

Stichworte: Lithium · Oligosilane · π -Wechselwirkungen · Silicium

- [1] a) W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 268; b) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1–58.
- [2] a) [(Me₃SiLi)₂(tmeda)]₃: B. Teclé, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, *1*, 875–877; b) [(Me₃Si)₂SiLi(dme)]₃: G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29–42; c) [Ph₃SiLi(thf)₃] und [(Me₃Si)₂SiLi(thf)₃]: H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1–6; d) [(Me₃Si)₂SiLi(thf)₃]: A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694–2698; e) [(thf)₃Li(SiPh₃)₂Li(thf)₃]: G. Becker, H.-M. Hartmann, E. Hengge, F. Schrank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 63–74.
- [3] a) T. F. Schaaf, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7593–7594; b) W. H. Ilsley, T. F. Schaaf, M. D. Glick, J. P. Oliver, *ibid.* **1980**, *102*, 3769–3774.
- [4] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2630–2632.
- [5] Das Lithiumsilan **1a** eignet sich zur Synthese von Polysilandendrimeren; siehe A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4195–4196.
- [6] **1b**: ¹H-NMR ([D₈]Toluol, TMS): δ = 0.29 (s, 18 H, SiMe), 6.61 (t, J = 7.4 Hz, 1 H, arom. H), 6.82 (dd, J = 7.4, 7.7 Hz, 2 H, arom. H), 7.50 (d, J = 7.7 Hz, 2 H, arom. H); ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]Toluol, TMS): δ = 3.5, 125.0, 129.2, 136.1, 151.8; ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₈]Toluol, TMS): δ = –94.0, –9.9; ⁷Li{¹H}-NMR ([D₈]Toluol, LiCl in MeOH, extern): δ = –0.42.
- [7] Für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählte Einkristalle von **1a** und **1b** wurden passend geschnitten und in Kapillarglasröhrchen eingeschmolzen. Die Daten wurden im Falle von **1a** bei 150 K und im Falle von **1b** bei 286 K gesammelt (Rigaku-Denki-AFC-5 R-Diffraktometer, monochromatische Mo_{K α} -Strahlung (λ = 0.71069 Å), Graphitmonochromator). Strukturdaten von (**1a**)₂ (C₃₄H₅₀Li₂Si₆, M_r = 641.17): a = 9.714(9), b = 11.840(1), c = 9.571(2) Å, α = 112.25(2), β = 106.61(4), γ = 92.10(3)°, V = 963.2(18) Å³, triklin, Raumgruppe $P1$, Z = 1, ρ_{ber} = 1.105 g cm^{–3}. Der endgültige R -Wert betrug 0.0575 (R_w = 0.0612) für 3874 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$. – Strukturdaten von (**1b**)₂ (C₂₄H₄₀Li₂Si₆, M_r = 517.03): a = 12.651(4), b = 8.588(9), c = 15.786(4) Å, β = 101.34(2)°, V = 1681.7(20) Å³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Z = 2, ρ_{ber} = 1.029 g cm^{–3}. Der endgültige R -Wert betrug 0.0663 (R_w = 0.0664) für 2026 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59374 erhalten werden.
- [8] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–450.
- [9] Die ⁷Li-NMR-Signale von Lithiumsilanen liegen normalerweise in Kohlenwasserstoffen bei $\delta \approx 2.2$ und in THF bei $\delta \approx 0.5$, da die Komplexbildung durch THF eine monomere Struktur zur Folge hat; vgl. Lit. [4] und U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5982–5985.
- [10] Die ⁷Li-NMR-Signale von Ph₃SiLi, Ph₂MeSiLi und PhMe₂SiLi in THF erscheinen bei δ = 0.66, 0.61 bzw. 0.53 (Lit. [9]).
- [11] Neuere Veröffentlichungen über Wechselwirkungen zwischen Alkalimetallionen und Phenylgruppen: a) A. Sekiguchi, M. Ichinohe, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3215–3220; b) H. Bock, K. G. Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 720–722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 631–632; c) H. Bock, T. Hauck, C. Näther, *Organometallics* **1996**, *15*, 1527–1529.

Das mikroporöse Magnesiumalumophosphat STA-1: Synthese mit einem maßgeschneiderten Templat und Strukturaufklärung an einem Mikrokristall**

Graham W. Noble, Paul A. Wright*, Philip Lightfoot, Russell E. Morris, Kelly J. Hudson, Åke Kvik und Heinz Graafsma

Die Synthese neuartiger mikroporöser Materialien beruhte in den letzten zwanzig Jahren auf der Nutzung von kommerziell erhältlichen organischen Basen als Template. Erst in den letzten Jahren wurde deutlich, daß Laborsynthesen potentieller Template, die hohe Ausbeuten liefern und von leicht erhältlichen Vorläufern ausgehen, einen alternativen Ansatz bieten.^[1–3] Hat man bestimmte Porengrößen und -konnektivitäten als Zielvorstellung und entwirft danach die Templatmoleküle, so sollte man, sofern diese Moleküle eingebaut (und dann nachträglich entfernt) werden, die gewünschten Strukturmerkmale erhalten. Die Strukturen neuer mikroporöser Festkörper wurden bisher mit der Einkristall-Röntgenkristallographie gelöst oder, bei nur in Pulverform erhältlichen Materialien, entweder „ab initio“ aus den Pulverbeugungsdaten oder mit einer Kombination aus Elektronenmikroskopie und Molecular Modeling. Die Entwicklung von Mikrokristall-Beugungsverfahren an Synchrotron-Röntgenstrahlungsquellen hat die Grenze zwischen diesen beiden Kategorien neu definiert. Harding et al. haben die Tauglichkeit dieser Methode demonstriert, indem sie anhand von Beugungsexperimenten an Kristallen mit Volumina von nur 10⁴ µm³ bekannte mikroporöse Strukturen und Strukturen, die mit bekannten Gerüsten verwandt sind,^[4–5] gelöst haben. Dabei benutzten sie Synchrotron-Röntgenstrahlungsquellen und Flächendetektoren.

Wir berichten hier über die Synthese einer homologen Familie von Diammonium-Templaten und ihrer Anwendung als Template bei der Synthese der neuen, auf Alumophosphat-Zusammensetzung basierenden mikroporösen Festkörper STA-1 und STA-2 (University of St. Andrews). Die Templatkationen sind lineare Dichinuclidinium-Ionen der Formel [(C₇H₁₃N)-(CH₂) _{n} -(C₇H₁₃N)]²⁺. Sie wurden aufgrund der folgenden Eigenschaften ausgewählt: Flexibilität, Ladung und voluminöse Endgruppen, die für verknüpfte Porenräume sorgen sollten. Diese Ionen wurden bereits zur Synthese von Alumosilicat-Zeolithen eingesetzt; der kleinporige Zeolith SSZ-16 wurde mit Templatmolekülen erhalten, bei denen die Chinuclidineinheiten über eine Tetramethylenkette miteinander verbunden waren.^[1] Unter den festen Produkten unserer eigenen Synthesversuche bildet STA-1 Kristalle, die einer konventionellen Einkristall-Strukturanalyse nicht zugänglich sind. Hier berichten wir über die Strukturaufklärung an einem Mikrokristall unter Einsatz von Synchrotronstrahlung.

[*] Dr. P. A. Wright, G. W. Noble, Dr. P. Lightfoot, Dr. R. E. Morris, K. J. Hudson
The School of Chemistry
St. Andrews University
The Purdie Building, The North Haugh
GB-St. Andrews, Fife, KY16 9ST (Großbritannien)
Telefax: Int. +1334/473808
E-mail: paw2@st-andrews.ac.uk
Prof. Å. Kvik, Dr. H. Graafsma
European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (Frankreich)

[**] Wir danken der University of St. Andrews (G. W. N.), der Nuffield Foundation (P. A. W.) und der Royal Society of Edinburgh (R. E. M.) für die finanzielle Unterstützung, der ESRF für Meßzeit und dem EPSRC Solid State NMR-Service der UMIST, insbesondere Miss B. E. Gore, für die MAS-NMR-Spektren.

Dichinuclidinium-Ionen erwiesen sich als hervorragende Template für die Synthese von mikroporösen Magnesiumalumphosphaten. Mit $n = 3$ (n ist die Zahl der Methylengruppen in der Verbindungseinheit) bildete sich zu Erionit isotypes MgAPO-17 (das Templat hat wie Hexamethonium-Ionen^[6] die richtige Größe, um in die Käfige der Struktur zu passen). Mit $n = 4$ und 5 ist das Produkt das neue STA-2 mit unbekannter Struktur. Längere Template ($n = 6$ bis 10) dirigieren die Bildung der Alumophosphate MAPO-36 und MAPO-5 mit eindimensionalen großen Poren. Bei $n = 7, 8$ und 9 tritt STA-1 entweder phasenrein oder gemeinsam mit MAPO-5 auf. Es erscheint in Form von auf (001) abgestumpften tetragonalen Bipyramiden, deren äquatoriale Basisfläche Abmessungen von einigen wenigen bis zu 30–40 μm aufweist. STA-1 kann, wenn es gemeinsam mit MAPO-5 auftritt, wegen seiner geringeren Dichte leicht abgetrennt werden. Energiedispersive Röntgenbeugung (EDX) und thermogravimetrische Analyse (TGA) der Probe weisen auf eine Zusammensetzung $\text{Mg}_{0.18}\text{Al}_{0.82}\text{PO}_4 \cdot \text{R}_{0.094} \cdot 0.22 \text{H}_2\text{O}$ hin (R = Dichinuclidinium-Templat).

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Pulverbeugungsmuster des templathaltigen STA-1 (Abb. 1) wurde mit einer tetragonalen Elementarzelle indiziert: $a = 13.810$, $c = 21.969$ Å.

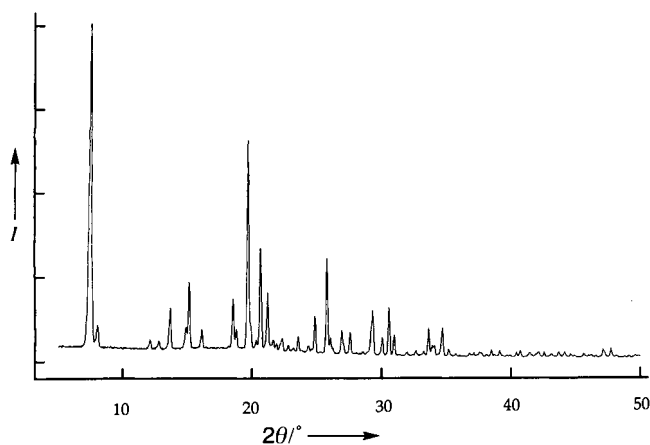


Abb. 1. Pulver-Röntgenbeugungsmuster des mikroporösen Magnesiumalumphosphats STA-1 (templathaltig), gemessen mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1.54056$ Å). I = Intensität (willkürliche Einheiten).

Die Symmetrie ist nahezu innen-zentriert, wird aber durch schwache Reflexe verletzt. Durch Dichtemessungen und TGA wurde die Gerüstzusammensetzung der Elementarzelle zu $\text{T}_{56}\text{O}_{112}$ bestimmt ($\text{T} = \text{Mg}, \text{Al}, \text{P}$). Die Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = Magic Angle Spinning) zeigt an, daß Aluminium ($\delta = 39.3$) und Phosphor ($\delta = -15.3$ (w), -19.3 (s), -23.0 (s), -26.0 (w)) tetraedrisch koordiniert sind. Die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen sind mit einem Einbau des Magnesiums in das Gerüst in Einklang. ^{13}C -MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß das Templat während der Synthese intakt geblieben ist. Versuche, die Struktur ab initio aus den Pulverbeugungsdaten zu lösen, waren erfolglos. Daher wurden Kristalle des mit dem Heptamethyldichinuclidinium-Templat hergestellten STA-1 an der European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble) untersucht (Einzelheiten der Strukturlösung siehe Experimentelles). 8 h Calcinieren des Materials bei 550 °C an Luft führt zu einem erheblichen Verlust an Kristallinität.

Die asymmetrische Einheit von STA-1 besteht aus zwei Viererringen, die an drei Ecken miteinander verbunden sind,

während die restlichen beiden Ecken unverknüpft bleiben (Abb. 2a). Das Gerüst läßt sich aber besser wie folgt beschreiben: Es besteht aus zwei Baueinheiten (Abb. 2b und 2c), von denen jede $4m$ -Symmetrie hat. Diese werden durch eine gemeinsame Fläche, einen Viererring, miteinander verbunden, wie Abbildung 2d zeigt. Man kann sich auch vorstellen, daß die in Abbildung 2b dargestellte Baueinheit durch das Verschmelzen von vier Untereinheiten über gemeinsame Kanten entsteht;

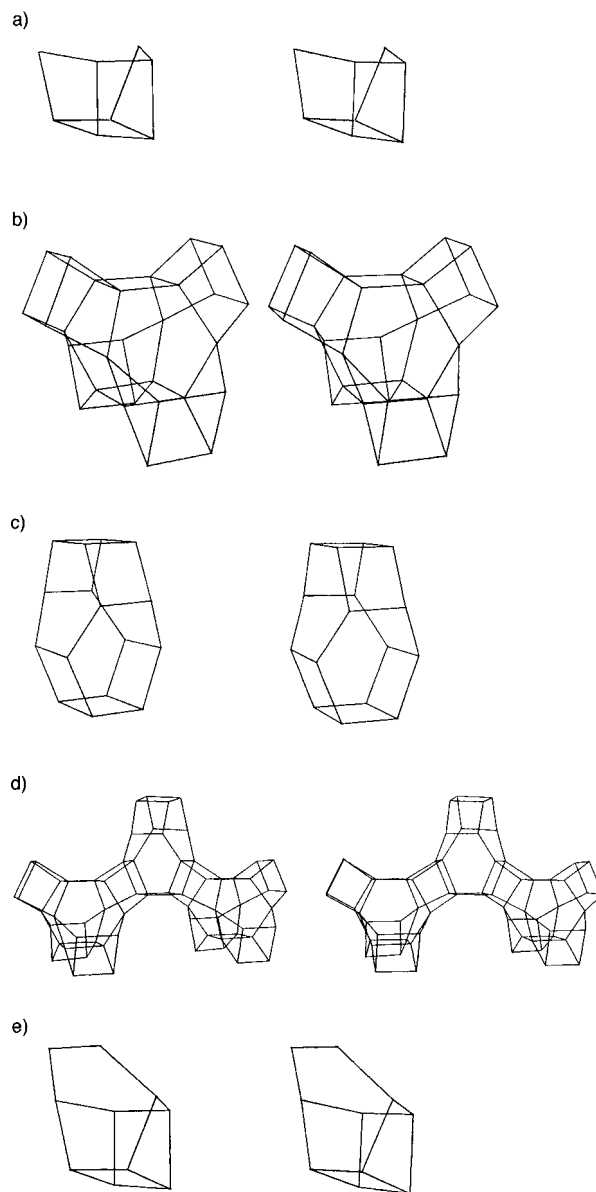


Abb. 2. Kristallstruktur von STA-1: Stereobilder der asymmetrischen Einheit (a) und der sekundären Baueinheiten (b, c). Die Verknüpfung zweier Baueinheiten aus b) zu einer des Typs c) wird in d) gezeigt. In der Struktur sind eigentlich vier solcher Einheiten über gemeinsame Vierer- und Sechseringe mit den Einheiten aus b) und c) verknüpft. Die Baueinheit aus b) läßt sich auch aus vier miteinander verschmolzenen Untereinheiten des in e) gezeigten Typs aufbauen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Sauerstoffatome fortgelassen.

diese Untereinheiten enthalten Vierer- und Sechseringe (Abb. 2e) des Typs, wie er in den Ketten der kürzlich beschriebenen Alumophosphate SAPO-40^[7] und UiO-7^[8] auftritt. Die Anordnung in der Elementarzelle ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Baueinheiten sind gemäß eines innen-zentrierten Gitters ange-

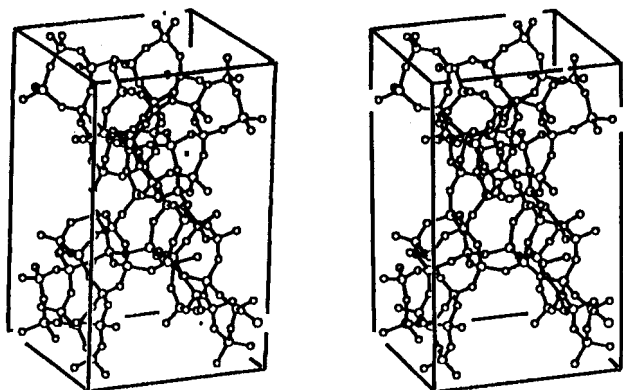


Abb. 3. Anordnung der sekundären Baueinheiten in der Elementarzelle. Die innen-zentrierte Symmetrie der Baueinheiten wird durch die Ordnung der Aluminium- (bzw. Magnesium-) und Phosphoratome über die Tetraederplätze der Alumophosphatstruktur durchbrochen.

ordnet. Die strenge Alternanz von Aluminium- (oder Magnesium-) mit Phosphoratomen auf den tetraedrischen Kationenplätzen erniedrigt die Symmetrie zu einer primitiven. Die Struktur besteht aus großporigen, von Zwölferringen begrenzten Kanälen, die parallel sowohl zu [100] und [010] verlaufen, aber in z-Richtung gegeneinander verschoben sind (Abb. 4). Diese Kanalsysteme sind in der z-Richtung miteinander verknüpft, wobei große Hohlräume gebildet werden. Die Konnektivität ist somit dreidimensional, auch wenn der Verlauf der Kanäle in der z-Richtung nicht gerade ist.

STA-1 hat eine sehr geringe Gerüstichte (13.4 Tetraeder pro 1000 \AA^3 bei Raumtemperatur). Sie ist nur wenig größer als die der auf Alumophosphat basierenden Festkörper mit der geringsten Dichte, AlPO-50 (12.5 Tetraeder pro 1000 \AA^3) und AlPO-37 (12.7), und kleiner als die von AlPO-46 (13.7), DAF-1 (14.1) und VPI-5 (14.2).^[9]

Die Synthese und die Strukturlösung von STA-1 unterstreichen sowohl das Potential des Templatdesigns bei der Herstellung neuartiger mikroporöser Festkörper als auch die Lei-

stungsfähigkeit moderner kristallographischer Einrichtungen an Synchrotronlaboratorien. Die eindeutige Abhängigkeit des Kristallisationsfeldes von STA-1 von der Länge der Oligomethylenkette, die die Dichinuclidinium-Endgruppen miteinander verknüpft, legt nahe, daß das Templat eine sehr spezifische und energetisch günstige Lage in der Nähe des Gerüsts findet. Der Ansatz, nach dem ein supramolekulares Templat von gewünschter Form durch Reaktion von leicht erhältlichen Ausgangsstoffen synthetisiert wird, sollte breite Anwendung bei der Herstellung von mikroporösen Festkörpern finden. Die Strukturlösung von STA-1 ist unseres Wissens nach die erste eines wirklich neuen Gerüsttyps mit Mikrokristallbeugung an einer Synchrotronstrahlungsquelle; bisher wurden mit dieser Methode bereits Strukturen von solchen Verbindungen gelöst, die verwandt sind mit bekannten, mit anderen Methoden bestimmten Strukturen. Die Leistungsfähigkeit dieser Technik ist so groß, daß auch mikroporöse Festkörper, die nur wesentlich kleinere Kristalle bilden als STA-1, gut untersucht werden können.

Experimentelles

Dichinuclidinium-Ionen der Formel $[(C_7H_{13}N)(CH_2)_n(C_7H_{13}N)]Br_2$, $n = 3-10$, wurden durch Reaktion von Chinuclidin mit α,ω -Dibromalkanen im Verhältnis 2:1 hergestellt (Ethanol, 70°C , 72 h). Die Dichinuclidiniumbromide wurden mit kaltem Ethylacetat gewaschen und getrocknet. ^{13}C -NMR-Spektren der Produkte wurden in D_2O -Lösung gemessen. Die Bromide wurden mit Ag_2O in die Hydroxide überführt, um so leicht saure oder neutrale Gele herzustellen. Dazu wurde Aluminiumhydroxid-Hydrat ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), Magnesiumacetat-Tetrahydrat, Orthophosphorsäure und das Dichinuclidiniumhydroxid zu destilliertem Wasser gegeben. Das Molverhältnis betrug 0.9:0.1:0.1:0.4:40. Die Gele wurden in PTFE-ausgekleideten Autoklaven aus rostfreiem Stahl ohne Rühren 48 h auf 190°C erhitzt. Die MgAPOs wurden mit Pulver-Röntgenbeugung charakterisiert (automatisiertes Stoe-STADI-P-Diffraktometer). Sie wurden auch thermogravimetrisch untersucht. Die Dichte von STA-1 wurde mit einer variablen Mischung von Diiodmethan (3.325 g cm^{-3}) und 1-Brombutan (1.276 g cm^{-3}) bestimmt. ^{31}P -, ^{27}Al - und ^{13}C -MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-400-MSL-Spektrometer erhalten. ^{13}C -NMR-Daten des Templates im STA-1 im festen Zustand ($\delta = 65.4, 56.1$ und eine breite Einhüllende von 30 bis 20 mit Maximum bei 24.5 für das Templat mit $n = 8$) stimmen gut mit jenen Signalen überein, die mit höherer Auflösung in Lösung gemessen wurden ($\delta = 64.31, 54.64, 27.73, 25.51, 23.40, 21.36, 19.10$). Die chemische Analyse wurde mit der energiedispersiven Analyse von Röntgenstrahlen durchgeführt, die in einem Elektronenmikroskop emittiert wurden.

Einkristall-Röntgenbeugungsdaten wurden an der Materials Science Beamline (ID-11, BL2) an der ESRF (Grenoble) gemessen [10]. Ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $30 \times 30 \times 30 \text{ \AA}$ wurde auf eine feine Glasfaser geklebt und auf einem Siemens-Dreikreis-Diffraktometer mit fixiertem Kappa-Kreis und Siemens-

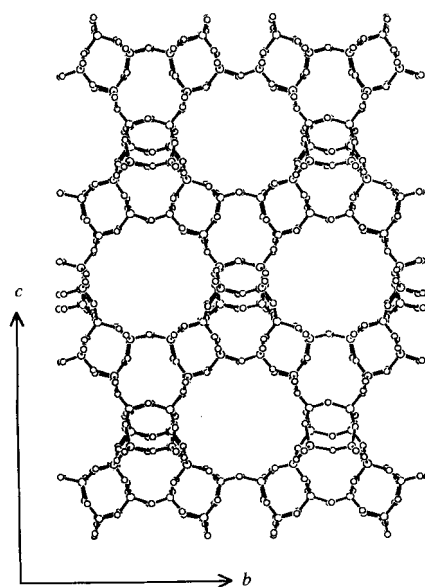


Abb. 4. Kristallstruktur von STA-1: Projektion der Struktur auf die (100)-Ebene, die die Zwölferring-Öffnungen der Kanäle zeigt. Diese schneiden eine weitere Gruppe von Kanälen, die in Richtung [010] verlaufen, wobei ebenfalls Zwölferringfenster entstehen. Die Abbildung zeigt auch die Sauerstoffatome.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von STA-1 bei 200 K.

Atom	x	y	z	B(eq) [\AA^2]
P(1)	0.3905(2)	0.1197(2)	0.1332(1)	1.60(7)
P(2)	0.1100(2)	0.1207(2)	0.1892(1)	1.69(7)
P(3)	0.2094(2)	-0.1143(2)	0.0563(1)	1.70(7)
P(4)	0.2953(2)	-0.2047(2)	0.2500	1.73(5)
Al(1)	0.2022(3)	0.1119(3)	0.0597(1)	1.76(8)
Al(2)	0.1156(3)	-0.1114(3)	0.1885(1)	1.85(8)
Al(3)	0.3900(3)	-0.1082(3)	0.1346(1)	1.96(8)
Al(4)	0.2950(2)	0.2050(2)	0.2500	1.57(5)
O(1)	0.3220(6)	0.1410(7)	0.0821(3)	3.0(2)
O(2)	0.3706(6)	0.1832(7)	0.1872(4)	3.3(2)
O(3)	0.3763(6)	0.0132(5)	0.1538(4)	2.4(2)
O(4)	0.4928(5)	0.1360(7)	0.1110(4)	2.5(2)
O(5)	0.1959(8)	-0.0099(5)	0.0369(4)	3.7(2)
O(6)	0.1260(6)	0.1403(6)	0.1220(3)	2.6(2)
O(7)	0.1812(6)	0.1848(6)	-0.0039(3)	3.1(2)
O(8)	0.1737(6)	0.1878(6)	0.2267(3)	2.5(2)
O(9)	0.1332(6)	0.0152(5)	0.2036(4)	2.5(2)
O(10)	0.3141(6)	-0.1304(7)	0.0715(4)	3.8(2)
O(11)	0.1439(6)	-0.1372(6)	0.1105(3)	2.9(2)
O(12)	0.0057(4)	0.1434(7)	0.2061(4)	2.5(2)
O(13)	0.1906(5)	-0.1879(7)	0.2353(3)	2.8(2)
O(14)	0.3577(6)	-0.1789(7)	0.1965(4)	4.0(2)

