

- [3] S. Fushiya, S. Yamada, M. Matsuda, S. Nozoe, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8201–8204.
- [4] J. Tempe, *Chem. Biochem. Amino Acids Pept. Proteins* **1993**, 7, 134; P. Guyon, M.-D. Chilton, A. Petit, J. Tempe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, 77, 2693; J. L. Firmin, G. R. Fenwick, *Nature* **1978**, 276, 842; W. S. Chilton, E. Hood, K. L. Rinehart, M.-D. Chilton, *Phytochemistry* **1985**, 24, 2945.
- [5] C. J. Blankley, J. S. Kaltenbronn, D. E. DeJohn, A. Werner, L. R. Bennett, G. Bobowski, U. Krolls, D. R. Johnson, W. M. Pearlman, M. L. Hoefle, A. D. Essenburg, D. M. Cohen, H. R. Kaplan, *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 992; M. Vincent, G. Rémond, B. Portevin, B. Serkiz, M. Laubie, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1677; A. Patchett, E. Harris, E. W. Tristram, M. J. Wyvatt, M. T. Wu, D. Taub, E. R. Peterson, T. J. Ikeler, J. ten Broeke, L. G. Payne, D. L. Ondeyka, E. D. Thorsett, W. J. Greenlee, N. S. Lohr, R. D. Hoffsommer, H. Joshua, W. V. Ruyle, J. W. Rothrock, S. D. Aster, A. L. Maycock, F. M. Robinson, R. Hirschmann, C. S. Sweet, E. H. Ulm, D. M. Gross, T. C. Vassil, C. A. Stone, *Nature* **1980**, 288, 280; R. Bicknell, B. Holmqvist, F. S. Lee, M. T. Martin, J. F. Riordan, *Biochemistry* **1987**, 26, 7291; J. Krapcho, C. Türk, D. W. Cushman, J. R. Powell, J. M. DeForrest, E. R. Spitzmiller, D. S. Karanewsky, M. Duggan, G. Rovnyak, J. Schwartz, S. Natarajan, J. D. Godfrey, D. E. Royono, R. Neubeck, K. S. Atwal, E. W. Petrillo, *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 1148; K. Hayashi, K. Nunami, J. Kato, N. Yoneda, M. Kubo, T. Ochiai, *ibid.* **1989**, 32, 289.
- [6] A. Demharter, Dissertation, Technische Universität München, 1992.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **9**: $C_{15}H_{28}N_2O_3$, $M_r = 284.4$; monoklin, $P2_1$ (Nr. 4); $a = 984.4(1)$, $b = 1000.9(1)$, $c = 1836.1(1)$ pm, $\beta = 104.57(1)$ ° (25 Reflexe bei hohen Beugungswinkel, $2\theta_{\min/\max} = 79.8/95.7$); $V = 1751.106$ pm 3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.079$ g cm $^{-3}$; $F(000) = 624$; CAD4, $Cu_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 154.184$ pm; $\mu = 5.7$ cm $^{-1}$; $\theta/2\theta$ -Scan, $1.0 < \theta < 70.0$; $t_{\max} = 90$ s. Bei $T = (293 \pm 1)$ K wurden 4621 Intensitäten gesammelt. Nach LP-Korrektur und der Korrektur einer geringfügigen Zersetzung (106.5 h, -7.7%) verblieben nach Mittelung 3945 unabhängige Reflexe. Strukturlösung durch Direkte Methoden, alle Schweratome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstofflagen sind in idealisierter Geometrie berechnet und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Die Rechnungen konvergierten bei $R = 0.063$ und $Rw = 0.062$ für alle Reflexe ($I > 0.0$) und für 361 Variable. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese blieb ohne Auffälligkeiten ($\epsilon_{\min/\max} = +0.25/-0.24$ e Å $^{-3}$). Die Zuordnung der absoluten Konfiguration an C7 erfolgte über die bekannte Konfiguration an C3. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturaufklärung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] W. Hörl, I. Ugi, noch unveröffentlicht.
- [9] „Formale Unterstützung bei Multikomponentenreaktionen – Automation der Synthesechemie“: I. Ugi, A. Dömling, B. Gruber, M. Heilingbrunner, C. Heiß, W. Hörl in *Software-Entwicklung in der Chemie* 9 (Hrsg.: R. Moll), Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt, 1995; I. Ugi, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **1995**, 44, 237.

Struktur und Dynamik von Methanol in einem Zeolithen**

Ernst Nusterer, Peter E. Blöchl* und Karlheinz Schwarz*

Die petrochemische Industrie ist heute sowohl zur Benzinverbesserung als auch zur Produktion von Feinchemikalien sehr stark von Zeolithkatalysatoren abhängig. Mehr als 80% des

[*] Dr. P. E. Blöchl
IBM Research Division
Forschungslaboratorium Zürich
CH-8803 Rüschlikon (Schweiz)
Telefax: Int. +1/724 0809
E-mail: blo@zurich.ibm.com

Prof. Dr. K. Schwarz, E. Nusterer
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9/158
A-1060 Wien (Österreich)
Telefax: Int. +1/586 8937
E-mail: kschwarz@email.tuwien.ac.at

[**] Wir bedanken uns beim IBM-T.-J.-Watson-Forschungszentrum für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit auf SP-Rechnern, die für diese Untersuchung verwendet wurden. Für interessante Diskussionen danken wir sowohl Dr. G. Eder-Mirth, die uns ihre noch unpublizierten Spektren überlassen hat, als auch Dr. A. Kogelbauer. Diese Arbeit wurde gefördert vom Schweizerischen Bundesamt für Bildung und Wissenschaft und vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF-Projekte 9213 und 10842).

heute produzierten Benzins war zumindest einmal während des Produktionsprozesses in Kontakt mit Zeolithen. Darüber hinaus werden diese als Katalysatoren in der industriellen Erzeugung von Benzin aus Methanol genutzt, einem Verfahren, mit dem zum Beispiel in Neuseeland 30% des Treibstoffes hergestellt werden. Zeolithen sind Aluminiumsilicate, die große Hohlräume (Käfige) aufweisen, die durch Kanäle miteinander verbunden sind. Nur Moleküle mit bestimmten geometrischen Eigenschaften können durch diese Poren in den Kristall eindringen. Saure Zentren, die über die ganze innere Oberfläche verteilt sind, aktivieren chemische Bindungen und sind die Ursache für die katalytischen Eigenschaften der Zeolithen. Diese sauren Zentren sind gewöhnlich AlOH-Gruppen, die SiO-Einheiten im Kristallgitter ersetzen. Die Wechselwirkung von Molekülen wie Methanol mit diesen sauren Zentren ist kaum verstanden, obwohl sie der Schlüssel für das Verständnis der katalytischen Funktion vieler Zeolithen wäre.

Die unmittelbarsten experimentellen Hinweise für den Mechanismus auf molekularer Ebene kommen von der IR-Spektroskopie^[1, 2]. Die Interpretation der gemessenen IR-Spektren^[2–4] ist jedoch noch immer umstritten. Vorschläge reichen von der Annahme, daß eine schwache Wasserstoffbrücke zwischen Methanol und dem sauren Zentrum gebildet werde, bis zur Hypothese, daß Methanol in Zeolithen vollkommen protoniert sei. Der beste Weg, um die gemessenen IR-Spektren mit der zugrundeliegenden atomaren Struktur in Verbindung bringen zu können, wäre der Vergleich der experimentellen Befunde mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen. Jedoch konnte bis heute keine Übereinstimmung zwischen berechneten^[5–8] und gemessenen IR-Spektren erzielt werden. Die größte Schwäche der bisher vorliegenden quantenchemischen Rechnungen war die Beschränkung auf kleine Zeolithfragmente.

Aus diesem Grund führten wir nun dynamische ab-initio-Elektronenstrukturberechnungen durch, um die Struktur und das Schwingungsspektrum von Methanol in einem Sodalith (Abb. 1) zu untersuchen. Wir diskutieren hier die Wechselwirkung eines periodischen Zeolithkristalles mit adsorbiertem Methanol bei endlichen Temperaturen. Dabei bestimmen wir die Adsorptionsstrukturen und ermitteln das Schwingungsspektrum, das sich direkt mit experimentellen IR-Spektren vergleichen läßt.

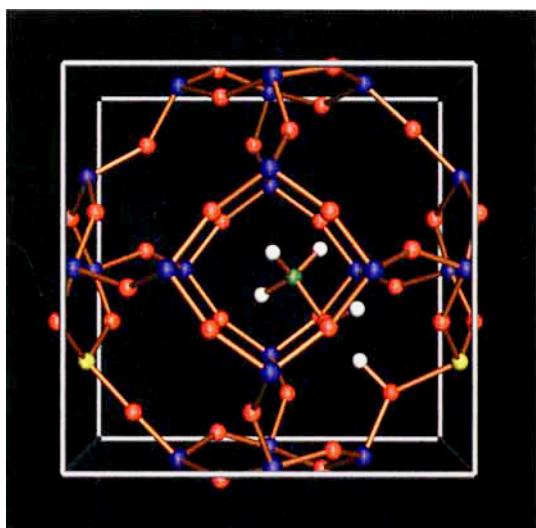


Abb. 1. Die Elementarzelle aus siliciumreichem Sodalith (Si = blau, O = rot, Al = gelb, H = weiß), die bei der vorliegenden Untersuchung verwendet wurde, ist innerhalb des Würfels (silber) zu sehen. Um den Sodalithkäfig zu ergänzen, sind auch die periodischen Abbilder jener Atome gezeigt, die an den Grenzflächen der Elementarzelle liegen.

Unsere Rechnungen beruhen auf der Dichtefunktionaltheorie^[9], inklusive Gradientenkorrektur für Austausch und Korrelation^[10, 11], auf der ab-initio-Moleküldynamik nach Car und Parrinello^[12] und der Methode der Projektoraugmentierten Wellen (PAW)^[13, 14]. Unser Ansatz ähnelt in der Genauigkeit durchaus korrelierten quantenmechanischen MP2-Methoden, berücksichtigt aber zusätzlich auch dynamische Effekte und endliche Temperaturen.

Zuerst untersuchen wir ein isoliertes saures Zentrum (das periodisch in jedem zweiten Sodalithkäfig wiederholt wird, Abb. 1) in einem siliciumreichen Sodalith^[15] und seine Wechselwirkung mit Methanol. Das entspricht einem Verhältnis von 11 Siliciumatomen auf ein Aluminiumatom. Anschließend werden wir zeigen, wie sich das so erhaltene Bild für aluminiumreiche Zeolithe ändert.

Wir führten Moleküldynamiksimulatoren in diesem aluminiumarmen Sodalith über 11 ps bei einer Temperatur von 400 K durch. Das Methanolmolekül nimmt während dieser Simulation eine Reihe von Konformationen ein, die anschließend minimiert wurden, um Grundzustandsstrukturen zu erhalten. Zwei Strukturtypen, **A** und **B**, in Abbildung 2 dargestellt, konnten

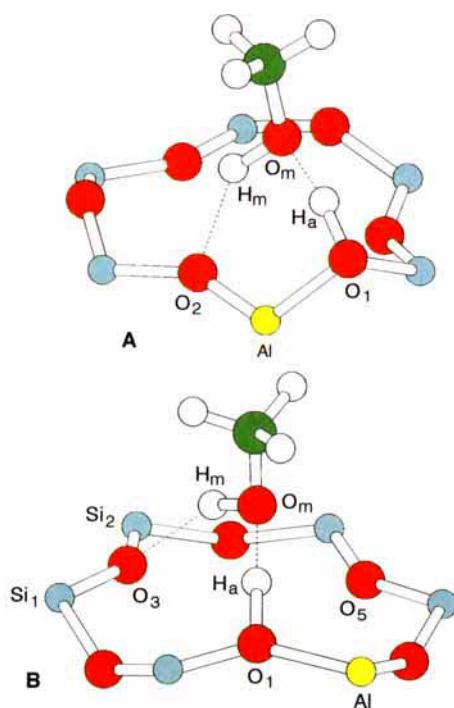


Abb. 2. Schematische Darstellung der bei der Adsorption von Methanol in Sodalith erhaltenen Strukturen **A** (oben) und **B** (unten). Vom Kristall ist nur ein Fragment in Form eines Ringes aus fünf Silicium- und einem Aluminiumatom sowie den dazwischenliegenden Sauerstoffbrücken gezeigt. Die gestrichelten Linien symbolisieren Wasserstoffbrückenbindungen. Weitere Details siehe Text.

beobachtet werden. In beiden bildet sich eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom des Methanols O_m und dem Proton H_a des sauren Zentrums. Diese Wasserstoffbrückenbindung ist mit einem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 2.4 Å wesentlich kürzer als eine typische Wasserstoffbrücke in Wasser ($O-O$ -Abstand = 2.9 Å) und bleibt während der ganzen Simulation erhalten. Eine zweite Wasserstoffbrückenbindung, die der Stärke nach durchaus den intermolekularen Bindungen in Wasser ähnelt (mit einem $O-O$ -Abstand von 2.7 Å in **A** und 2.9 Å in **B**), bildet sich zwischen dem Proton des Methanols H_m und mehreren Sauerstoffatomen des Zeolithgitters, was zur Bildung der Adsorptionsstrukturen **A** und **B** führt.

Bei endlichen Temperaturen wandert diese Wasserstoffbrücke relativ häufig zwischen verschiedenen Sauerstoffatomen. Struktur **B**, von der es zwei annähernd identische Formen gibt, wird hier zum ersten Mal beschrieben. Die Größe der bisher theoretisch untersuchten Zeolithfragmente war zu klein, um diese Struktur finden zu können, bei der die schwächere Wasserstoffbrücke mit einem Sauerstoffatom des Zeolithen gebildet wird, das (obwohl geometrisch nicht weit vom sauren Zentrum entfernt) durch mehrere Bindungen vom Zentrum getrennt ist. Wir erhalten für **B** eine etwas ($\approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) stabilere Struktur als für **A**.

Der kritische Test der hier vorgestellten Strukturmodelle gipfelt in der Frage, ob unsere Simulation auch die gemessenen IR-Spektren reproduzieren kann. Die Differenz der gemessenen Schwingungsspektren mit und ohne Methanol weist für viele verschiedene Zeolithe vier charakteristische Banden bei etwa 3500, 2900, 2400 und 1700 cm^{-1} auf^[4]. Unsere Spektren wurden als Histogramme der augenblicklichen Wasserstoffstreckenschwingungen ermittelt. Diese Frequenzen werden direkt mit $\omega = \pi/\tau$ aus der Periode τ zwischen zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Nulldurchgängen der Geschwindigkeit der Wasserstoffstreckenschwingung erhalten. Wir wählten dieses Verfahren, um auch die Anharmonizität des Systems, die eine relativ kurze Lebenszeit lokaler Schwingungsmoden bewirkt, berücksichtigen zu können. Es sollte jedoch erwähnt werden, daß dieses Verfahren nur für solche Streckenschwingungen verwendet werden kann, die deutlich von allen anderen Moden getrennt sind. Diese Methode erlaubt eine Voraussage der Streckenschwingung des freien sauren Zentrums (3570 cm^{-1}) in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden (3620 cm^{-1}), während die $O-H$ -Streckenschwingung des Methanols um ca. 3% unterschätzt wird. Abbildung 3 zeigt die von uns simulierten Schwingungsspektren von Methanol in Sodalith. Wir treffen folgende Zuordnung, die auch mit den experimentellen Daten übereinstimmt:

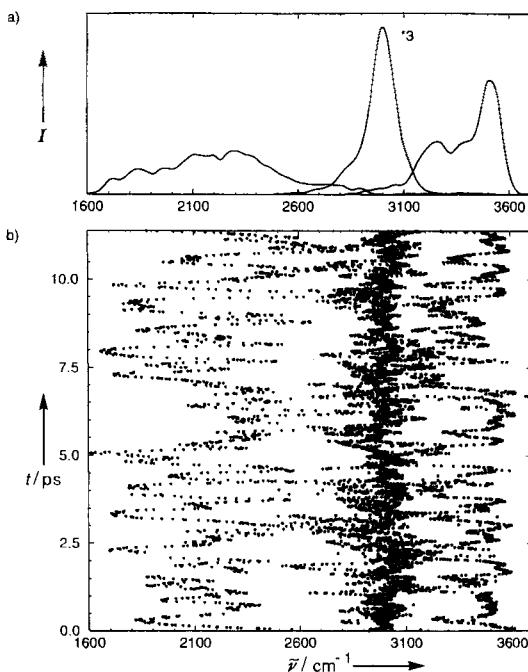


Abb. 3. a) Schwingungszustandsdichte I , die aus den berechneten Frequenzen ν der Protonenstreckenschwingungen und b) deren Zeitabhängigkeit ($\nu(t)$) erhalten wurde. Die Bande bei 3500 cm^{-1} im oberen Teil der Abbildung entspricht der $O-H$ -Streckenschwingung des Methanolprotons H_m ; die Bande bei 3000 cm^{-1} wird von den C-H-Streckenschwingungen der Methylgruppe des Methanols verursacht, während die tiefste Bande, die sich von 2600 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} erstreckt, durch die $O-H$ -Streckenschwingung des Protons am sauren Zentrum H_a entsteht.

1) Die Bande bei 3500 cm^{-1} wird der O-H-Streckschwingung des Methanols ($\text{O}_m\text{-H}_m$) bei $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet, im Gegensatz zu anderen Zuordnungen^[4], wonach das saure Zentrum an der Schwingung beteiligt ist. Diese IR-Bande konnte auch in Alkalimetallzeolithen, die keine Protonen beinhalten, beobachtet werden^[11]. Daher können in diesen Zeolithen nur „normale“ Wasserstoffbrücken (wie unsere „schwachen“) zwischen dem Proton des Methanols und Sauerstoffatomen des Gitters gebildet werden. Somit schließen diese experimentellen Befunde aus, daß Protonen des sauren Zentrums am Zustandekommen dieser Bande beteiligt sind.

2) Die C-H-Streckschwingungen bei $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, die durch schwache Wechselwirkungen mit dem Zeolithgitter um ca. $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ verbreitert werden, verschwinden, wenn die Methylgruppe deuteriert ist, wie neueste Messungen von Eder-Mirth zeigen. Daher müssen diese Moden C-H-Schwingungen sein, die beim Ersatz von Wasserstoff mit Deuterium zu tieferen Wellenzahlen verschoben werden.

3) Die O-H-Streckschwingungen des Protons am sauren Zentrum ergaben eine breite Bande von 1600 bis 2600 cm^{-1} und stimmen mit den experimentell ermittelten Bändern bei ungefähr 2400 cm^{-1} und 1690 cm^{-1} überein. In IR-Spektren von Methanol auf Alkalimetallzeolithen sind sie nicht zu finden^[11], in Übereinstimmung mit unserer Erklärung, daß diese Moden vom Proton des sauren Zentrums und dessen Wechselwirkung mit Methanol herrühren. Eine Kombinationsbande des Zeolithgitters bei ca. 2000 cm^{-1} , die bei Adsorption an Intensität abnimmt, mag das Zentrum der breiten Bande im experimentell ermittelten Differenzspektrum unterdrücken und daher eine Doppelbande vortäuschen.

In unserer Stimulation konnten wir einen Zusammenhang zwischen der Frequenz der O-H-Streckschwingung und der Länge der Wasserstoffbrücke feststellen, mit dem es möglich ist, Strukturinformationen aus den gemessenen IR-Spektren abzuleiten. Starke Wasserstoffbrückenbindungen mit kurzen O-O-Abständen korrelieren mit langen, geschwächten, kovalenten O-H-Bindungen und niedrigen O-H-Streckschwingungsfrequenzen. Wenn sich der O-O-Abstand erhöht, erreicht die Länge der kovalenten Bindung beinahe exponentiell den Abstand des freien sauren Zentrums, wobei sich die Frequenz der O-H-Streckschwingung annähernd linear mit der Verkürzung der kovalenten Bindung erhöht.

Zeolithen mit hoher Aluminiumkonzentration unterscheiden sich von aluminiumarmen sowohl im IR-Spektrum als auch in ihrer Reaktivität^[4, 16]. Besonders die Bande bei 3500 cm^{-1} scheint zu verschwinden, wenn das Silicium-Aluminium-Verhältnis auf den theoretischen Grenzwert von 1 zustrebt. Daher haben wir untersucht, wie Methanol gleichzeitig mit zwei sauren Zentren wechselwirkt. Wir finden, daß sich die Wasserstoffbrücke zwischen dem Alkoholproton H_m und einem Sauerstoffatom, das einem zweiten Aluminiumatom benachbart ist, um ca. 5% verkürzt, und diese somit stärker ist als eine Wasserstoffbrückenbindung von Methanol an einem isolierten sauren Zentrum. Erste Ergebnisse einer Simulation über 1 ps zeigen eine Verschiebung der $\text{H}_m\text{-O}_m$ -Streckschwingung um circa 400 cm^{-1} zu einer tieferen Frequenz (bezogen auf 3500 cm^{-1} , die entsprechende Frequenz in einem aluminiumarmen Sodalith). Das würde das Verschwinden der Bande bei 3500 cm^{-1} erklären. Zeolithen mit hohem Aluminiumgehalt weisen jedoch eine wesentlich reichere Palette an möglichen Adsorptionsstrukturen als aluminiumarme Zeolithen auf, ein Phänomen, das bisher noch wenig erforscht worden ist.

Wir haben Sodalith untersucht, um Prozesse zu studieren, die auch in komplexeren, für technische Anwendungen bedeutenden Zeolithen relevant sein dürften. Daher soll hier auch diskutiert werden, inwieweit sich unsere Ergebnisse auf andere Zeolithen übertragen lassen. Wir erwarten, daß Struktur A weitgehend unabhängig vom Typ des Zeolithen sein wird, da der Tetraederwinkel an den Si- und Al-Atomen beinahe immer erhalten bleibt. Struktur B hingegen hängt sehr stark von der lokalen Geometrie des Zeolithen ab. Sie setzt räumliche Nähe von topologisch entfernt liegenden Sauerstoffatomen voraus und kann somit nur in kleinen oder ausreichend stark deformierten größeren Ringen auftreten. Ringe, die nur aus vier tetraedrisch umgebenen Atomen und den zugehörigen Sauerstoffatomen bestehen, können durch Struktur B nicht überbrückt werden, weil in ihnen die Protonen der sauren Zentren nach außen zeigen. Da A und B sehr ähnliche Frequenzen im Schwingungsspektrum aufweisen, erwarten wir jedoch nur quantitative Unterschiede für jene Zeolithen, die Struktur B nicht bilden können. Die größten Abweichungen im IR-Spektrum sind jedenfalls in den Bereichen kleiner Frequenzen (siehe Abb. 3) zu erwarten, da diese sehr empfindlich auf die Bindungsstärke des sauren Protons zum Sauerstoff des Gitters reagieren.

Unsere Computerexperimente ermöglichen zum ersten Mal die Vorhersage der Adsorptionsstrukturen von Methanol in Zeolithen in Übereinstimmung mit allen vorliegenden experimentellen Befunden. Diese Information ist Grundlage zum Verstehen einer großen Klasse zeolithkatalysierter Reaktionen. Wir verwendeten einen theoretischen Zugang, der es uns erlaubt – bei hoher Genauigkeit – den Einfluß endlicher Temperatur auf die Dynamik von Molekülen in Zeolithen zu untersuchen, ohne auf die Simulation kleiner Zeolithfragmente beschränkt zu sein. Simulationen chemischer Reaktionen in Zeolithen sind bereits in Arbeit.

Eingegangen am 11. Mai,
veränderte Fassung am 11. August 1995 [Z 7977]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Methanol · Moleküldynamik · Wasserstoffbrücken · Zeolithen

- [1] G. Mirth, J. A. Lercher, M. W. Anderson, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3039–3044.
- [2] A. Ison, R. J. Gorte, *J. Catal.* **1984**, *89*, 150–158.
- [3] A. G. Pelmenschikov, R. A. van Santen, J. H. M. C. Wolput, J. Jänen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2179–2186.
- [4] G. Mirth, A. Kogelbauer, J. A. Lercher, *Proc. 9th Int. Zeolite Conf. Montreal, Canada 1992, Vol. II* (Hrsg.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, Boston, **1993**, S. 251–258.
- [5] J. Sauer, H. Horn, M. Häser, R. Ahrlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 26–32.
- [6] J. Sauer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2039–2057.
- [7] S. Bates, J. Dwyer, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM.)* **1994**, *306*, 57–65.
- [8] R. A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 273–294.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [10] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [11] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155–2160.
- [12] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471–2474.
- [13] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [14] Eine repräsentative Anwendung der PAW-Methode, findet sich bei P. Margl, K. Schwarz, P. E. Blöchl, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8194–8203. In dieser Arbeit wird das Schwingungsspektrum von Ferrocen berechnet.
- [15] D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature* **1985**, *317*, 157–158.
- [16] A. Kogelbauer, A. A. Nikolopoulos, J. G. Goodwin, Jr., G. Marcellin, *J. Catal.* **1995**, *152*, 122–123.