Methan-adsorbierende Verbindung wurde ausgehend von einem Koordinationspolymer synthetisiert. Dieses Material adsorbiert das Gas sehr gut und bietet neue Möglichkeiten für die Untersuchung auf Koordinationspolymeren basierender anorganisch-organischer Hybridmaterialien mit Adsorptionseigenschaften. Mehr dazu auf den folgenden Seiten.



[$\{[\text{CuSiF}_6(4,4'\text{-bipyridin})_2\}_n\}$, ein neues methanadsorbierendes poröses Koordinationspolymer]

Shin-ichiro Noro, Susumu Kitagawa,* Mitsuru Kondo und Kenji Seki

Verbindungen mit einer mikroporösen Struktur werden in Hinblick auf ihre Eigenschaften und ihre Einsatzmöglichkeiten zur Stofftrennung, Adsorption oder heterogenen Katalyse intensiv untersucht. Besonders die Entwicklung neuartiger poröser Materialien ist ein sehr wichtiges Forschungsgebiet, da diese zur Lagerung und zum Transport von Gasen verwendet werden könnten. So wurden die Funktionen poröser anorganischer Verbindungen, wie Zeolithe und Aluminiumphosphate sowie ihre Derivate, intensiv untersucht.^[1-3] Neuerdings können von Koordinationspolymeren, die aus Übergangsmetallionen und verbrückenden organischen Liganden aufgebaut sind, neue, stabile Kristalle mit hoher Porosität erhalten werden.^[4-7] Obwohl bereits eine Reihe von Koordinationspolymeren synthetisiert wurden, mangelt es immer noch an Beispielen für poröse Koordinationspolymere, deren Kanäle so stabil sind, dass sie ihre Struktur bei Raumtemperatur über einen großen Druckbereich beibehalten. Da ein „Quasi-Vakuum“ in einer Verbindung nicht stabil ist, ergeben sich beim Design von Koordinationspolymeren mit großen Kanälen folgende Schwierigkeiten. 1) Die Gegenanionen besetzen häufig die Kanäle; 2) es bildet sich ein gegenseitig durchdringendes Netzwerk; 3) die Kanalstruktur bricht beim Entfernen der Gastmoleküle zusammen.

Eine rationale Synthesestrategie ist daher für die Entwicklung von Koordinationspolymeren von größter Bedeutung. Allgemein gilt, dass die Dimensionalität des Netzwerkes niedrig ist und es zumeist keine Kanäle aufweist, wenn Wasser oder andere Lösungsmittelmoleküle an das Metallzentrum koordinieren. In dieser Arbeit berichten wir über das neue dreidimensionale Koordinationspolymer $[[[\text{CuSiF}_6(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n]$ **1** ($4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-Bipyridin}$). Für diese Verbindung wählen wir Cu^{II} -Ionen und SF_6^- -Dianionen als Bausteine für die Konstruktion eines hochdimensionalen Koordinationsnetzwerkes. Cu^{II} -Ionen (d^9) neigen zu einer Jahn-Teller-Verzerrung, was zu schwachen koordinativen Bindungen

in den axialen Positionen führt. Folglich kann das SF_6^- -Dianion besser an das Cu^{II} -Ion koordinieren als Wasser oder andere Lösungsmittelmoleküle. Da die SF_6^- -Dianionen benachbarte Kupferzentren verbinden, ist das resultierende 3D-Netzwerk stabil und die Kanäle sind nicht durch freie Gegenanionen besetzt. Wir berichten hier über die erfolgreiche Synthese eines porösen Koordinationspolymers aus Cu^{II} - und SF_6^{2-} -Ionen.

Einkristalle wurden durch Mischen von $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ und $4,4'\text{-bpy}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethylenglycol}$ (1:3) erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das 3D-Netzwerk aus einem quadratischen Gitter, bestehend aus $[[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2]_n]$, und Säulen, bestehend aus SiF_6^{2-} -Dianionen, aufgebaut ist. Abbildung 1 zeigt die Koordinationssphäre der Cu^{II} -Ionen.

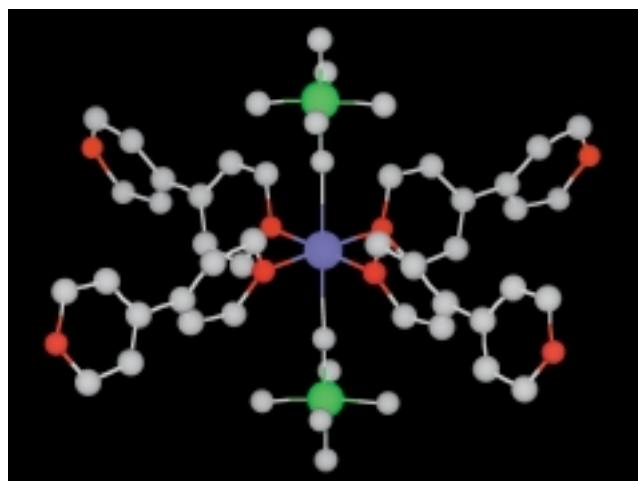


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** um das Cu^{II} -Zentrum (Cu, blau; N, rot; Si, grün; C und F, grau). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und ein Pyridinring des fehlgeordneten $4,4'$ -Liganden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (\AA): Cu-F 2.355(5), Cu-N 2.011(5).

Die Pyridinringe der $4,4'$ -bpy-Liganden sind im Kristall über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Cu^{II} -Ionen werden von vier Stickstoffatomen der $4,4'$ -bpy-Liganden koordiniert. Wechselwirkungen mit jeweils zwei F-Atomen der SiF_6^{2-} -Ionen führen zu einer (4+2)-Koordination. Die Verknüpfung der Cu^{II} -Ionen über die $4,4'$ -bpy-Liganden führt zu einem zweidimensionalen Netzwerk, das aus quadratischen Einheiten besteht. Die Schichten sind über SiF_6^{2-} -Ionen miteinander verbunden, was zu einer 3D-Struktur ohne Durchdringung führt (Abbildung 2c). Dieses Netzwerk enthält Kanäle mit Dimensionen von ca. $8 \times 8 \text{\AA}^2$ entlang der c - und ca. $6 \times 2 \text{\AA}^2$ entlang der a - und b -Achse (Abbildung 2a bzw. 2b). Die Kanäle sind mit acht Kristallwassermolekülen pro Cu^{II} -Ion gefüllt. Ein ähnliches Netzwerk wurde in der Zn^{II} -Verbindung $[[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{SiF}_6)]_n]$ **2**^[8] gefunden, die in Dimethylformamid/Dioxan (5:2) synthetisiert wurde. Andererseits wurde berichtet, dass $[[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{SiF}_6)]_n$, das durch Durchdringung zweidimensionaler $[[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n]$ -Schichten entsteht und aus wässriger Lösung durch Umsetzung von ZnSiF_6 mit $4,4'$ -bpy erhalten wurde,^[9] keine Kanäle aufweist. Die Struktur des Netzwerkes hängt bei dieser Zn^{II} -Verbindung stark vom verwendeten Lösungsmittel ab. Im Falle der

[*] Prof. Dr. S. Kitagawa, Dr. M. Kondo
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Graduate School of Engineering
Kyoto University
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-4979
E-mail: kitagawa@sbchem.kyoto-u.ac.jp

S.-i. Noro
Department of Chemistry
Graduate School of Science
Tokyo Metropolitan University
Minami-ohsawa Hachioji-shi, Tokyo 192-0397 (Japan)
K. Seki
Energy Conversion and Storage Technology Applied Research Center
Research and Development Department
Osaka Gas Company, Ltd.
Torishima, Konohana-ku, Osaka 554-0051 (Japan)

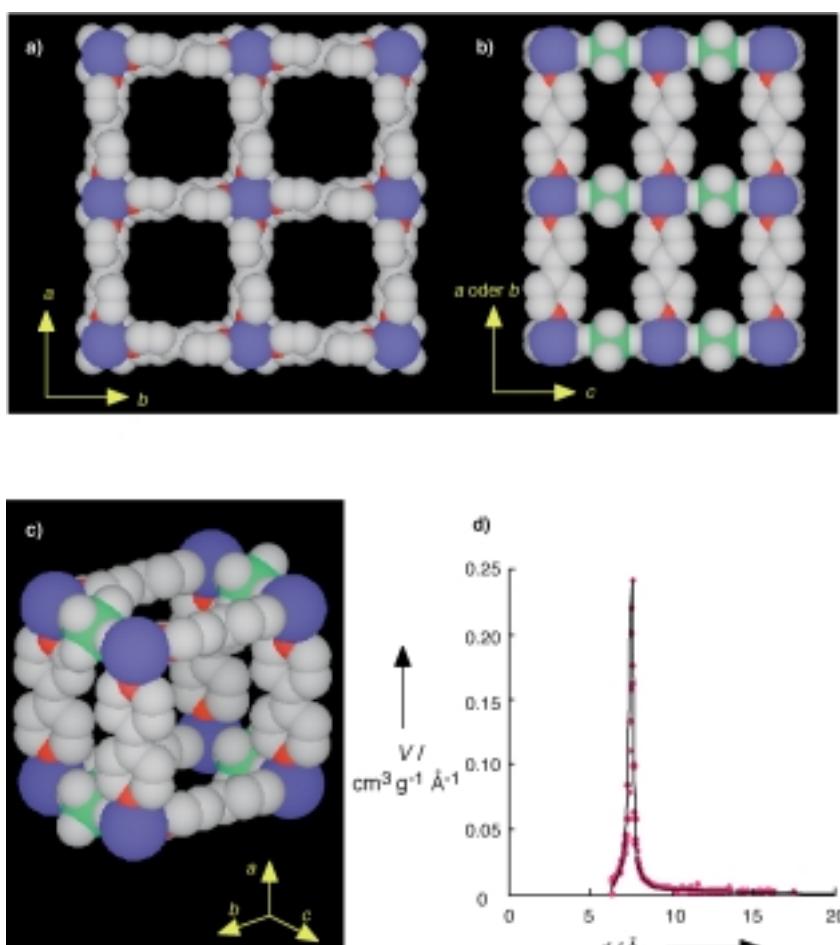


Abbildung 2. Raumfüllendes Modell der Kanalstruktur entlang der *c*-Achse (a), *a*- oder *b*-Achse (b). c) Darstellung des 3D-Netzwerkes (Cu, blau; N, rot; Si, grün; C und F, grau). Die H-Atome, ein Pyridinring des fehlgeordneten 4,4'-bpy-Liganden und die Kristallwasserstoffmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die im Text angegebene Porengröße wurde anhand dieser Abbildung nach Hinzufügen aller H-Atome bestimmt. d) Horvath-Kawazoe-Auftragung des differentiellen Porenvolumens. Nur ein scharfer Peak bei 7.8 \AA konnte beobachtet werden, was auf einen regelmäßigen Aufbau der Kanäle hinweist.

Cu^{II}-Verbindung ist die Wahl des Dianions von essentieller Bedeutung, und Vorversuche zeigen, dass bei der Verwendung von GeF₆²⁻ anstelle von SiF₆²⁻ unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen das Produkt $[\{\text{CuGeF}_6(4,4'\text{-bpy})_2\}]_n$ die gleiche dreidimensionale Netzwerkstruktur aufweist.

Die Oberfläche, die Porengröße und das Volumen der Mikroporen wurden aus Adsorptionsexperimenten mit Argongasen, die bei 87.3 K mit einer volumetrischen Adsorptionsapparatur (Micromeritics ASAP 2001M) durchgeführt wurden, nach der BET-Gleichung bzw. der Horvath-Kawazoe(HK)-Methode^[10] berechnet. Die Auftragung des Porenvolumens nach der HK-Methode zeigt nur einen scharfen Peak bei 7.8 \AA (Abbildung 2d). Dieses Ergebnis zeigt, dass dieses Material quadratische Poren ($8 \times 8 \text{ \AA}^2$) aufweist und bestätigt quantitativ das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse. Die Argonmoleküle können bei 87.3 K die rechteckigen Poren ($6 \times 2 \text{ \AA}^2$) nicht besetzen, da der Durchmesser der Argonatome zu groß ist. Das Volumen der Mikroporen und die spezifische Oberfläche wurden anhand

der Argonadsorption zu 0.56 mL g^{-1} bzw. $1337 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ berechnet.

Die Stabilität des Netzwerkes wurde mit Pulverdiffraktometrie (X-ray powder diffraction, XRPD) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Abbildung 3 zeigt das XRPD-Spektrum bei 373 K im Hochvakuum (ca. 0.1 mmHg) und das aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse berechnete Spektrum für die kristallwasserfreie Verbindung. Die TG-Analyse zeigt, dass die Lösungsmittelmoleküle unter den gegebenen Bedingungen entfernt werden.^[11] Die gute Übereinstimmung der Peaks in den beiden XRPD-Spektren zeigt, dass die poröse Kanalstruktur des Netzwerkes auch in Abwesenheit der Gastmoleküle erhalten bleibt.

Es wurden auch Adsorptionsexperimente mit Methan für **1** und den Zeolithen 5A durchgeführt, der die höchste Methanadsorptionskapazität aller Zeolithe hat.^[12-14] Abbildung 4 zeigt die Isotherme der Methanadsorption im Bereich von 0–36 atm bei 298 K. Desorptions-/Readsorptionsexperimente ergeben für **1** die gleichen Isothermen, was zeigt, dass die Kanalstruktur während dieser Prozesse erhalten bleibt. Bei 36 atm beträgt die Dichte des adsorbierten Methans in den Mikroporen von **1** 0.21 g mL^{-1} . Die Dichte von komprimiertem Methan ist mit

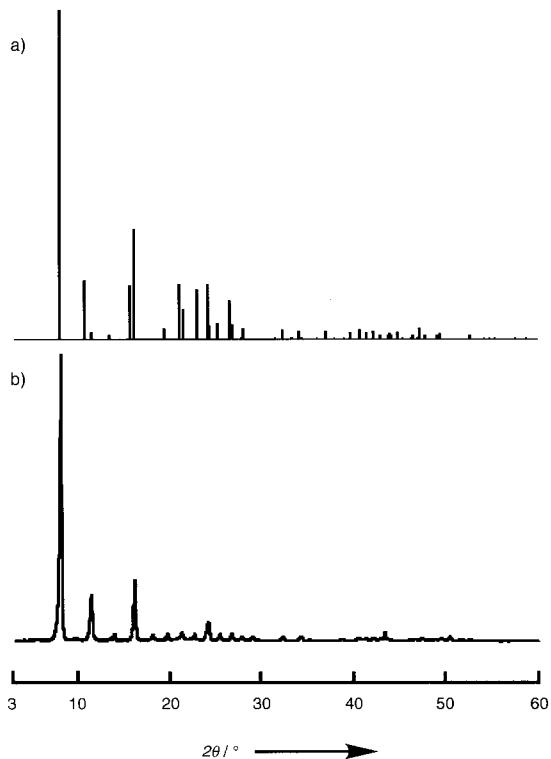


Abbildung 3. a) Berechnetes XRPD-Spektrum nach Entfernung des Kristallwassers aus dem Strukturmodell; b) bei verminderter Druck und 373 K gemessenes Spektrum.

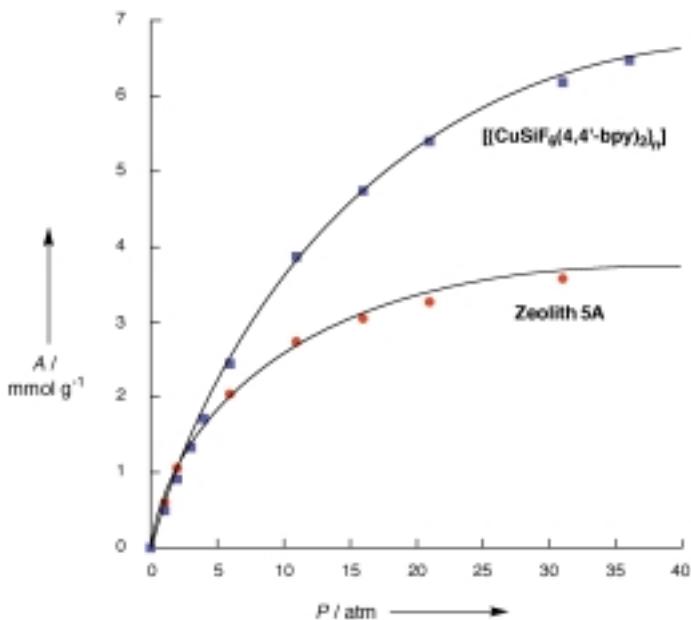


Abbildung 4. Adsorptionsisotherme bei 298 K, gemessen für Methan im Bereich von 0–36 atm (A = absolute Adsorption).

0.16 g mL⁻¹ bei 300 K und 280 atm nahezu mit der des Methans in **1** bei 298 K und 36 atm identisch, was auf einen Konzentrationseffekt beim Füllen der Kanäle hinweist. Die Hochdruckadsorption von superkritischem Methan in den Mikroporen wurde mit der erweiterten Dubinin-Radushkevich(DR)-Gleichung [Gl. (1)]^[15] ausgewertet.

$$[\ln(W_L/W)]^{1/2} = (RT/\beta E_0)(\ln P_{0q} - \ln P) \quad (1)$$

Hierbei ist W der Adsorptionsgrad beim Druck P , βE_0 die Adsorptionsenergie und P_{0q} der Sättigungsdruck des quasi verdampften superkritischen Methans. Die große Adsorptionskapazität W_L der Mikroporen von 10.0 mmol g⁻¹ wurde aus einer Langmuir-Auftragung erhalten. Die Isotherme wird sehr gut durch die DR-Gleichung beschrieben. Die Menge an adsorbiertem Methan bei hohem Druck (ca. 6.5 mmol g⁻¹ bei 36 atm) ist deutlich größer als bei Zeolith 5A (ca. 3.7 mmol g⁻¹ bei 36 atm). Die Werte für βE_0 und P_{0q} wurden zu 8 kJ mol⁻¹ bzw. 284 atm bestimmt. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass dieses neue Material eine hohe Adsorptionskapazität hat und eine neue Dimension zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von gemischten anorganisch-organischen Verbindungen eröffnet, die auf Koordinationspolymeren basieren.

Experimentelles

1: Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion einer Lösung von 4,4'-bpy (2.00 mmol) in Ethylenglycol zu einer wässrigen Ethylenglycollösung von Cu(BF₄)₂·6H₂O (1.00 mmol) und (NH₄)₂SiF₆ (1.00 mmol) in einem geraden Glasrohr bei Raumtemperatur hergestellt. Nach einer Woche wurden violette, blockförmige Kristalle erhalten. Beim Stehen an der Luft wurde ein partiell dehydratisiertes Produkt erhalten, dem vier Wassermoleküle pro Elementarzelle fehlen (Ausbeute 88%). Elementaranalyse: Berechnet für $[[\text{CuSiF}_6(4,4'\text{-bpy})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$: C 40.71, H 4.10, N 9.50; gefunden: C 40.81, H 3.50, N 9.27. IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 3412 (br), 3098 (w), 3045 (w), 1610 (m), 1535 (w), 1493 (w), 1412 (w), 1221 (w), 1078 (w), 995 (w), 812 (s), 742 (s), 644 (m), 482 cm⁻¹ (s).

Röntgenstrukturanalyse von **1**: Ein Einkristall wurde auf der Spitze einer Glaskapillare mit Epoxidharz fixiert. Die Messungen wurden mit einem CCD-System (Rigaku), das mit einem Graphitmonochromator ausgestattet war, durchgeführt. Kristalldaten: C₂₀H₃₂CuF₆N₄O₈Si, $M = 662.12$, tetragonal, Raumgruppe $P4/mmm$ (Nr. 123), $a = 11.108(1)$, $c = 8.1107(9)$ Å, $V = 1000.8(1)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{calc}} = 1.098$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.71069$ Å, $F(000) = 341.00$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 6.38$ cm⁻¹, $T = 233$ K, $2\theta_{\text{max}} = 54.9^\circ$, 7187 Reflexe gemessen, 937 berücksichtigt ($I > 2.00\sigma(I)$), 50 Parameter; $R = 0.056$, $R_w = 0.050$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142080“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Gasadsorptionsmessungen: Die Messungen der Adsorptionsisothermen für Methangas wurden nach bekannten Methoden durchgeführt.^[12, 13] Die Apparatur war ausgestattet mit einer Elektrowaage (Cahn R-100) in einer Stahldruckkammer (SUS), die mit zwei separaten Leitungen verbunden war, einer zum Evakuieren und einer zum Druckaufbau mit dem zu adsorbierenden Gas. Nachdem die Probe in die Apparatur überführt worden war, wurden die Lösungsmittelmoleküle unter verminderter Druck bei 298 K entfernt. Dieser Prozess wurde durch Abnahme des Gewichtes angezeigt. Die Adsorptionskammer wurde mit Methan gefüllt, und die Gewichtszunahme wurde verfolgt. Die Adsorptionsisotherme wurde bei 298 K aufgenommen, indem der Druck des zu adsorbierenden Gases auf 36 atm erhöht wurde. Die Menge an adsorbiertem Gas wurde unter Berücksichtigung der Auftriebskorrektur berechnet.

Zeolith 5A wurde von der Firma Bayer AG bezogen. Die Messung der Adsorptionsisotherme erfolgte analog zu der von **1**. Die von Mentasty et al.^[14] bestimmte Methanadsorptionskapazität von Zeolith 5A (2.9 mmol g⁻¹ bei 36 atm) ist kleiner als die in unseren Versuchen gemessene (3.7 mmol g⁻¹ bei 36 atm). Wir benutzten für die Vergleiche mit **1** die höheren Werte.

Eingegangen am 21. Dezember 1999 [Z 14439]

- [1] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373–2419.
- [2] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 373–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 359–376.
- [3] W. Hölderich, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226–246.
- [4] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148–1150.
- [5] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276–279.
- [6] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571–8572.
- [7] M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 190–193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 140–143.
- [8] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127–2129.
- [9] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1667–1668.
- [10] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, 16, 470–475.
- [11] Die TG-Analyse zeigt den Verlust der Gastmoleküle bis zu einer Temperatur von 373 K, gefolgt von der Zersetzung ab 423 K.
- [12] S.-Y. Zhang, O. Talu, D. T. Hayhurst, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1722–1726.
- [13] J. L. Zuech, A. L. Hines, E. D. Sloan, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1983**, 22, 172–174.
- [14] L. Mentasty, A. M. Woestyn, G. Zgrablich, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1994**, 11, 123–133.
- [15] K. Kaneko, K. Murata, K. Shimizu, S. Camara, T. Suzuki, *Langmuir* **1993**, 9, 1165–1167.