

Ionisierung und Elektronendelokalisierung in Kalium-Zeolith-L: eine kombinierte Neutronenbeugungs- und ESR-Studie**

Paul A. Anderson*, A. Robert Armstrong und Peter P. Edwards*

Zeolithe, die selbst sehr wirkungsvolle Katalysatoren sind, werden wegen ihrer regelmäßig geformten intrakristallinen Kanäle und Hohlräume und der damit verbundenen großen inneren Oberfläche immer häufiger auch als Trägermaterial für Metallkatalysator-Dispersionen eingesetzt^[1]. Zur Untersuchung von Alkalimetall-Dispersionen in Zeolithen eignet sich die ESR-Spektroskopie besonders gut, da diese Metalle paramagnetisch sind, und es dabei unerheblich ist, ob sie als diskrete Atome oder als größere, metallartige Aggregate vorliegen^[2-5]. Ergaben diese Materialien Einlinien-ESR-Spektren, so wurde dies in der Regel darauf zurückgeführt, daß im Inneren der Zeolithporen Metallcluster oder -partikel vorliegen^[2-4]; neuere Untersuchungen ließen jedoch an dieser Interpretation Zweifel aufkommen^[5, 6]. Wir stellen nun die Ergebnisse der ersten kombinierten Struktur- und ESR-spektroskopischen Untersuchung eines in einem Zeolithträger dispergierten Alkalimetalls vor. Tritt Kaliumdampf mit Zeolith L in Wechselwirkung, so werden die Atome des Gastmetalls spontan ionisiert, und die dabei freiwerdenden Elektronen verteilen sich zwischen Kalium-Kationen, die um die eindimensionalen Kanäle des Zeolithwirts herum angeordnet sind.

Der blaßblaue Feststoff K_1/K_9 -L bildete sich bei der Umsetzung von dehydratisiertem Kalium-LTL (K_9 -L) mit einer definierten Menge Kaliumdampf, die mit einem Kaliumatom pro Elementarzelle äquivalent ist. Die Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten von unbeladenem K_9 -L und von K_1/K_9 -L konvergierte zu den in Tabelle 1 bzw. 2 zusammengefaß-

Tabelle 2. Strukturparameter von K_1/K_9 -L (Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 18.4503(5)$, $c = 7.4852(2)$ Å) [a].

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	B_{iso} [Å ²]	Besetzung
Si(1)/Al(1)	12 q	0.0911(4)	0.3553(4)	0.5000	1.5(1)	0.75/0.25
Si(2)/Al(2)	24 r	0.1673(3)	0.4999(3)	0.2113(5)	0.5(1)	0.75/0.25
O(1)	6 k	0.0000	0.2739(4)	0.5000	0.9(1)	
O(2)	6 m	0.1651(2)	0.3303(4)	0.5000	1.8(1)	
O(3)	12 o	0.2652(1)	0.5303(3)	0.2569(7)	1.8(1)	
O(4)	24 r	0.1011(2)	0.4148(3)	0.3191(4)	1.9(1)	
O(5)	12 o	0.4267(2)	0.8534(4)	0.2728(7)	2.2(1)	
O(6)	12 p	0.1457(3)	0.4777(3)	0.0000	1.5(1)	
K(2)	2 d	0.3333	0.6667	0.5000	0.9(3)	
K(3)	3 g	0.0000	0.5000	0.5000	3.3(4)	
K(4)	6 j	0.0000	0.3138(11)	0.0000	5.6(8)	0.92(6)

[a] $R_p = 0.055$, $R_{wp} = 0.046$, $R_e = 0.030$, $R_t = 0.061$.

ten endgültigen Strukturparametern; experimentelle und berechnete Diffraktogramme sowie die dazugehörigen Differenzprofile beider Kalium-Zeolithe sind in Abbildung 1 gezeigt. Sowohl in dehydratisiertem K_9 -L als auch in K_1/K_9 -L wurden nur drei Kaliumlagen, K(2), K(3) und K(4) ermittelt, die den Kationenlagen B, C bzw. D^[7] entsprechen (Abb. 2). Der Einschluß von Kaliummetall hatte zur Folge, daß die beiden

Tabelle 1. Strukturparameter von K_9 -L (Raumgruppe $P6/mmm$, $a = 18.483(1)$, $c = 7.4938(4)$ Å) [a].

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	B_{iso} [Å ²]	Besetzung
Si(1)/Al(1)	12 q	0.0921(6)	0.3546(6)	0.5000	2.0(2)	0.75/0.25
Si(2)/Al(2)	24 r	0.1666(5)	0.4990(4)	0.2110(7)	0.9(1)	0.75/0.25
O(1)	6 k	0.0000	0.2749(5)	0.5000	1.2(1)	
O(2)	6 m	0.1657(3)	0.3313(6)	0.5000	2.3(2)	
O(3)	12 o	0.2653(2)	0.5307(4)	0.2576(9)	1.7(1)	
O(4)	24 r	0.1004(4)	0.4143(4)	0.3225(6)	2.4(1)	
O(5)	12 o	0.4261(2)	0.8521(5)	0.2720(9)	2.4(1)	
O(6)	12 p	0.1457(4)	0.4779(4)	0.0000	1.7(1)	
K(2)	2 d	0.3333	0.6667	0.5000	2.0(5)	
K(3)	3 g	0.0000	0.5000	0.5000	3.5(6)	
K(4)	6 j	0.0000	0.3156(14)	0.0000	2.5(7)	0.72(7)

[a] $R_p = 0.043$, $R_{wp} = 0.029$, $R_e = 0.028$, $R_t = 0.070$.

[*] Prof. Dr. P. P. Edwards

School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. + 21/414-4403

Dr. P. A. Anderson^[†]

University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Dr. A. R. Armstrong

Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot (Großbritannien)

[†] Gegenwärtige Adresse: School of Chemistry, University of Birmingham (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council gefördert, das auch die apparativen Voraussetzungen für die Neutronenbeugungsuntersuchungen schuf. P. A. A. dankt der Royal Society für ein University Research Fellowship.

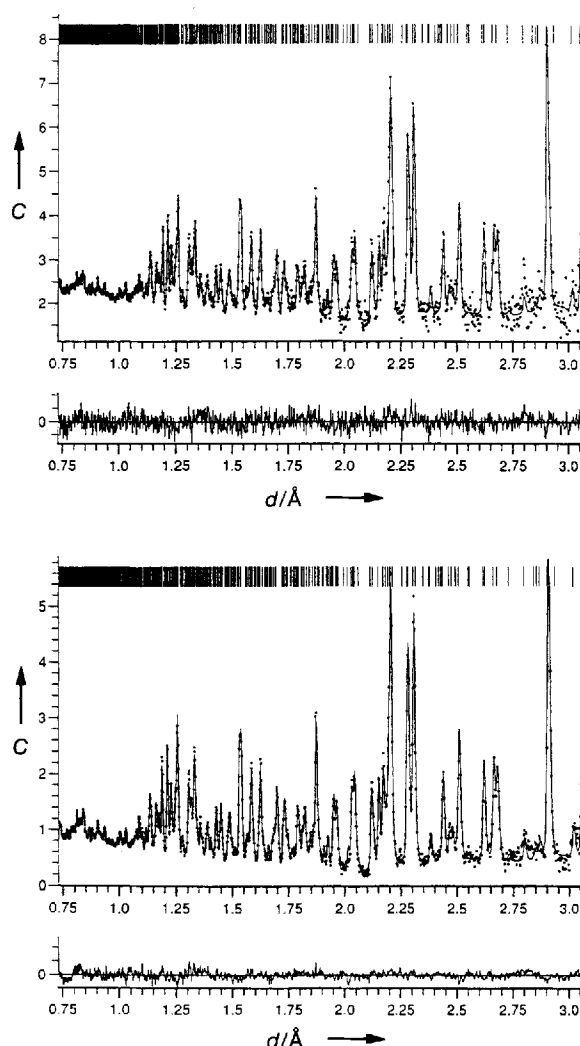


Abb. 1. Experimentelle und berechnete Diffraktogramme von dehydratisiertem K_9 -L (oben) und K_1/K_9 -L (unten) sowie die dazugehörigen Differenzprofile. C = normierte Zählrate.

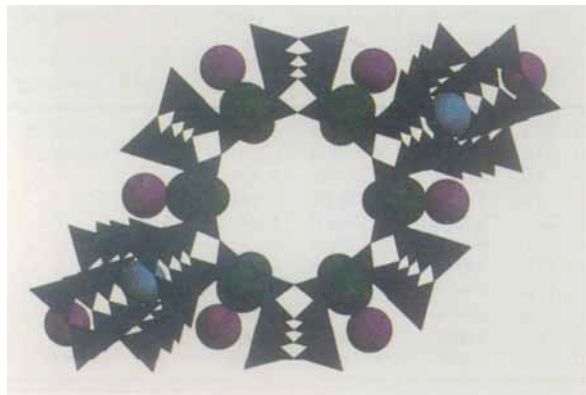


Abb. 2. Struktur von Zeolith L (Blick in Richtung c -Achse) mit den drei Kaliumlagen K(2), K(3) und K(4) in hellblau, lila bzw. grün.

Gitterkonstanten a und c verglichen mit K_9 -L geringfügig kleiner wurden; die signifikanteste Strukturänderung jedoch beim Übergang von K_9 -L zu K_1/K_9 -L war eine Zunahme der teilweisen Besetzung der K(4)-Lage von 0.72(7) auf 0.92(6) in den großen Kanälen, was hervorragend auf ein zusätzlich aus der Gasphase inkorporiertes Kaliumatom paßt.

Das in K_1/K_9 -L eingeschlossene Kalium befindet sich auf einer für Ionen üblichen Lage im Zeolithgerüst; dies ist ein überzeugender Beweis dafür, daß die neu hinzugekommenen Kaliumatome tatsächlich ionisiert wurden. Möglicherweise geben die Gastatome für die Koordination im Gerüst ihre Valenzelektronen ab, und diese treten dann mit den Kationen des Wirtgitters in Wechselwirkung. Dieser Prozeß wurde bereits für andere Natrium- und Kalium-Zeolithe diskutiert. In diesen Fällen bildeten sich paramagnetische Zentren des Typs $(M^+)_n e^-$, die aus einer definierten Zahl von Kationen bestehen, über denen ein Elektron delokalisiert ist^[2, 8, 9]. Im Falle von K_1/K_9 -L konnten solche Zentren ESR-spektroskopisch jedoch nicht nachgewiesen werden. Darüber hinaus war zwar das ESR-Spektrum von K_1/K_9 -L (Abb. 3) mit den ESR-Spektren von Kaliumclustern oder kleinen Kaliumpartikeln im Inneren von Zeolithporen in Einklang ($g = 1.9995 \pm 0.0003$, $\Delta H_{pp} = 2.65 \pm 0.05$ mT)^[2, 4], die Daten aus der Neutronenbeugung deuteten jedoch nicht auf Cluster- oder Partikelbildung hin.

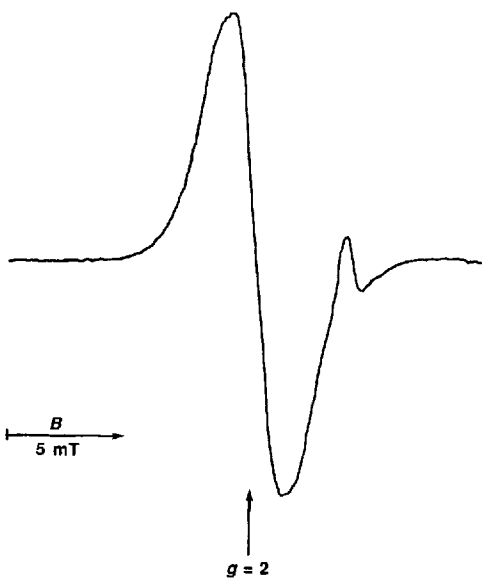


Abb. 3. ESR-Spektrum von K_1/K_9 -L bei 77 K.

Mit den für das K_4^{3+} -Zentrum ($n = 4$) bestimmten ESR-Linienbreiten und -Hyperfeinaufspaltungen^[2] haben wir ESR-Spektren (Abb. 4) für den Fall eines mit mehreren Kaliumatomen wechselwirkenden Elektrons simuliert, und wir schließen daraus, daß das experimentelle Spektrum aus Elektronenspins resultiert, die über einer so großen Zahl von Kationen delokalisiert sind, daß einzelne Hyperfeinaufspaltungen nicht mehr aufgelöst werden können. Anderson et al.^[5] zeigten, daß in diesen

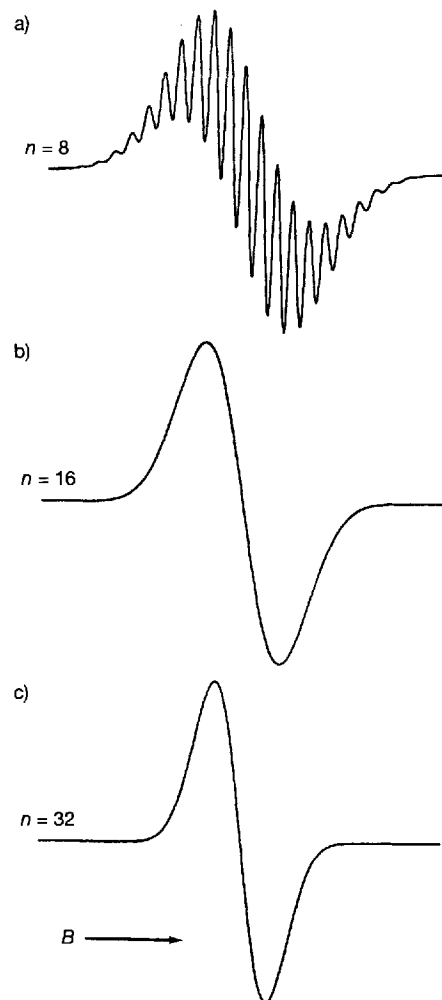


Abb. 4. Simulierte ESR-Spektren ($\Delta H_{pp} = 0.8$ mT, $a = 1.71 \times 4/n$ mT) für $(K^+)_n e^-$. a) $n = 8$, b) $n = 16$ und c) $n = 32$.

Fällen die Zahl der beteiligten Ionen aus der experimentell bestimmten Linienbreite des ESR-Signals abgeschätzt werden kann, woraus für K_1/K_9 -L $n \approx 30-40$ resultiert. In unserem Fall wies das ESR-Spektrum noch ein zweites, schwächeres Signal bei hohem Feld auf ($g = 1.9739 \pm 0.0005$), das ein Hinweis auf eine Anisotropie in der Probe sein könnte (Abb. 3). Dieses Phänomen wurde unseres Wissens zwar noch nie in Alkalimetall-Zeolithen beobachtet, es ist jedoch damit in Einklang, daß in der Gerüststruktur von Zeolith L eindimensionale Kanäle vorliegen (Abb. 2). Da aus der Neutronenbeugung eindeutig folgt, daß sich die zusätzlich eingeschlossenen Kalium-Ionen auf K(4)-Lagen in den großen Kanälen von Zeolith L befinden, ist es aus Gründen des Ladungsausgleichs wahrscheinlich, daß die freigesetzten Valenzelektronen in erster Linie mit den Kalium-Ionen auf diesen Lagen in Wechselwirkung treten, also primär wahrscheinlich im Inneren der großen Kanäle verblei-

ben. Soll diese Wechselwirkung mit 30 bis 40 dieser Kationen erfolgen, müßte jedes Elektron, falls es auf einen einzelnen Kanal beschränkt ist, effektiv über eine Strecke delokalisiert sein, die sechs bis acht Elementarzellen umfaßt, also 4.5 bis 6.0 nm. Durch Feinabstimmung der Elektronenkonzentration in den eindimensionalen Kanälen von Zeolith L sollte es also möglich sein, einen Ladungstransport entlang der Kanäle zu bewerkstelligen und eine einzigartige Verbindung herzustellen, die exakt angeordnete, ultrafeine, leitende Drähte enthält, die in der Größenordnung von Atomen liegen.

Experimentelles

K_1/K_9 -L wurde durch Reaktion von dehydratisiertem Kalium-Zeolith LTL (K_9 -L) (bezogen von Laporte) mit Kaliumdampf in abgeschmolzenen Quarzgefäßen hergestellt; die eingesetzte Kaliummenge entsprach dabei einem Kaliumatom pro Zeolith-Elementarzelle (ausführliche, allgemeine Arbeitsvorschrift siehe Lit. [5]). Das ESR-Spektrum des entstandenen blaßblauen Pulvers wurde mit einem Varian-E-109-Spektrometer im X-Band bei einer Frequenz von 9.3 GHz und einer Feldmodulation von 100 kHz aufgenommen. Die Mikrowellenfrequenz wurde mit einem Hewlett-Packard-5342-Frequenzzähler bis auf ± 1 kHz genau bestimmt, und die g -Werte wurden durch Vergleich des Resonanzfeldes mit dem des 1,1-Diphenyl-2-picryl(DPPH)-Radikals ermittelt ($g = 2.0036$).

Die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden bei Raumtemperatur mit dem POLARIS-Diffraktometer an der gepulsten Strahlungsquelle ISIS des Rutherford Appleton Laboratory durchgeführt. Da die Alkalimetall-beladenen Zeolithe sehr luftempfindlich sind, und dehydratisierte Zeolithe leicht Wasser absorbieren, wurden die Materialien in ihren ursprünglichen Quarz-Reaktionsgefäßen untersucht. Zur Eliminierung der Hintergrundsignale des amorphen Siliciumdioxids wurden auch die Daten eines leeren Reaktionsgefäßes gesammelt. Diese Daten wurden dann geglättet, skaliert und vom Diffraktogramm des Zeolithen subtrahiert, was einen fast rauschfreien Hintergrund ergab. Die Rietveld-Verfeinerung der Struktur wurde mit dem Programm TF14LS, das auf der Cambridge Crystallographic Subroutine Library [10] basiert, nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Als Streulängen für K, Si, Al und O wurden 0.367, 0.41534, 0.3449 bzw. 0.5803×10^{-12} cm eingesetzt [11]. Die Struktur wurde in der Raumgruppe $P6/mmm$ verfeinert, wie von Barrer und Villiger [7] und Newsam [12] beschrieben. Die Positionen der Gerüstatome wurden vor der Einführung der Kalium-Kationen verfeinert. Newsam hat zwar berichtet [12b], daß Silicium und Aluminium unterschiedliche Lagen bevorzugen, wir haben jedoch wegen der ähnlichen Streulängen beider Atomsorten während der Strukturbestimmung das theoretische Si:Al-Verhältnis von 3.0 für beide Positionen beibehalten. Die zusätzlichen Kaliumpositionen in K_1/K_9 -L wurden mit Differenz-Fourier-Analysen ermittelt.

Eingegangen am 2. November 1993 [Z 6471]

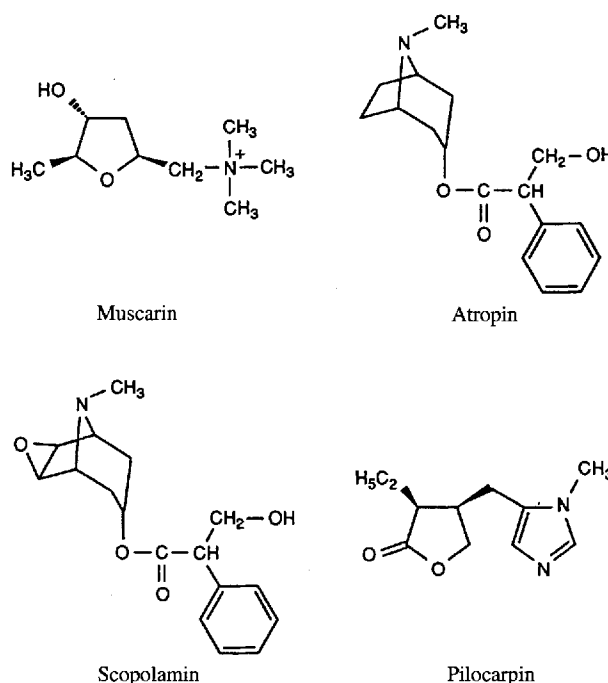
- [1] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1988, S. 117.
- [2] P. P. Edwards, M. R. Harrison, J. Klinowski, S. Ramdas, J. M. Thomas, D. C. Johnson, C. J. Page, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 982–984; M. R. Harrison, P. P. Edwards, J. Klinowski, J. M. Thomas, D. C. Johnson, C. J. Page, *J. Solid State Chem.* **1984**, 54, 330–341.
- [3] L. R. M. Martens, P. J. Grobet, W. J. M. Vermeiren, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 28, 935–941; P. J. Grobet, L. R. M. Martens, W. J. M. Vermeiren, D. R. C. Huybrechts, P. A. Jacobs, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters* **1989**, 12, 37–40; R. E. H. Breuer, E. De Boer, G. Geismar, *Zeolites* **1989**, 9, 336–340; F. Blatter, K. W. Blazey, A. M. Portis, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1991**, 44, 2800–2802.
- [4] K. W. Blazey, K. A. Müller, F. Blatter, E. Schumacher, *Europhys. Lett.* **1987**, 4, 857–861; Y. Katayama, K. Maruyama, H. Endo, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 117, 485–488; B. Xu, L. Kevan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2843–2847; *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2642–2645.
- [5] P. A. Anderson, P. P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10608–10618.
- [6] G. Schäfer, W. W. Warren, P. A. Anderson, P. P. Edwards, *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, 156–158, 803–806.
- [7] R. M. Barrer, H. Villiger, *Z. Kristallogr.* **1969**, 128, 352–370.
- [8] J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai, V. Schomaker, *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, 41, 328–349; P. A. Anderson, P. P. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 915–917; P. A. Anderson, D. Barr, P. P. Edwards, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1511–1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1501–1502.
- [9] P. A. Anderson, R. J. Singer, P. P. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 914–915.
- [10] J. C. Matthewman, P. Thompson, P. J. Brown, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, 15, 167–173; P. J. Brown, J. C. Matthewman, Rutherford Appleton Laboratory Report, RAL-87-010, 1987.
- [11] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, 3 (3), 26.
- [12] a) J. M. Newsam, *Mater. Res. Bull.* **1986**, 21, 661–672; b) J. M. Newsam, *J.*

Abbildung elektrostatischer Potentiale muscarinischer und nicotinischer Agonisten mit künstlichen neuronalen Netzen**

Johann Gasteiger* und Xinzhi Li

In biologischen neuronalen Netzen werden die Signale zwischen den Neuronen durch chemische Stoffe übertragen. Diese Neurotransmitter werden am Axonende eines Neurons ausgeschüttet, überqueren den synaptischen Spalt und binden an Rezeptoren in der postsynaptischen Membran des Dendriten eines zweiten Neurons, wodurch sie dort ein elektrisches Signal verursachen. Acetylcholin ist solch ein Neurotransmitter und kommt in einer Reihe von Neuronen des sympathischen und des parasympathischen Nervensystems vor. Es bindet an mindestens zwei verschiedene Rezeptortypen, an den muscarinischen und an den nicotinischen Rezeptor.

Muscarin dagegen ist wegen seines Ringsystems ziemlich starr und kann nur an den Rezeptor binden, dem es den Namen gegeben hat. Schema 1 zeigt Muscarin und drei weitere Moleküle, die als Agonisten von Muscarin wirken und ebenfalls nur an den muscarinischen Rezeptor binden.



Schema 1. Muscarin und drei seiner Agonisten: Atropin, Scopolamin, Pilocarpin.

Nicotin mit einer ebenfalls relativ starren Struktur wiederum bindet nur an den nicotinischen Rezeptor. Dies gilt auch für die anderen drei Verbindungen in Schema 2. Wir berichten hier, wie Ähnlichkeiten und Unterschiede in den Verbindungen, die je-

[*] Prof. Dr. J. Gasteiger⁽⁺⁾, Dr. X. Li
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Wir danken Prof. J. Zupan, Nationales Chemie-Institut, Ljubljana, Slowenien, für hilfreiche Diskussionen und Dr. J. Sadowski für seine Beiträge zur Berechnung molekularer Oberflächen und elektrostatischer Potentiale.

[+] Neue Adresse:
Computer-Chemie-Centrum der Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelbachstraße 25, D-91052 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-6566