

isotrop verfeinert. $R=0.040$ und $R_w=0.032$ für 316 Parameter. Die abschließende Fourier-Differenzsynthese ergab minimale und maximale Restelektronendichten von -0.77 bzw. $+0.67$ e Å³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-100634 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

[7] W. E. Hatfield in *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (NATO ASI Ser. Ser. C 1985, 140), S. 555.

[8] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4884.

Synthese eines kleinporigen mikroporösen Materials unter Verwendung eines computergestützt entworfenen Templats**

Dewi W. Lewis,* Gopinathan Sankar, Joanna K. Wyles, John Meurig Thomas,* C. Richard A. Catlow* und David J. Willock

Materialien mit im voraus festgelegten physikalischen und katalytischen Eigenschaften gezielt entwerfen und synthetisieren zu können ist ein häufig angestrebtes Ziel der Chemiker. Wie dies bei mikroporösen Feststoffen realisiert werden kann, besonders bei Synthesen, die unter Verwendung strukturstützender Reagentien, sogenannter Template, durchgeführt werden, wurde in den letzten Jahren gezeigt.^[1-3] Hier beschreiben wir, wie sich computergestützt ein organisches Templat entwerfen läßt, das zur Synthese eines mikroporösen Zielmaterials eingesetzt werden kann, wobei nicht nur die gewünschte kristalline Struktur resultiert, sondern auch eine Reihe im voraus festgelegter physikalischer Eigenschaften.

Mikroporöse Materialien auf Alumosilicat- und Alumophosphatbasis mit Chabazitstruktur (von der International Zeolite Association als CHA bezeichnet) werden bei vielen wichtigen Reaktionen als Katalysatoren verwendet. So sind SAPO-34-Materialien effiziente Katalysatoren der Umwandlung von Methanol in kurzkettige Olefine.^[4] Die Synthese dieser Materialien ist allerdings wegen der als Template verwendeten organischen Verbindungen, die die Bildung der Struktur erleichtern, indem sie in das Gerüst eingeschlossen werden, nicht ohne Probleme. In der Regel nutzt man kleine Amine zur Herstellung von Materialien mit CHA-Struktur, etwa Triethylamin, Cyclohexylamin und *N,N*-Diethyl-2-aminoethanol.^[5] Sowohl experimentelle Belege^[5] als auch Com-

puteruntersuchungen^[6] sprechen dafür, daß zwei solche Moleküle in den CHA-Käfig passen,^[7] die vollständige Besetzung aller Positionen mit Templatmolekülen für das Kristallwachstum aber nicht erforderlich ist. Bei Verwendung eines derartigen Templatsystems sind erstens relativ hohe Konzentrationen an Metallionen nötig, die geeignet sind, die zwei positiven Ladungen pro Käfig durch die protonierten Templatmoleküle auszugleichen (Al³⁺-Ionen werden durch M²⁺-Ionen und P⁵⁺-Ionen durch Si⁴⁺-Ionen ersetzt). Zweitens muß die Gerüstbildung langsam ablaufen, um das Ordnen der Templatmoleküle trotz dichtgepackter Konfiguration zu ermöglichen. Drittens ist wegen letzterem die konkurrierende Bildung anderer mikroporöser Phasen möglich, für die die Templatanordnung nicht so essentiell ist. Dies ist besonders bei Alumophosphatsynthesen bedeutsam, da ALPO₄-5 (AFI)-Strukturen leicht gebildet werden.^[8,9] Die zur Ladungskompensation im Gerüst vorhandenen Metallionen sind zwar die katalytisch aktiven Zentren, doch hohe Konzentrationen an ihnen können sich auch negativ auf die Stabilität und die Katalysatoreigenschaften des Materials auswirken.

Unser Ziel war daher die Synthese von Alumophosphatmaterialien mit CHA-Struktur unter Verwendung eines Templats, mit dem die genannten Probleme umgangen werden können. Das Templat sollte mit unserer kürzlich entwickelten Methode^[3] computergestützt entworfen werden. Dabei gingen wir davon aus, daß folgende Eigenschaften essentiell sind: a) Mit dem Templat muß das CHA-Material schnell und phasenrein entstehen, so daß keine oder nur geringe Mengen anderer mikroporöser Phasen gebildet werden. b) Das Templat muß in einer Konzentration von einem Molekül pro Elementarzelle vorliegen und den CHA-Käfig vollständig ausfüllen. c) Die Ladung des Templats soll variierbar sein, um unterschiedliche Metallionenkonzentrationen im Gerüst einstellen und so das Katalyseverhalten in gewissem Maß steuern zu können. Nachdem wir ein geeignetes Templatmolekül gefunden hatten, führten wir Synthesen durch und charakterisierten die erhaltenen Produkte röntgenpulverdiffraktometrisch und mit EXAFS-Spektroskopie.

Wir wendeten die Moleküldesignmethoden an, die in unserem ZEBEDDE-Programm^[3] enthalten sind, um ein Templat zu entwerfen, das die genannten Kriterien erfüllt. Bei dieser Methode werden an ein sogenanntes Keimmolekül Molekülfragmente aus einer Bibliothek angefügt, um zu größeren molekularen Einheiten zu gelangen. Dabei werden denkbare Baumöglichkeiten unter dem Aspekt minimaler van-der-Waals-Kontakte, d.h. nichtbindender Wechselwirkungen, zwischen der Gerüststruktur und dem Templat analysiert.^[3,10] Die potentiellen Template werden nach ihrer Bindungsenergie (einem Maß dafür, wie effizient sie in die Pore passen) sortiert, was einen Leitfaden für die Einschätzung der Wirksamkeit des Moleküls als Templat liefert.^[11]

Wir führten einige Simulationen durch, die an anderer Stelle detaillierter beschrieben sind,^[10] wobei wir Keime mit C₁- (Methan) bis C₄-Kettenlänge (*n*-Butan) verwendeten. Die Konzentration des resultierenden organischen Moleküls wurde jeweils auf eines pro Elementarzelle (oder Käfig) beschränkt. Als typische Template resultierten verzweigte Kohlenwasserstoffe und Amine (z.B. 3,3,6-Trimethyloctylamin und 6-Ethyl-octylamin), deren Strukturen zwei quer durch den Käfig verknüpften Triethylaminmolekülen ähneln; Triethylamin ist das übliche Templat für die Synthese von MeAPO-Materialien mit CHA-Struktur.^[10] Während diese Verbindungen unter dem Aspekt der Raumerfüllung als Template geeignet sein sollten, ist wegen ihrer Flexibilität, die viele Konformationen zuläßt, die Wahrscheinlich-

[*] Dr. D. W. Lewis, Prof. Sir J. M. Thomas
Department of Materials Science and Metallurgy
University of Cambridge
Pembroke St, Cambridge CB23QZ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/334567
E-mail: D.W.Lewis@msm.cam.ac.uk

Prof. C. R. A. Catlow, Dr. G. Sankar, J. K. Wyles, Prof. Sir J. M. Thomas
Davy Faraday Research Laboratory, The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle St., London W1X 4BS (Großbritannien)

Dr. D. J. Willock
Department of Chemistry
University of Wales, Cardiff
Cardiff CF11XL (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch den EPSRC (Personalmittel für J. M. T. und C. R. A. C. sowie ein CASE-Stipendium für J. K. W.) und den Oppenheimer Trust der University of Cambridge (Stipendium für D. W. L.) unterstützt.

keit gering, daß sich ein kristallines mikroporöses Material bildet.

Ein anderes von unserem Programm generiertes Molekül ist Bicyclohexan ($\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$)₂, das steifer ist und daher die genannten Nachteile nicht aufweist. Weiterhin würden wegen der Symmetrie dieses Moleküls Fehlernungen – sowohl Rotationsfehlernungen als auch durch Inversion bedingte Fehlernungen (das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte der Bindung zwischen den beiden Ringen) – die Wechselwirkungen zwischen ihm und dem Gerüst nicht signifikant verändern. Wir verwendeten diese Verbindung daher als Basis für unsere Synthesestrategie. Allerdings ist sie wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser bei typischen Hydrothermalsynthesen nicht einsetzbar. Wir modifizierten das Molekül daher durch Einführen von Stickstoffzentren – die Template sind meist Amine. Wenn Stickstoffzentren vom ZEBEDDE-Programm – was möglich ist – als Teil eines Molekülfragments automatisch eingeführt werden, werden ihre Positionen durch die Reihenfolge der Zufallsschritte festgelegt. Daher eignen sich Modifizierungen, die nach dem computergestützten Wachstum durchgeführt werden, besser zur Feineinstellung der Templateigenschaften. Die Analysefunktion des Programms unterscheidet außerdem Kohlenstoff und Stickstoff kaum, da sie zur Auswertung die van-der-Waals-Radien verwendet. Nach jeder Modifizierung wurden allerdings mit dem Discover-Programm^[12] Energieminimierungen durchgeführt, um sicherzustellen, daß die veränderte Verbindung immer noch als Templat geeignet war. Auch mußten wir die Verfügbarkeit und Synthetisierbarkeit der Verbindungen berücksichtigen. Da bei vorangegangenen Synthesen von Cobaltalumophosphaten mit CHA-Struktur Versuche mit Cobaltkonzentrationen von zwei Cobaltzentren pro Elementarzelle am erfolgreichsten waren, fiel unsere Wahl auf 4-Piperidinopiperidin zur ersten Bewertung von Templaten, deren Strukturen auf dem Bicyclohexanmotiv basieren; wichtig war dabei auch dessen kommerzielle Verfügbarkeit. Die Generierung von 4-Piperidinopiperidin in einer Chabazitumgebung aus einem Ethankeim ist in Abbildung 1a gezeigt, und in Abbildung 1b sieht man die energieminierte Struktur des Moleküls in einer nur aus Silicium- und Sauerstoffatomen bestehenden Elementarzelle von Chabazit. Unseren Rechnungen zufolge beträgt die Bindungsenergie von 4-Piperidinopiperidin – 54 kJ mol⁻¹, was gut mit den Bindungsenergien anderer Template übereinstimmt, die Materialien mit CHA-Struktur bilden^[6] – z. B. ist die Bindungsenergie von Cyclohexylamin – 61 kJ mol⁻¹.

Synthesen mit einer Gelzusammensetzung von 0.2 CoO:0.9 Al₂O₃:1.5 P₂O₅:30 H₂O:2.0 C₁₀H₂₀N₂ führten zu einer einphasigen, blauen, kristallinen Verbindung, die wir DAF-5 (Davy Faraday 5) nannten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts (Abb. 2a) konnte mit dem Programm TREOR^[13] leicht indiziert werden, wobei eine hexagonale Elementarzelle mit $a = b = 13.537$, $c = 15.480$ Å und $\alpha = \beta = 90.0$, $\gamma = 120^\circ$ resultierte (Zellvolumen: 2457 Å³), die denen des Minerals Chabazit und von CHA-Materialien ähnelt.^[14] Die Gegenwart des organischen Templats, das ungeordnet vorliegt, erschwerte eine vollständige Strukturbestimmung anhand der Röntgenpulverdaten, obwohl ein gutes Strukturmodell für das anorganische Gerüst erhalten werden konnte, das einer CHA-Käfigstruktur entspricht. Eine detaillierte Strukturbestimmung anhand von Einkristalldaten wird derzeit durchgeführt. Die Abbildungen 2b und 2c zeigen den Einfluß des Templats auf die relativen Intensitäten des Beugungsmusters; ein Vergleich der Intensitäten des Beugungsmusters der nichtcalcinierten DAF-5-Probe (Abb. 2a)

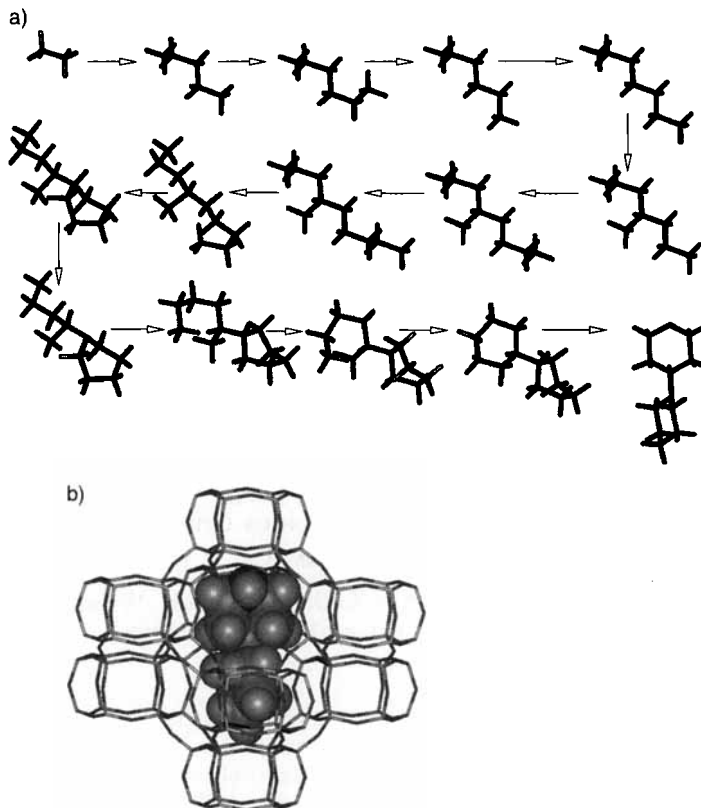


Abb. 1. a) Generieren von 4-Piperidinopiperidin mit dem ZEBEDDE-Programm^[3] aus einem Ethankeim in einer rein silicatischen Elementarzelle von Chabazit. Das Molekül ist so dargestellt, daß der Wachstumsprozeß möglichst deutlich wird und nicht so sehr die wahre Position im CHA-Käfig. Weitere Details finden sich in Lit.^[10]. b) Energieminimierte Position von 4-Piperidinopiperidin im CHA-Käfig.

mit denen eines typischen calcinierten CHA-Materials^[14] belegt analog das Vorliegen von Templatmolekülen in der DAF-5-Probe. Elementaranalysen ergaben Gerüstzusammensetzungen von Co_{0.28}Al_{0.72}PO₄, was gut mit der berechneten Zusammensetzung des Materials übereinstimmt, wenn man zwei Cobaltzentren pro Elementarzelle annimmt, um die zwei positiven Ladungen des Templats zu kompensieren (Co_{0.25}Al_{0.75}PO₄). EXAFS-Untersuchungen (Co-K-Kante) zufolge sind die Cobaltzentren im Gerüst auf tetraedrischen Plätzen eingebaut (Abb. 3). Die Co-O- und Co-P-Abstände sowie die Co-O-P-Winkel, die den EXAFS-Daten unter Verwendung der Mehrfachbeugungsmethode entnommen wurden,^[15,16] sind in Tabelle 1 aufgeführt und typisch für viele andere cobalthaltige Alumophosphate.^[17]

Die hier beschriebene Synthese von DAF-5, einem Cobaltalumophosphat mit CHA-Struktur, mit einem computergestützt entworfenen Templat belegt erneut, daß das computergestützte De-novo-Templatdesign ein wichtiges Hilfsmittel bei der Templatwahl ist, und ist ein Beispiel für A-priori-Materialdesign. Die Nachteile kleiner Template, die in einer Konzentration von zwei Molekülen pro Elementarzelle vorliegen – zu lange Syntheszeiten und dabei häufig Bildung mehrerer Phasen –, ließen sich mit unserem größeren Templat vermeiden, das nur in einer Konzentration von einem Molekül pro Elementarzelle vorliegt: Die Zielstrukturen wurden in weniger als vier Stunden bei recht niedrigen Temperaturen erhalten, ohne daß sich andere mikroporöse Phasen bildeten. Unserem weiteren Ziel, der Steuerung des Metallgehalts im Gerüst durch ein hinsichtlich der Ladung

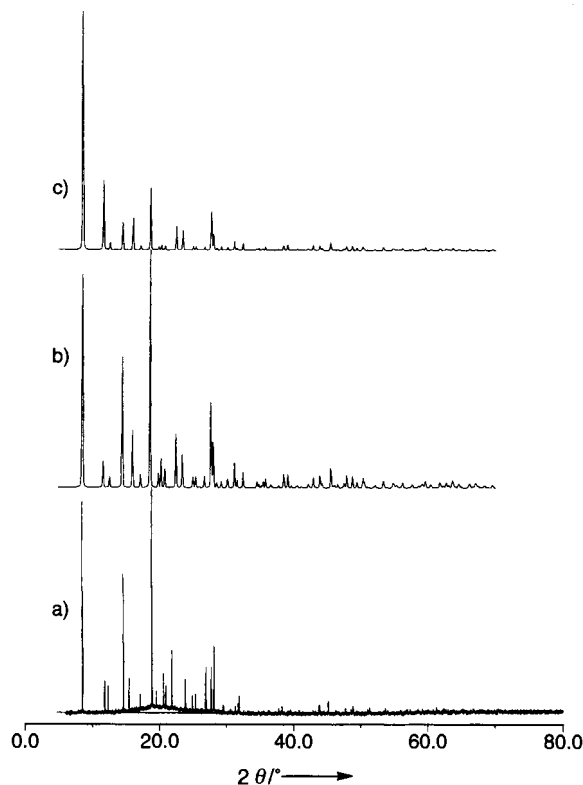


Abb. 2. Experimentelles Röntgenpulverdiffraktogramm von DAF-5 (a) und zum Vergleich die simulierten [19] Röntgenpulverdiffraktogramme eines Alumophosphats mit CHA-Struktur (Raumgruppe $P1$) in Gegenwart (b) und in Abwesenheit von Templat (c). Das Muster in (b) stimmt ausgezeichnet mit den experimentellen Reflexlagen und relativen Intensitäten überein. Zu berücksichtigen ist dabei, daß bei der Rechnung nur eine Templatorientierung verwendet wurde, wohingegen in den Realkristallen mehrere vorkommen. Die Reflexbreite ist in den simulierten Mustern größer als im experimentellen, das mit hochauflösender Synchrotronstrahlung aufgenommen wurde.

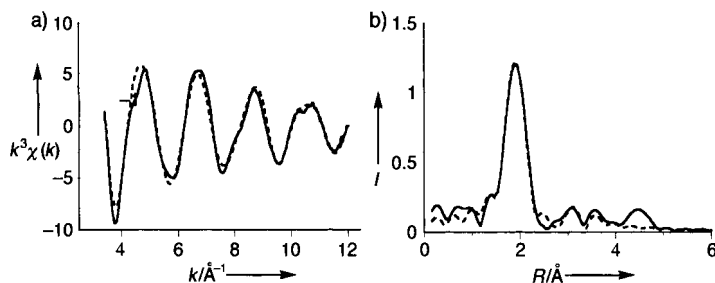


Abb. 3. a) EXAFS-Spektrum (Co-K-Kante) und b) zugehörige Fourier-Transformierte (I =FT-Größe) einer DAF-5-Probe nach der Synthese (nichtcalciniert). Die durchgezogene Linie gibt die experimentellen, die gepunktete die mit den in Tabelle 1 angegebenen Parametern berechneten EXAFS-Daten wieder.

Tabelle 1. Strukturparameter von DAF-5 aus EXAFS-Messungen (Co-K-Kante). N ist die Koordinationszahl, R der Atom-Atom-Abstand und σ^2 der Debye-Waller-Faktor. Der Anpassungsindex ist 14.18.

Atompaar	N	$R[\text{\AA}]$	$\sigma^2[\text{\AA}^2]$	Co-O-P
Co-O	4.1	1.94	0.0045	—
Co-P	2.6	3.17	0.006	133
Co-P	1.5	3.33	0.006	150

einstellbares Templat, sind wir ebenfalls näher gekommen. Wir haben hier zwar nur ein zweifach positiv geladenes Templat getestet, glauben aber, daß unter geeigneten Synthesebedingungen auch 4-Cyclohexylpiperidin (das im Gel einfach positiv geladen vorliegen würde) ein Material mit

CHA-Struktur bildet. Wir möchten außerdem darauf hinweisen, daß Bicyclohexan als Templat die Bildung reiner Silicat- oder Alumophosphatverbindungen dieses Strukturtyps ermöglichen sollte, wenn es in ein nichtpolares Synthesegel eingebracht werden kann. Gallophosphate (das sind Analoga von ALPOs) sind aus solchen nichtpolaren Gelen bereits erhalten worden, allerdings wurden andere Template verwendet.^[18] Wir glauben, daß das hier vorgestellte Verfahren effizient zur Synthese neuartiger mikroporöser Materialien eingesetzt werden kann.

Experimentelles

Zur Synthese von DAF-5 wurden Gele mit der Zusammensetzung $0.2\text{CoO}:0.9\text{Al}_2\text{O}_3:1.5\text{P}_2\text{O}_5:30\text{H}_2\text{O}:2.0\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$ verwendet, die aus Phosphorsäure, Aluminiumhydroxid, Cobalt(II)-acetat und 4-Piperidinopiperidin (alle von Aldrich) hergestellt wurden. Die Gele wurden in Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsätzen maximal 6 h auf 150 bis 165°C erhitzt. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden bei Raumtemperatur an der Station 2.3 des Daresbury-Synchrotrons ($\lambda = 1.3999 \text{\AA}$) in Kapillartechnik durchgeführt (dieses Synchrotron arbeitet bei 2 GeV mit typischen Strömen zwischen 120 und 250 mA). Die EXAFS-Spektren (Co-K-Kante) wurden an der Station 7.1 des Daresbury Laboratory bei Raumtemperatur aufgenommen und die Daten unter Verwendung mehrerer dort erhältlicher Programme (EXCALIB, EXBROOK, EXCURV92) analysiert.

Eingegangen am 9. Juni 1997 [Z10522]

Stichwörter: Alumophosphate • Materialien • Moleküldesign • Zeolithanaloga

- [1] J. M. Thomas, D. W. Lewis, *Z. Phys. Chem.* **1996**, *197*, 37–48.
- [2] M. E. Davis, *CHEMTECH* **1994**, *24*, 22–26.
- [3] D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. J. Hutchings, *Nature (London)* **1996**, *382*, 604–606.
- [4] a) J. A. Rabo, R. J. Pellet, P. K. Coughlin, E. S. Shamsoun in *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders* (Hrsg.: H. G. Karge, J. Weitkamp), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 1–17; b) J. Liang, H. Li, S. Zhao, W. Guo, R. Wang, M. Ying, *Appl. Catal.* **1990**, *64*, 31–40.
- [5] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, E. M. Flanigen, *Proc. Int. Conf. Zeolites 6th* **1984**, 97–109.
- [6] D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1112–1118.
- [7] J. M. Bennett, B. K. Marcus in *Innovation in Zeolite Materials Science* (Hrsg.: P. J. Grobet, W. J. Mortier, E. F. Vansant, G. Schulz-Ekloff), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 269–279.
- [8] M. G. Uytterhoeven, R. A. Schoonheydt in *Proceedings of the 9th International Zeolite Association Conference* (Hrsg.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, Boston, **1992**, S. 329–336.
- [9] F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, P. A. Barrett, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, S. M. Clark, G. N. Greaves, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1435–1436.
- [10] D. J. Willock, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, G. J. Hutchings, J. M. Thomas, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *119*, 415–424.
- [11] D. W. Lewis, C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11194–11202.
- [12] Discover 94.0, Molecular Simulations Inc., San Diego, **1996**.
- [13] P. W. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367–370.
- [14] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. von Ballmoos, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [15] G. Sankar, J. M. Thomas, G. N. Greaves, A. J. Dent, *J. Phys. IV* **1997**, *7*, 239–240.
- [16] G. Sankar, D. W. Lewis, F. Rey, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, noch unveröffentlicht.
- [17] P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8977–8985.
- [18] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, R. I. Walton, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 611–614.
- [19] Berechnet mit dem Solid Characterize module, InsightII 4.0.0, Molecular Simulations Inc., San Diego, **1996**.