

Die Hochtemperatursynthese einer Verbindung mit offenem Gerüst aus einer Salzschmelze: $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2$ (CU-4)**

Qun Huang, Shiou-Jyh Hwu* und Xunhua Mo

Das Interesse an porösen Materialien folgt aus ihren Anwendungen in der Katalyse, als Ionenaustauscher, in Trennverfahren, als Sensoren und im Bereich der molekularen Erkennung.^[1] Übergangsmetall-haltige mikroporöse (Transition metal containing microporous, TMCM) Festkörper haben besondere Aufmerksamkeit gefunden, weil sie – wohl wegen ihrer d-Elektronen – einzigartige Merkmale aufweisen; so können sie in der Redoxkatalyse^[2] und der kathodischen Elektrolyse^[3] eingesetzt werden und zeigen ein magnetisches Ordnungsverhalten.^[4] Üblicherweise werden poröse Festkörper mit bei niedriger Temperatur arbeitenden hydrothermalen (oder solvothermalen) Methoden hergestellt. Diese gängige Synthesemethode, bei der organische oder auch metallorganische Template verwendet werden, hat schon zu einigen Einsichten in die Möglichkeiten zum Maßschneidern poröser Strukturen geführt.^[5, 6] Die dem Aufbau poröser Strukturen zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen sind aber noch unklar.

Schon früher haben wir über eine Reihe neuer TMCM-Verbindungen berichtet, die bei hohen Temperaturen – deutlich oberhalb derer von Hydrothermalsynthesen – mit der Salzschmelzenmethode hergestellt wurden.^[7] Diese Reihe von Verbindungen wurde als CU-2 (Clemson University Nr. 2) bezeichnet; sie sind durch große Kanäle gekennzeichnet, die mit wasserlöslichem Salz gefüllt sind.^[8] Der große Hohlraum bildet sich um eine Säule aus dicht gepackten $(\text{K}, \text{Cs})^+/\text{Cl}^-$ -Ionen in einem annähernd quadratischen Gitter mit einem Querschnitt von etwa $6 \times 6 \text{ \AA}$. In CU-2-CuPO zum Beispiel sind die Chloridionen an Cu^{2+} -Ionen gebunden und steuern so die Orientierung der im Übrigen quadratisch-planar koordinierten CuO_4 -Einheiten beim Aufbau der mikroporösen Cu-P-O-Struktur.

Weitere Untersuchungen des „Salztemplat“-Effekts mit unterschiedlichen Kombinationen von Alkalimetallchloriden führten nun zu einem neuartigen Festkörper: $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2$. Dies ist das zweite Glied einer Familie von Verbindungen mit offenen Gerüsten, die durch konventionelle Hochtemperatursynthese zugänglich sind. Dieser neue Festkörper wird als CU-4 bezeichnet. Seine Struktur ist zu der von CU-2 verwandt. Hier berichten wir über die Synthese und die Struktur von CU-4 und vergleichen sie mit der von CU-2. Diese Arbeit bestätigt die Nützlichkeit von Salzschmelzen bei der Hochtemperatursynthese mikroporöser Festkörper.

Kristalle der $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2$ -Phase wurden bei 750°C mit Hilfe des Salzes CsCl hergestellt. Diese Phase unterscheidet sich von CU-2-CuPO mit der idealen Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Cs}_3\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_3$ im Vorliegen des kleineren Na^+ -Ions und von weniger Caesiumchlorid. Die neue Phase kann auch bei 550°C an Luft unter Einsatz stöchiometrischer Mengen der Ausgangsmaterialien synthetisiert werden.^[9]

Betrachtet man nur das Cu-P-O-Gerüst, so erkennt man in der CU-4-Struktur Achter- und Sechzehnring-Mikroporen (Abbildung 1) mit Abmessungen von $5.3 \times 5.3 \text{ \AA}$ bzw. $4.9 \times 17.2 \text{ \AA}$ (gemessen von Kupferatom zu Kupferatom).^[10] CU-2

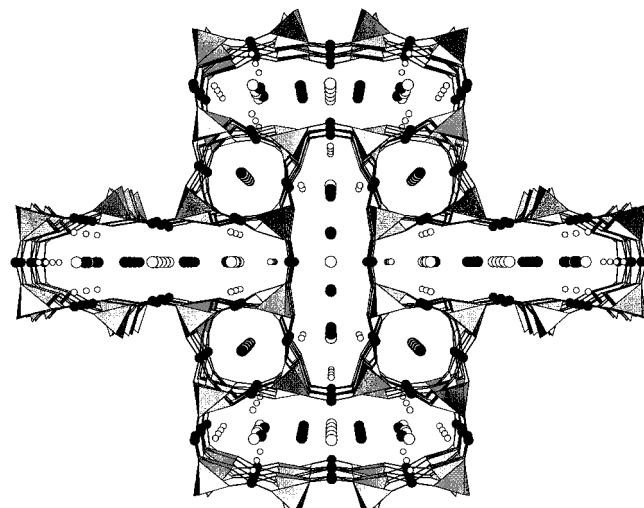


Abbildung 1. Projektion des $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2$ -Gerüsts. Die sich abwechselnden CuO_4 - (Kugel-Stab-Modell) und P_2O_7 -Einheiten (Polyederdarstellung) sind über Sauerstoffatome eckenverknüpft. Das gemischte Salz enthält Na^+ - (kleine offene Kreise), Cs^+ - und Cl^- -Ionen (nicht an Bindungen beteiligte ausgefüllte bzw. offene Kreise).

und CU-4 weisen dasselbe Verknüpfungsmuster auf (Abbildung 2), sodass die eine Phase durch chemische Modifikation in die andere überführt werden kann: Durch die Ionenaustauschreaktion von CU-4 mit dem eutektischen KCl/CsCl -Salzgemisch bei 600°C wird die CU-2-Phase erhalten. Das

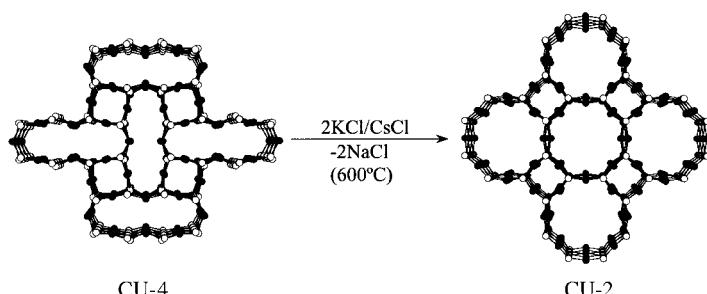


Abbildung 2. Die mikroporösen Strukturen von CU-4 (links) und CU-2 (rechts). Die Gerüste werden durch die Verknüpfung der Kupfer- (ausgefüllte Kreise) und Phosphoratome (offene Kreise) verdeutlicht. Die Sauerstoffatome wie auch die Atome des Salzes sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

[*] Prof. Dr. S.-J. Hwu, Dr. Q. Huang, X. Mo
Department of Chemistry
Clemson University
Clemson, SC 29634-0973 (USA)
Fax: (+1) 864-656-6613
E-mail: shwu@clemson.edu

[**] Für die finanzielle Unterstützung dieser Forschung (DMR-9612148, DMR-0077321 und EPS-9977797) und des Einkristalldiffraktometers (CHE-9207230) danken wir der National Science Foundation.

CsCl-Salz befindet sich im kleinen Kanal. Wie in der CU-2-Struktur nimmt es eine lineare Anordnung $\text{Cs}^+-\text{Cl}^--\text{Cs}^+$ ein; der Cs-Cl-Abstand beträgt 3.31 Å ($\equiv \frac{1}{4}c$). Jedes Chloratom Cl(1) ist an vier Kupferatome Cu(1) gebunden (Cu(1)-Cl(1) 2.862(1) Å).

Der Sechzehnerringkanal mit einem ungewöhnlich verzerrten Fenster (Abbildung 1) besteht aus acht CuO_4^- - und acht P_2O_7^- -Polyedern, die abwechselnd angeordnet und über Sauerstoffatome eckenverknüpft sind (Abbildung 3). Der

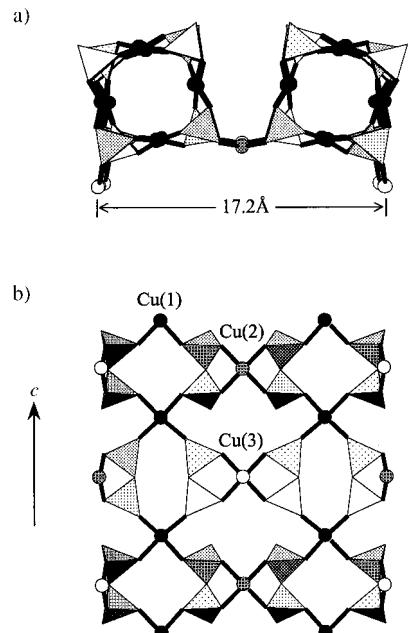


Abbildung 3. Kristallstruktur von CU-4. a) Eine Teilstruktur aus zwei großen (nur zur Hälfte dargestellten) und zwei kleinen (vollständig dargestellten) Mikroporen, entlang des Kanals betrachtet, und b) eine Seitenansicht des großen Kanals. Die P_2O_7^- -Einheiten sind als kondensierte PO_4^- -Tetraeder dargestellt, und drei kristallographisch unabhängige Cu^{2+} -Ionen sind gekennzeichnet (für Einzelheiten siehe den Text).

Aufbau des Achterringfensters ist analog mit jeweils halb so vielen CuO_4^- - und P_2O_7^- -Einheiten. Die Ebenen der quadratisch-planaren CuO_4^- -Einheiten sind entlang der Wände der Poren angeordnet. Die axialen Koordinationsstellen dieser Einheiten werden von den Cl^- -Ionen besetzt, die sich in den Kanälen befinden. In der $\text{Cu}(1)\text{O}_4\text{Cl}_2^-$ -Einheit bilden die Cu(1)-Atome beispielsweise lange Bindungen zu zwei Cl-Atomen aus: mit einem Abstand von 2.86 Å zu Cl(1) im Achterring und mit einem Abstand von 3.00 Å zu Cl(2) im Sechzehnerring. Diese beiden Abstände sind deutlich größer als die 2.54 Å, die sich aus der Summe der Ionenradien von sechsfach koordiniertem Cu^{2+} (0.87 Å) und Cl^- (1.67 Å) nach Shannon^[11] errechnen. Wie der seitliche Blick auf die Struktur von CU-4 (Abbildung 3b) zeigt, sind die Kupferatome Cu(2) und Cu(3), die jeweils zwei Sechzehnerringen gemeinsam sind, abwechselnd entlang des Kanals (der c -Achse) gestapelt. Diese Kupferatome sind jeweils fünffach durch vier Sauerstoffatome und ein Chloratom koordiniert; die Cu-Cl-Bindungen sind kürzer als bei Cu(1): Sie betragen 2.44 Å für Cu(2)-Cl(4) und 2.60 Å für Cu(3)-Cl(3). Dies deutet auf eine stärkere Cu-Cl-Wechselwirkung hin und führt zur Einkerbung

an der Taille des elliptischen Gerüsts (Abbildung 2). Berücksichtigt man die kurzen Cu-Cl-Bindungen, so kann die elliptische Pore alternativ auch als eine Struktur aus zwei Neunringen angesehen werden, die sich eine Cu-Cl-Cu-Bindung teilen.

Die Bildung der großen Pore kann wohl darauf zurückgeführt werden, dass mehrere Salze eingebaut werden. In der elliptischen Pore bilden die Ionen ein geordnetes Gitter des Typs $[\text{Na}_2\text{CsCl}]^{2+}$ (Abbildung 4). Cl(2) ist tetraedrisch von drei Natriumionen und einem Caesiumatom umgeben ($\text{Cl}(2)\text{Na}(1)_2\text{Na}(2)\text{Cs}(2)$, Abbildung 4), während Cl(3) und Cl(4) gemäß $\text{Cl}(3)\text{Cs}(2)_4\text{Cu}(3)_2$ bzw. $\text{Cl}(4)\text{Cs}(2)_4\text{Cu}(2)_2$ oktaedrisch von vier Caesium- und zwei Kupferatomen koordiniert werden (nicht gezeigt). Cs(3) wechselwirkt dagegen hauptsächlich mit Oxidionen, denn die Cs(3)-Cl(2/3)-Abstände sind lang (4.69 und 4.56 Å). Die beiden Na(1)-Ionen befinden sich ober- und unterhalb der Ebene des $[\text{Na}_2\text{CsCl}]^{2+}$ -Gitters. Jedes ist direkt an die Chloridionen Cl(2) gebunden, wobei die Abstände 2.72 und 2.75 Å betragen. In jedem Fall ist das ionische $[\text{Na}_2\text{CsCl}]^{2+}$ -Gitter eng mit dem kovalenten $[\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$ -Gerüst verbunden, wie sich aus den erwähnten kurzen Cu-Cl-Abständen (2.44 und 2.60 Å) an der Taille des elliptischen Rings ergibt. Dies erklärt auch, warum sich die neue Verbindung im Hinblick auf die Ionenaustauschenschaften in wässriger Lösung nicht wie die CU-2-Phase verhält.

Wir möchten darauf hinweisen, dass poröse Festkörper mit großen elliptischen Kanalstrukturen bisher nur mithilfe organischer Template erzeugt werden konnten. Dies lässt sich auf die anisotrope Natur der langkettenigen organischen Moleküle und natürlich auch auf die Vielseitigkeit der Wirtgitter zurückführen. Am besten untersucht sind die verschiedene Metalle enthaltenden Phosphate, bei denen eine große Vielfalt an Strukturen mit elliptischen Kanälen gefunden wurde.^[12] Soweit wir wissen, ist die Titelverbindung die erste Struktur mit einem offenen Gerüst, das große elliptische Kanäle aufweist, aber keine organischen Template enthält.

Mit der Synthese von CU-4 konnten wir die Nützlichkeit von Salzschmelzen beim Maßschneidern von Strukturen mit großen offenen Gerüsten erneut unter Beweis stellen. Tatsächlich sind die Phasen CU-2 und CU-4 die ersten auf Kupfer basierenden TMCM-Festkörper, die Kanäle enthalten, die von Sechzehnringen umschrieben werden und die freie Durchmesser haben, die größer sind als 10 Å. Wir meinen, dass eine im geschmolzenen Zustand vorhandene Salzstruktur für die Bildung der porösen Gerüste verantwortlich sein könnte. Möglicherweise existiert auch eine intermediäre Spezies, z.B. eine Cu-Cl-Phase. Erste differentialthermo-

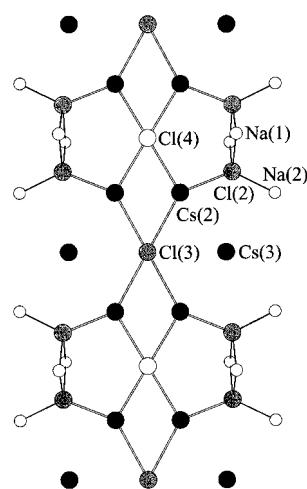


Abbildung 4. Das Kugel-Stab-Modell des $[\text{Na}_2\text{CsCl}]^{2+}$ -Gitters im großen Kanal (für Einzelheiten siehe den Text).

analytische Untersuchungen der Reaktionsmischung ergaben bei etwa 380 °C, also unterhalb der Schmelzpunkte von CsCl (645 °C) und P₂O₅ (580–585 °C), einen exothermen Effekt.^[13] Dieser bei niedriger Temperatur auftretende thermische Prozess könnte die Bildung einer Vorläuferphase sein. In Anbetracht der Funktionen des Salzes nehmen wir an, dass noch mehr neue Phasen mit noch größeren Poren durchmessern entdeckt werden können. Darüber hinaus erlaubt die Salzschmelzenmethode die Suche nach mikroporösen Feststoffen in einem Temperaturbereich, in dem üblicherweise thermisch stabile Phasen gefunden werden.^[14]

Experimentelles

Kristalle von CU-4 wurden über eine Reaktion in der Salzschmelze in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Quarzglasampulle hergestellt. Na₂O (1.0 mmol, 86 %, Alfa), CuO (3.0 mmol, 99.999 %, Strem), P₂O₅ (2.0 mmol, 98 + %, Aldrich) und CsCl (1.0 mmol, 99 %, Aldrich) wurden in einer Trockenbox unter Stickstoff vermischt und gemahlen. Die Reaktionsmischung wurde mit 3 K min⁻¹ auf 750 °C erhitzt, fünf Tage bei dieser Temperatur gehalten, danach langsam mit 0.1 K min⁻¹ auf 400 °C und schließlich im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach den Pulverröntgenbeugungsdaten wurden zusammen mit einigen hellblauen Kristallen von Na₆Cu₉(PO₄)₈ und einem nicht identifizierten gelbgrünen Pulver farblose, transparente, säulenförmige Kristalle in 65 % Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 29. September 2000,
veränderte Fassung am 2. Januar 2001 [Z15877]

- [1] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292.
- [2] Siehe beispielweise: M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S.-I. Mikuriya, S. Kagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1272–1273.
- [3] S. L. Brock, N. G. Duan, Z. R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S. L. Suib, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2619–2628.
- [4] Siehe beispielweise: N. Guillou, Q. Gao, M. Nogues, R. E. Morris, M. Hervieu, G. Férey, A. K. Cheetham, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2C* **1999**, *2*, 387–392.
- [5] Siehe beispielweise: a) D. E. Akporiaye, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2594–2595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2456–2457; b) A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2801–2810, zit. Lit.; c) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56–77, zit. Lit.; d) T. Sun, J. Y. Ying, *Nature* **1997**, *389*, 704–706; e) M. E. Raimondi, J. M. Seddon, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 305–339, zit. Lit.; f) H. Li, A. Laine, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, *283*, 1145–1147; g) C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, Jr., M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295–298; h) P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature* **1997**, *388*, 735–741.
- [6] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klempner, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633–2656, zit. Lit.
- [7] Q. Huang, M. Ulutayag, P. A. Michener, S.-J. Hwu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10323–10326.
- [8] Die Struktur von K₂Cs₃Cu₃(P₂O₇)₂Cl₃ (CU-2-CuPO) zum Beispiel weist Achter- und Sechzehnringkanäle mit Poren durchmessern von 5.3 bzw. 12.7 Å auf, in denen sich das CsCl- bzw. das gemischte KCl-
- [9] Ausgehend von einer stöchiometrischen Mischung Na₂O/2CsCl/3CuO/2P₂O₅ wurde die Reaktionsmischung nach dem Erhitzen auf 550 °C einmal langsam abgekühlt und einmal abgeschreckt. Abschrecken ergab das Produkt CU-4 in hoher Ausbeute (ca. 80 %), während langsames Abkühlen zu einer Mischung aus der CU-4-Phase (ca. 50 %) und unbekannten Produkten führte. Nach der thermogravimetrischen Analyse zersetzt sich die CU-4-Phase bei ca. 560 °C; weitere Untersuchungen deuten darauf hin, dass sich das Temperaturfenster, in dem die CU-4-Phase existiert, von ca. 500 bis 550 °C erstreckt.
- [10] Kristallstrukturanalyse von Na₂Cu₃(P₂O₇)₂·2CsCl: $M_r = 921.2$, tetragonal, *P4₂/mnm* (Nr. 136), $a = b = 15.868(2)$ Å, $c = 13.238(2)$ Å, $V = 3333.1(8)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.671$ g cm⁻³, $\mu = 89.24$ cm⁻¹; farbloser, säulenförmiger Kristall, Kristallabmessungen: $0.53 \times 0.18 \times 0.14$ mm³; Nicolet-R3mV-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), ω -2θ-Scan, $T = 295$ K; 2119 unabhängige Reflexe gemessen, davon 1715 ($F > 4.0\sigma(F)$) für die Strukturlösung verwendet, Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur, basierend auf drei azimuthalen Scans ($\vartheta = 18.19^\circ, 22.01^\circ, 24.72^\circ$), Transmission: 0.43–0.62; SHELXTL-Plus-Software-Paket, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F|$, 145 Parameter, GOF = 1.14, $R/R_w = 0.032/0.040$, min./max. Restelektronendichte $-1.49/+1.88$ e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crys-data@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-411491 angefordert werden. TEXSAN: Single Crystal Structure Analysis Software, Version 1.6b, Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, USA, **1993**; „Scattering Factors for Non-Hydrogen Atoms“: D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV*, Kynoch Press, Birmingham, **1974**, Tabelle 2.2 A, S. 71–98; G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, London, **1985**, S. 175–189; G. M. Sheldrick, SHELXS-93, Göttingen, Deutschland, **1993**.
- [11] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [12] a) Ein mit *N,N,N’,N’*-Tetramethylenthylendiamin als Templat hergestelltes Galliumphosphat, [Me₂N(CH₂)₂NHMe₂]²⁺[Ga₄P₅O₂₀H]²⁻·H₂O, enthält eine 6.65×16.50 Å große Pore, die von 16 Ga/P-Atomen umschrieben wird: A. M. Chippindale, R. I. Walton, C. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1261–1262. b) Ein als JDF-20 bezeichnetes Alumophosphat, [Al₅P₆O₂₄H]²⁻·2[N(C₂H₅)₃H]⁺·2H₂O, weist Zwanzigerringe mit elliptischen, 6.2×14.5 Å großen Öffnungen auf: Q. Huo, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 875–876. c) Bei einem neuen TMCM-Festkörper, einem gemischtvalenten Vanadium(*IV/V*)-phosphat, (H₂en)₃[V^{IV}(H₂O)₂(V^{IV}O)₈(OH)₄(HPO₄)₄(PO₄)₄·(H₂O)₂]·2H₂O, resultieren aus dem Einbau von Ethylenediamin(en)-Molekülen elliptische, 7×18 Å große Kanäle: V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 601–603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 610–612.
- [13] Die Differentialthermoanalyse der stöchiometrischen Mischung ergab zwei exotherme Ereignisse bei 380 und 630 °C.
- [14] Eine wichtige Veröffentlichung mit dem Titel „Fascinating Alkali Halide Structures of Different Dimensionalities Incorporated in Host Lattices“ erschien nach dem Einreichen unserer Arbeit: R. Vaidhyannathan, S. Neeraj, P. A. Prasad, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3612–3615; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3470–3473.

CsCl-Salz befinden. Das Salz kann durch Waschen bei Raumtemperatur entfernt werden, was zur mikroporösen Verbindung Cs₂Cu₃(P₂O₇)₂·8.5H₂O führt.