



Abbildung 4. Schematische Wiedergabe der Alkylkettenanordnung in **4**.

Gerüst für nach *innen* weisende, flexible Seitenketten (Abbildung 4).<sup>[15]</sup>

Eingegangen am 27. Januar 2000 [Z14605]

- [1] a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 7, 471; b) S. Chandrasekhar in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 749.
- [2] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485.
- [3] O. Y. Mindyuk, M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. C. Nelson, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1363.
- [4] a) J.-M. Lehn, J. Malthête, A. M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794; b) G. Lattmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 182B, 299.
- [5] A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivý, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1375.
- [6] a) S. Höger, A.-D. Meckenstock, S. Müller, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2421; b) S. Höger, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, 37, 2685.
- [7] Eine der Voraussetzungen für die Bildung columnarer flüssigkristalliner Phasen ist ein optimales Ausfüllen der Peripherie des zentralen Kerns mit lateral angebrachten Seitenketten (B. Kohnke, K. Praefcke, *Chem. Z.* **1985**, 109, 121). Wegen der Größe unserer starren Strukturen ist daher bei der Anbindung von nur vier Octadecyloxyketten das Auftreten dieser Phasen eher unwahrscheinlich.
- [8] Bei längerem Tempern von **2** über 220 °C, einer Temperatur, die deutlich über dem Klärpunkt von **4** liegt, ist eine partielle Zersetzung nicht auszuschließen.
- [9] Die genaue Art der nematischen Phase (nematisch-discotisch, nematisch-columnar usw.) konnte bisher nicht bestimmt werden.
- [10] Kristalle von **4** wurden durch langsames Eindampfen einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten: C<sub>174</sub>H<sub>220</sub>O<sub>8</sub>, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *a* = 9.729(4) Å, *b* = 16.124(4) Å, *c* = 24.746(7) Å,  $\alpha$  = 106.248(21)°,  $\beta$  = 98.083(29)°,  $\gamma$  = 89.741(20)°, *V* = 3687.6 Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.069 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 4.633 cm<sup>-1</sup>, *T* = 165 K. Nonius-CAD4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Cu $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 1.5418 Å,  $\theta/2\theta$ -Scans, 5958 unabhängige Reflexe, davon 3028 beobachtet (*I* > 3 $\sigma$ (*I*)), empirische Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen *F* mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C- und O-Atome verfeinert; die H-Atome wurden mit einem Reitermodell berücksichtigt. Die Rechnungen konvergierten bei *R* = 0.0569, *R*<sub>w</sub> = 0.0571. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-139443“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Nematische und smektische Phasen werden auch bei einer Reihe anderer alkylierter formstabiler Makrocyclen beschrieben, z.B.: a) C. C. Ling, R. Darcy, W. Risse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 438; b) N. Usol'tseva, K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Liq. Cryst.* **1994**, 16, 601. In all den Fällen ist aber die lichte Weite der Ringe deutlich geringer, so dass eine vollständige intraannuläre Anordnung der Seitenketten auszuschließen ist.
- [12] V. Enkelmann in *Electronic Materials: The Oligomeric Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 295.
- [13] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. 1, Academic Press, New York, **1973**, S. 91.
- [14] a) S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2713; b) D. L. Morrison, S. Höger, *Chem. Commun.* **1996**, 2313.
- [15] Die Untersuchung der Konformation von **4** in der Schmelze sowie die weiterer Makrocyclen mit intraannulären flexiblen Gruppen ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

## Voraussage anorganischer Strukturen durch automatisierte Anordnung von Sekundärbausteinen (AASBU-Verfahren)\*\*

Caroline Mellot Draznieks,\* John M. Newsam, Alan M. Gorman, Clive M. Freeman und Gérard Férey\*

Die Simulation der Kristallstrukturen und Eigenschaften von Festkörpern ist ein wichtiges Thema in den Materialwissenschaften und wurde früh als große Herausforderung gesehen. Eine Vielzahl an Ansätzen zur Voraussage von Kristallstrukturen ist mittlerweile beschrieben:

- 1) Die lokale Optimierung von genäherten, vorkonstruierten Modellen durch Potentialmethoden oder First-Principles-Ansätze.<sup>[1, 2]</sup>
- 2) Der Monte-Carlo-Ansatz oder genetische Algorithmus, der auf der Packung von Molekülkristalle beruht.<sup>[3]</sup>
- 3) Das Anordnen von Atomen oder Ionen bei vorgegebener Elementarzelle und Symmetrie durch simuliertes Tempern<sup>[4-9]</sup> oder einen genetischen Algorithmus.<sup>[10]</sup>
- 4) Rechenoperationen, mit denen zweidimensionale periodische Schichten verbunden werden.<sup>[11]</sup>
- 5) Die Spezifizierung von Gerüststrukturen<sup>[12-14]</sup> bei vorgegebener Einschränkung von Symmetrie und Konnektivität.<sup>[15]</sup>

Die Motivation für diese Berechnungen ist, den oft schwierigen Prozess der Kristallstrukturaufklärung zu erleichtern, eine Vorstellung von unterschiedlichen, aber verwandten Strukturen zu ermöglichen und die Zahl wahrscheinlicher Strukturen in einem System einzuschränken.<sup>[5]</sup> In bestimmten Fällen können diese Methoden durch die Kombination des molekularen Aufbaus mit anderen gewünschten Struktureigenschaften, z.B. der Mikroporosität, auch für wirkliches Strukturdesign eingesetzt werden.

Allein die Kenntnis der Kristallstruktur eines Materials ermöglicht es im Allgemeinen noch nicht, verlässliche Routen zu seiner Synthese zu entwickeln. Inspiriert durch den heutigen Stand der Molekülchemie, in der sinnvolle Synthesekonzepte mittlerweile selbstverständlich sind, ist es eine interessante Frage, wie sich derartige Konzepte auf die Herstellung anorganischer Festkörper, z.B. von Zeolithen<sup>[16, 17]</sup> oder größerporigen Materialien,<sup>[18-21]</sup> übertragen lassen. Der Wunsch, virtuelle Kataloge von Strukturen zu entwickeln, die durch rationale Synthesen zugänglich werden könnten, wird verstärkt durch die moderne Entwicklung von kombinatori-

[\*] Dr. C. Mellot Draznieks, Prof. G. Férey  
Institut Lavoisier – UMR CNRS 8637  
Université de Versailles St. Quentin  
45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 1-3925-4358  
E-mail: mellot@chimie.uvsq.fr, ferey@chimie.uvsq.fr  
Prof. J. M. Newsam, Dr. A. M. Gorman, Dr. C. M. Freeman  
Molecular Simulations, Inc.  
9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt. Wir danken F. J. J. Leusen, G. Engel und A. K. Cheetham für wertvolle Hilfe und Diskussionen.

schen Hochdurchsatz-Ansätzen in der Anorganischen Chemie (siehe Lit. [22, 23], zit. Lit.).

Die Voraussage periodischer anorganischer Strukturen ist schwierig, da die chemische und strukturelle Vielfalt anorganischer Materialien zahlreiche Freiheitsgrade zur Folge hat. Jede Methode zur Verminderung der Zahl an Freiheitsgraden stellt daher einen potentiell wertvollen Schritt dar. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung von „Sekundärbausteinen“ (secondary building units, SBUs), aus denen sich das eigentliche Material konstruieren lässt. Viele periodische anorganische Strukturen können als Elementareinheiten oder als ein-, zwei- oder auch dreidimensional aus SBUs zusammengesetzt beschrieben werden. Verwandte Strukturen lassen sich anhand der Verknüpfung der SBUs unterscheiden. Während SBUs schon vielfach zur Beschreibung und Charakterisierung von Strukturen eingesetzt wurden,<sup>[12, 16, 24]</sup> ist ihre Verwendung bei der Berechnung von Modellen bislang unbekannt.

Wir beschreiben nun eine allgemeine Rechenmethode (automated assembly of secondary building blocks, AASBU) zur Erstellung virtueller Kataloge sinnvoller anorganischer Strukturen, die auf der Verwendung von SBUs basiert. Die Implementierung erfolgte nach folgenden Kriterien: 1) keine expliziten Einschränkungen bezüglich der Natur oder Größe der verwendeten SBUs, 2) keine expliziten Einschränkungen bezüglich der Dimensionalität der Elementarzelle bei gleichzeitiger Option, die Raumgruppe vorab zu definieren, 3) die Fähigkeit, eine oder mehrere Arten von SBUs einzubauen und dabei auch den Einschluss von Adsorbaten, wie Templatmolekülen, zu berücksichtigen, 4) die Anpassung an unterschiedliche Arten von Inter-SBU-Verknüpfungen, um so Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfungen zu ermöglichen, und 5) eine große Flexibilität in der Definition der Verknüpfungspunkte. Gegenüber Ansätzen, die von „freien Atomen“<sup>[6–10]</sup> oder auch „freien Tetraedern“<sup>[5]</sup> ausgehen, verringert die Verwendung von SBUs die Zahl möglicher Strukturtypen erheblich. Dies ist von erheblichem Vorteil, da die große Zahl erzeugter Strukturen ein substantielles Hindernis bei der Anwendung bisheriger Methoden zur Strukturvoraussage war.<sup>[5]</sup> Noch wichtiger ist jedoch die Tatsache, dass mit diesem Modell erhaltene virtuelle Kataloge anorganischer Strukturen zumindest für bestimmte Strukturklassen verlässlicher bezüglich einer rationalen Synthesepipeline sein werden. So ist bekannt, dass eine Struktureinheit, in der zwei Oktaeder und zwei Tetraeder eckenverknüpft sind (siehe Abbildung 1), experimentell zugänglich ist,<sup>[25]</sup> wobei je nach den genauen Bedingungen zwei verschiedene periodische Anordnungen resultieren: die des dreidimensionalen AlPO-CJ2<sup>[26]</sup> und die des schichtenförmig aufgebauten Analogons mit der Minyulitstruktur.<sup>[27]</sup>

Außer der SBU werden für eine gegebene Simulation noch die Zahl an SBUs pro Elementarzelle und die Raumgruppensymmetrie vorgegeben. Im allgemeinsten Fall kann eine Suche in der Raumgruppe *P1* durchgeführt werden. Die Symmetrie der erzeugten Strukturen wird dann systematisch durch eine „Find\_Symmetry“-Analyse bestimmt. Die Simulationen liefern eine Liste möglicher Strukturen mit Raumgruppe, Zellenparametern und Atompositionen, sortiert nach

Energieinhalt (Kosten). Diese können dann mit Hilfe kristallographischer Methoden mit existierenden Strukturen verglichen werden.

Der erste Schritt einer AASBU-Rechnung ist die Ausarbeitung eines geeigneten SBU-Katalogs, z.B. für eine Verbindung vom Typ  $M_xL_y$  (*M*: Zentralatom, *L*: koordinierende oder „Liganden“-atome). Mehrere SBUs, die aus bekannten Klassen anorganischer Strukturen extrahiert wurden, sind in Abbildung 1 gezeigt. Der nächste Schritt ist die Definition der

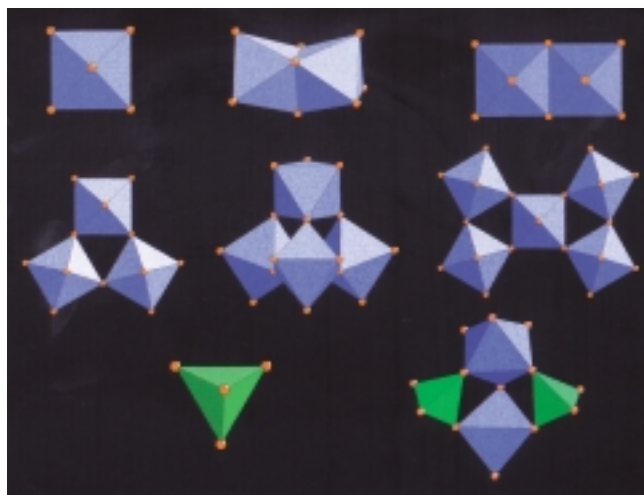


Abbildung 1. Beispiele für beim AASBU-Verfahren verwendete Bausteine (grün: Tetraeder, blau: Oktaeder). Einfache Polyeder, einschließlich solcher mit Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung sind zusammen mit einer komplexeren SBU aus Oktaedern und Tetraedern abgebildet.

Regeln für die Anordnung der SBUs während der anschließenden Simulationsschritte. Diese Regeln liegen in Form eines Kraftfelds vor, das Paare von „Haftatomen“ (sticky atoms) enthält. Die SBUs werden als starre Objekte behandelt und die Inter-SBU-Wechselwirkung auf einer Atom-Atom-Basis mit Hilfe eines einfachen Lennard-Jones-Potentials für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen *i* und *j* parametrisiert [Gl. (1)]. Die Haftatompaaire sind die,

$$E_{ij} = \epsilon_{ij} [(r_{ij}^*/r_{ij}^{-1})^{12} - 2(r_{ij}^*/r_{ij}^{-1})^6] \quad (1)$$

deren Wechselwirkung zu den Inter-SBU-Verknüpfungen führt; diese Wechselwirkung wird durch ein stark anziehendes Potential mit einem Minimum bei sehr kurzem  $L_i \cdots L_j$ -Abstand beschrieben. Diese Potentialfunktion hat keine direkte physikalische Bedeutung; sie dient lediglich dazu, die SBUs an den Verknüpfungspunkten für die weiteren Simulationsschritte zusammenzuhalten.

Ein abstoßendes  $M_i \cdots M_j$ -Potential verhindert das Überlappen von SBUs. Dieses Potential kann so gewählt werden, dass während des Anordnungsprozesses Ecken-, Kanten- oder Flächenverknüpfung begünstigt ist. Dadurch wird eine Wichtung zugunsten der gewünschten Verknüpfungsart bewirkt, ohne jedoch andere Verknüpfungen auszuschließen, die als lokale Minima im betrachteten Konfigurationsraum auftreten können. Dieses abstoßende  $M_i \cdots M_j$ -Potential verhindert unerwünschte lokale Minima für einander nahe, aber

unverknüpfte SBUs. Typische Werte für die Atom-Atom-Potentialparameter im Lennard-Jones-Ausdruck für eine eckenverknüpfte Zielkonfiguration im Falle von oktaeder- und tetraederhaltigen Bausteinen sind in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1. Typische Lennard-Jones-Potentialparameter, die für die Ermittlung der kumulativen Kostenfunktion verwendet werden,<sup>[a]</sup> wenn eckenverknüpfte Konfigurationen begünstigt sein sollen.

	oktaederhaltige Bausteine		tetraederhaltige Bausteine	
	$\epsilon_{ij}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$r_{ij}^*$ [Å]	$\epsilon_{ij}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$r_{ij}^*$ [Å]
$L_i \cdots L_j$	400	0.20	400	0.2
$M_i \cdots M_j$	1.00	4.40 <sup>[b]</sup>	1.00	3.9
$M_i \cdots L_j$	1.00	2.24	1.00	1.9

[a] Ladungsterme sind in dieser Implementierung des AASBU-Verfahrens nicht berücksichtigt. [b] Kleinere  $r_{ij}^*$ -Werte (z. B. 3.5 Å) begünstigen eine Kantenverknüpfung der oktaederhaltigen Bausteine.

Der gesamte Kostenaufwand oder die „Energie“ einer gegebenen SBU-Anordnung in einer Elementarzelle,  $E_{\text{gesamt}}$ , wird unter Berücksichtigung aller ungleichen Paare  $L \cdots L$ ,  $M \cdots L$  und  $M \cdots M$  gemäß Gleichung (2) berechnet. Der Wert

$$E_{\text{gesamt}} = \sum_{\text{SBUs}} (E_{L \cdots L} + E_{M \cdots L} + E_{M \cdots M}) \quad (2)$$

dieser Kostenfunktion steht in Relation zum Konnektivitätsgrad der SBU-Anordnung. Weil eine SBU durch ihre Geometrie und ihren Satz potentieller Verknüpfungsstellen definiert ist, können spezifische Verknüpfungen leicht durch Zuweisung anziehender oder abstoßender Parameter zu den Ligandenatomen L bevorzugt bzw. vermieden werden. Die Simulationen liefern dann typischerweise Strukturen mit unterschiedlichen Konnektivitätsgraden, wobei die abschließende Kostenbilanz von den zu Beginn festgelegten Parametern abhängt. Bestimmte Arten der Polyederverknüpfung, wie Ecken-, Kanten- oder Flächenverknüpfung, können nicht nur über das  $M_i \cdots M_j$ -Potential, sondern auch durch direktes Einführen ecken-, kanten- bzw. flächenverknüpfter Polyeder in individuelle SBUs (siehe Abbildung 1) gefördert werden.

Sobald der Satz an SBUs und Potentialen definiert ist, wird die periodische Struktur durch eine Abfolge von Simulationen<sup>[28]</sup> generiert, die aus fünf Schritten besteht:

- 1) Periodische Testanordnungen werden nach dem Zufallsprinzip durch simuliertes Tempern erzeugt.<sup>[3]</sup> Die Winkelfreiheitsgrade einer jeden SBU werden durch einen Monte-Carlo-Algorithmus nach Metropolis et al.<sup>[29]</sup> berücksichtigt. Bei jedem Schritt werden sowohl die Zellengröße als auch die Abstände zwischen den SBUs so angepasst, dass kleine Atom-Atom-Abstände vermieden werden. Dies führt zu einem periodischen Kontrahieren und Expandieren der Zelle. Während des simulierten Temperns werden die energieärmeren Konfigurationen gespeichert.<sup>[3, 5]</sup> Eine typische Simulation umfasst einen „Temperaturbereich“ von 10000–300 K und liefert einen Satz von gut  $10^4$  periodischen SBU-Testanordnungen.
- 2) Die Testanordnungen werden auf einen Satz unabhängiger Anordnungen reduziert, die individuellen lokalen Energieminima entsprechen. Redundante Anordnungen wer-

den durch den Vergleich der radialen Verteilungsfunktionen und simulierten Streumuster entfernt.<sup>[3]</sup>

- 3) Der so erhaltene Satz, der typischerweise einige  $10^3$  unabhängige Anordnungen enthält, wird hinsichtlich der Kosten (Energie) minimiert.
- 4) Nach der Strukturoptimierung redundante Anordnungen werden entfernt. Nach diesem Schritt bleiben üblicherweise wenige hundert SBU-Konfigurationen übrig, die nach Energieinhalt oder Konnektivitätsgrad geordnet sind.
- 5) Für jede dieser Konfigurationen werden die Haftatome, die sich räumlich nahe sind (meistens Paare), auf Einzelatome reduziert und die Raumgruppensymmetrie automatisch mit Hilfe des Find\_Symmetry-Algorithmus ermittelt.<sup>[30, 31]</sup>

Das Ergebnis ist eine Liste vorausgesagter Strukturen, die nach Raumgruppe und Energieinhalt sortiert sind. Die ebenfalls enthaltenen Zellparameter und Atompositionen eignen sich für den direkten Vergleich mit anderen Katalogen anorganischer Kristallstrukturen oder mit Daten, die kristallographischen Untersuchungen entstammen. Die Rechenzeit hängt von der Zahl der Atome in der SBU, der gewählten Zahl an SBUs pro Elementarzelle und den Einzelheiten des simulierten Temperns ab. Ein typischer Rechengang für eine SBU aus drei Oktaedern (siehe Abbildung 1) erfordert etwa drei Stunden CPU-Zeit auf einer Octane-SGI-R12000-Workstation (300 MHz).

Um die Anwendbarkeit der AASBU-Methode zur Strukturvorausage zu demonstrieren, wurden einfache Bausteine aus bekannten Klassen anorganischer Strukturen gewählt. Zunächst betrachteten wir die Strukturtypen mit eckenverknüpften Oktaedern, die Materialien wie Perowskit, Bronze und Pyrochlor einschließen. Dazu wurden SBUs aus dem diskreten Oktaeder  $ML_6$ , dem Trimer  $M_3L_{15}$ , dem Tetramer  $M_4L_{18}$  und dem Pentamer  $M_5L_{24}$  auf der Grundlage der bekannten Geometrie von  $TiO_6$  in Rutil ( $M-L=2$  Å) aufgebaut (siehe Abbildung 1). Mit dem Kraftfeld gemäß Tabelle 1 wurden Strukturkandidaten mit einer SBU pro asymmetrischer Einheit erzeugt, wobei entweder  $P1$  oder andere Raumgruppen als Symmetrie zugrundegelegt wurden.

Alle dreidimensionalen Strukturen, die mit eckenverknüpften Oktaedern bekannt sind, wurden auf diese Weise erfolgreich erzeugt (Tabelle 2). So liefert die Simulation mit  $ML_6$  als SBU in der Raumgruppe  $C2/c$  eine kubische Perowskitstruktur (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ ). Die anderen bekannten verzerrten Perowskitformen wurden ebenfalls erhalten.<sup>[32]</sup> Der Strukturtyp des Pyrochlors ( $Fd\bar{3}m$ ) wurde mit der tetrameren SBU  $M_4L_{18}$  unter Zugrundelegung der Symmetrie  $P1$  erzeugt. Diese Struktur hatte in einer Liste von fünfzig Kandidaten die günstigste Energiebilanz. Unsere Simulationen lieferten auch alle bekannten dreidimensionalen Strukturen, die auf der eckenverknüpften pentameren SBU  $M_5L_{24}$  basieren –  $Ba_4CuTa_{10}O_{30}$ , die Verwachsungs-Wolframbronze und die tetragonale Wolframbronze (Abbildung 2A) –, was die Fähigkeit der Methode, topologische Verwandtschaft zu erkennen, unterstreicht.

Mit einem einzelnen Oktaeder als SBU und dem Kraftfeld gemäß Tabelle 1 liefert die Simulation eine Reihe bekannter

Tabelle 2. Mit der AASBU-Methode vorausgesagte Strukturen aus Oktaedern, die existierenden entsprechen. Es wurden verschiedene SBUs und Raumgruppen zugrundegelegt.

SBU	verwendete Raumgruppe	vorausgesagte Struktur	Symmetrieanalyse der vorausgesagten Struktur
<i>dreidimensionale Strukturen basierend auf eckenverknüpften Oktaedern</i>			
ML <sub>6</sub>	C2/c (15)	kubischer Perowskit	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (221)
ML <sub>6</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19)	verzerrter Perowskit	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19)
M <sub>3</sub> L <sub>15</sub>	P1 (1)	hexagonale Wolframbronze	<i>P6/mmm</i> (191)
M <sub>4</sub> L <sub>18</sub>	P1 (1)	Pyrochlor	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (230)
M <sub>3</sub> L <sub>24</sub>	P1 (1)	Ba <sub>4</sub> CoTa <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	<i>Cmmm</i> (65)
M <sub>3</sub> L <sub>24</sub>	C2 (5)	Verwachsungs-Wolframbronze	<i>Fmm</i> 2 (42)
M <sub>3</sub> L <sub>24</sub>	P4/m (83)	tetragonale Wolframbronze	P4/m (83)
<i>weitere Strukturen</i>			
ML <sub>6</sub>	C2/c (15)	NaCl	<i>Cmca</i> (64)
ML <sub>6</sub>	C2/c (15)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C2/c (15)
ML <sub>6</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19)	Rutil (TiO <sub>2</sub> )	P4 <sub>2</sub> /m (113)
ML <sub>6</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19)	Ramsdellit ( $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> )	<i>Pnma</i> (62)

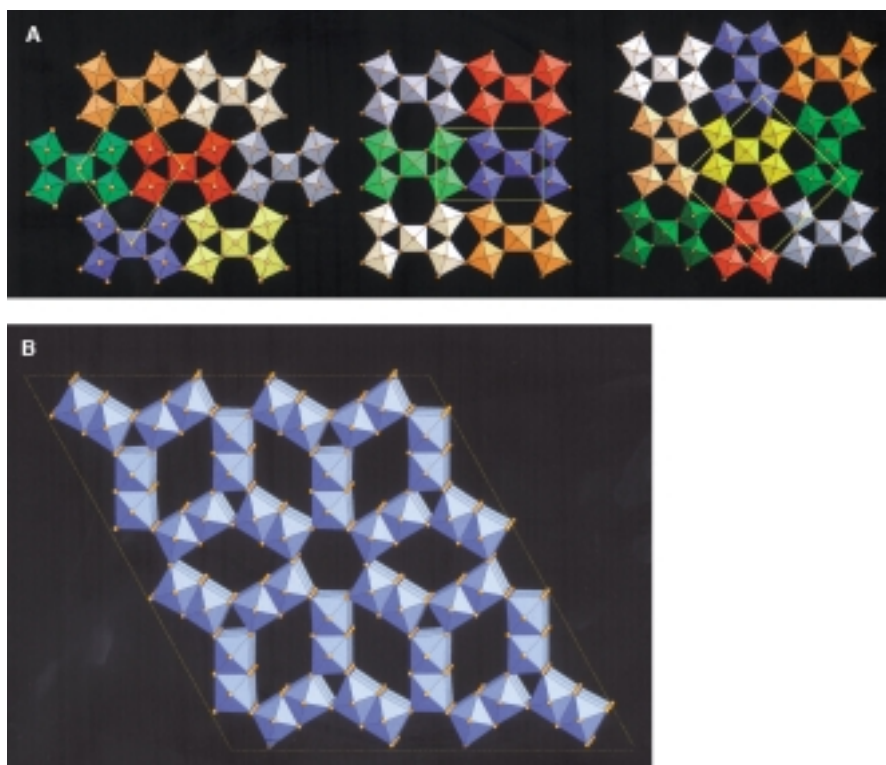


Abbildung 2. A) Topologische Verwandtschaft zwischen existierenden anorganischen Strukturen, die auf der pentameren SBU M<sub>3</sub>L<sub>24</sub> basieren, wie sie mit der AASBU-Methode vorausgesagt wird. Links: Ba<sub>4</sub>CoTa<sub>10</sub>O<sub>30</sub>, Mitte: Verwachsungs-Wolframbronze (TlCa<sub>2</sub>Ta<sub>5</sub>O<sub>15</sub>), rechts: tetragonale Wolframbronze. B) Neuartige Gerüsttopologie eines porösen Oxids (MO<sub>3</sub>), die mit einem eckenverknüpften Dimer als SBU vorausgesagt wird.

Strukturtypen, in denen sowohl über Kanten als auch über Ecken verknüpften Oktaeder vorkommen und die neben Rutil (TiO<sub>4</sub>) zum Beispiel Ramsdellit ( $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und NaCl entsprechen (siehe Tabelle 2). Analog erhält man ausgehend von einem kantenverknüpften Dimer, M<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, als SBU eine Serie von Strukturtypen, die beide bekannten Varianten, CaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, sowie offenbar neue mikroporöse Gerüste enthält (Abbildung 2B). Metalloxide mit Strukturen, die sich mit Hilfe verknüpfter Oktaederein-

heiten beschreiben lassen, stoßen derzeit in der Materialforschung auf reges Interesse; beispielsweise erwiesen sich einige Manganoxide als vielversprechende Ionenaustauscher und Adsorptive oder weisen günstige magnetische und elektrochemische Eigenschaften auf.<sup>[33]</sup> Die hier gezeigten Resultate belegen den Nutzen der AASBU-Simulation und weisen den Weg in Richtung einer A-posteriori-Synthese multifunktionaler mikroporöser Oxide.

Der kontinuierliche Fortschritt in der Synthese und Charakterisierung von Zeolithen und mikroporösen zeolithischen Feststoffen führte zu einer stetig wachsenden Familie von mehr als hundert bereits nachgewiesenen Gerüststrukturen.<sup>[16]</sup> Daneben wurden Kataloge, die viele tausend hypothetische Strukturen enthalten, von mehreren Autoren erstellt. Mit diesem Wissen um die verschiedenen Ansätze zur Voraussage von Gerüststrukturen wendeten wir die AASBU-Methode für das Kraftfeld gemäß Tabelle 1 auf ein tetraedrisches Strukturelement ML<sub>4</sub> (M–L = 1.65 Å) als SBU an.

Da eine sehr große Zahl struktureller Möglichkeiten zu erwarten war,<sup>[5, 15]</sup> wurde die Simulation auf Strukturen mit einer oder zwei SBUs pro asymmetrischer Einheit sowie auf einen ausgewählten Satz von Raumgruppen beschränkt. In jedem Fall lieferte die Simulation die bereits bekannten Strukturtypen, so das GME-, FAU-, RHO- und LTL-Gerüst.<sup>[16]</sup> Darüber hinaus wurden auch neue Strukturen erzeugt, darunter zwei der LTL-Struktur verwandte, die zur Raumgruppe *P6/mmm* gehören (Abbildung 3). Die eine (Abbildung 3A) enthält anstelle der im LTL-Gerüst vorhandenen Canoxinit-Käfige<sup>[12]</sup> dreidimensional angeordnete Gmelinit-Käfige<sup>[12]</sup>, die über ihre Sechseringe verknüpft sind. Das von Zwölferringen umgebene Porensystem ist jedoch ähnlich dem des LTL-Typs. Die zweite Struktur (Abbildung 3B, Tabelle 3) enthält ebenfalls Gmelinit-Käfige und weist Kanäle auf, die in (001)-Richtung verlaufen und von vierundzwanzig Tetraedern umgeben sind, wodurch Öffnungen entstehen, deren lichte Weite zwischen 17.2 und 19.4 Å beträgt. Jeder Kanal ist mit seinen sechs Nachbarn über Gmelinit-Käfige sowie sechs doppelte Achterringe verbunden. Das Porenvolumen dieser hypothetischen Struktur ist außerordentlich groß; groß-

kanonische Monte-Carlo-Simulationen der Stickstoffadsorption bei 1 bar und 298 K ergeben eine Adsorptionskapazität von 0.25 mmol g<sup>-1</sup>. Die Gitterenergien des LTL-Gerüsts und der beiden hypothetischen Strukturen wurden für eine rein silicatische Zusammensetzung mit Hilfe des Programms GULP unter Verwendung von Standardpotentialen berechnet.<sup>[34]</sup> Die dabei erhaltenen Energiedifferenzen sind relativ klein (–77.10 eV pro Formeleinheit SiO<sub>2</sub> für das LTL-Gerüst,



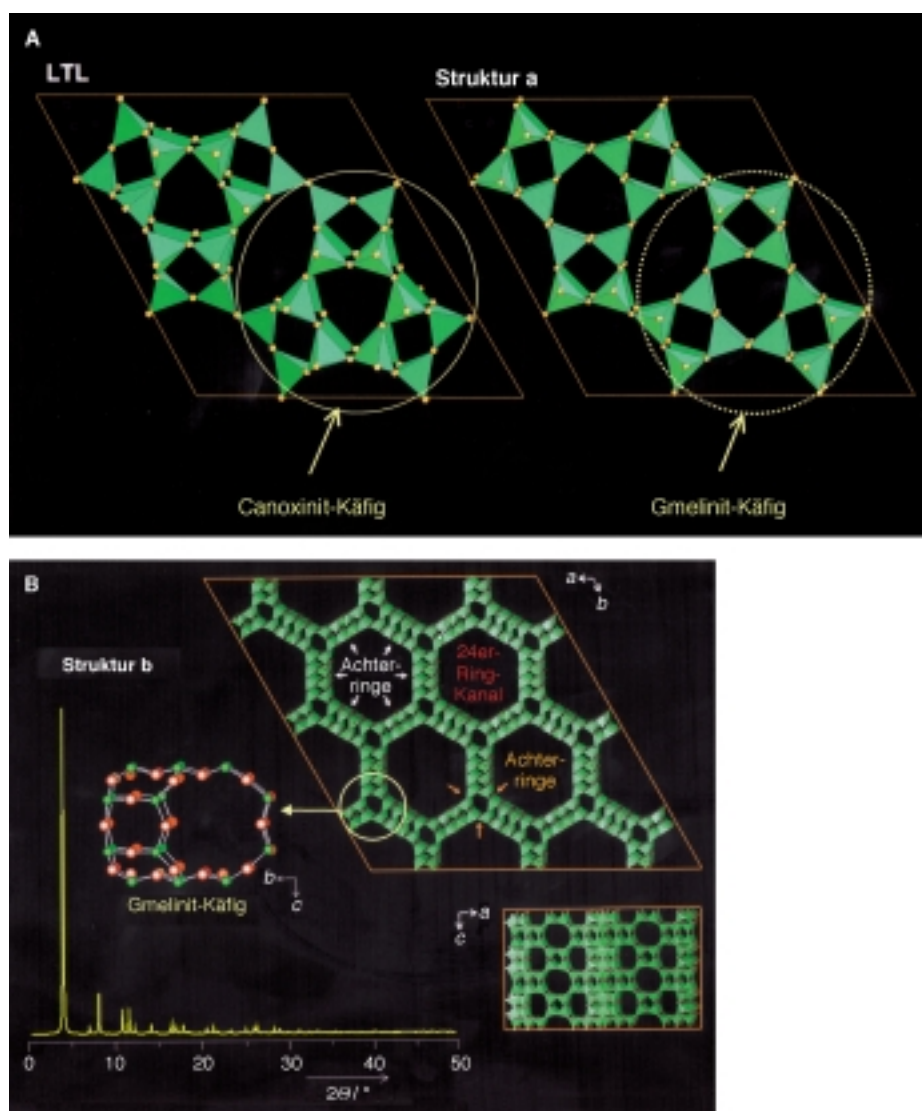


Abbildung 3. A) Vergleich zwischen dem LTL-Gerüst und einer mit der AASBU-Methode vorausgesagten hypothetischen Zeotypstruktur mit Zwölferring-Kanal (Struktur a). B) Ein zweiter Zeotyp (Struktur b) ergab sich bei derselben Simulation. Gezeigt ist zudem das simulierte Röntgenstreumuster unter Annahme der Summenformel  $\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$ . Die zugehörigen Atomkoordinaten sind in Tabelle 3 aufgelistet (Zellvolumen:  $5604.15 \text{ \AA}^3$ ; Kanäle:  $24 \times 8 \times 8$ ; simulierte  $\text{N}_2$ -Sorptionskapazität bei 1 bar und 298 K:  $0.25 \text{ mmol g}^{-1}$ ; Gerüstichte:  $8.56 \text{ Tetraeder pro } 1000 \text{ \AA}^3$ ).

Tabelle 3. Atomkoordinaten des mit der AASBU-Methode erzeugten hypothetischen Zeotyps von Abbildung 3B für die rein silicatische Form ( $P6/mmm$ -Symmetrie,  $a = b = 24.73$ ,  $c = 10.58 \text{ \AA}$ ); als Bausteine dienen zwei elementare Tetraeder.

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Si(1)	0.530	0.333	0.336	O(4)	0.521	0.333	0.500
Si(2)	0.466	0.393	0.153	O(5)	0.403	0.403	0.192
O(1)	0.604	0.396	0.297	O(6)	0.455	0.363	0.000
O(2)	0.476	0.341	0.264	O(7)	0.535	0.465	0.157
O(3)	0.526	0.263	0.293				

–77.09 für Struktur a sowie –77.05 eV für Struktur b) und lassen vermuten, dass die Gerüste ähnliche Stabilitäten aufweisen. Diese Ergebnisse unterstreichen die bereits bekannte enorme Vielfalt an strukturellen Möglichkeiten bei mikroporösen Gerüststrukturen, die aus eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut sind, und sie betonen den Vorteil der

AASBU-Methode gegenüber anderen Ansätzen, nämlich dass auch SBUs, die größer als einzelne Tetraeder sind, als Bausteine verwendet werden können.

Eine weitere einfache und doch beispielhafte Anwendung der AASBU-Methode ist die simultane Verwendung verschiedener SBU-Typen. Eine Reihe von Simulationen wurde unter Zugrundelegung einer 1:1-Kombination aus Oktaeder und Tetraeder pro asymmetrischer Einheit durchgeführt. Abbildung 4 zeigt eine Auswahl der so erzeugten Strukturen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die AASBU-Methode ein nützliches Hilfsmittel zur Erstellung virtueller Kataloge sinnvoller periodischer Strukturen anorganischer Feststoffe ist, die aus im voraus definierten Sekundärbausteinen aufgebaut wurden. Die Verwendung einer einfachen Kostenfunktion auf der Grundlage von Lennard-Jones-Potentialen erfasst sowohl nichtkovalente Wechselwirkungen als auch Paare von Haftatomen, die so parametrisiert sind, dass gezielt bestimmte Verknüpfungen zwischen den SBUs während eines simulierten Temperns begünstigt oder benachteiligt werden. Es können unterschiedlich große und komplexe SBUs verwendet werden. Die allgemeine Anwendbarkeit wird durch die Erzeugung sowohl bekannter als auch hypothetischer Strukturen aus mehreren anorganischen Materialklassen, z. B. Zeolithe und Bronzen, belegt. Der AASBU-Ansatz ist da-

mit nicht nur eine neue Methode zur Erstellung virtueller Kataloge sinnvoller Strukturen, sondern auch ein Mittel zum Erkennen topologischer Verwandtschaft bei existierenden Strukturen. Ferner ist er ein potentiell Hilfsmittel zur Aufklärung von Kristallstrukturen, die mit konventionellen Methoden nicht lösbar sind, sofern gewisse Aussagen über die SBUs möglich sind. Es ist außerdem anzunehmen, dass dieses Vorgehen virtuelle Strukturen liefert, deren Synthese einfacher zu verwirklichen ist. Dieser Ansatz eröffnet einen Weg zur A-posteriori-Synthese anorganischer Strukturen durch das Abstimmen chemischer Zusammensetzung, vorausgesagter Topologie und geeigneter Gerüstbausteine. Neben der detaillierteren Untersuchung tetraedrischer, oktaedrischer und kombinierter Gerüststrukturen ist nun die Anwendung der AASBU-Methode auf anderen Gebieten von großem Interesse. Dazu gehören die Voraussage von Hybridstrukturen, bestehend aus Gerüst und Templat,<sup>[17]</sup> der „Design-

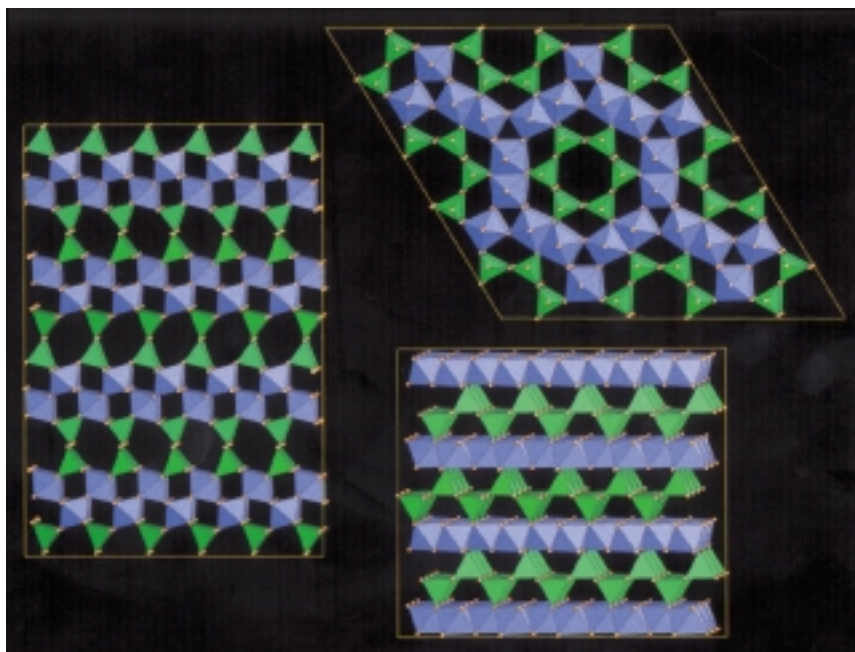


Abbildung 4. Einige Strukturen aus zwei unabhängigen SBUs (Tetraeder und Oktaeder), die mit der AASBU-Methode vorausgesagt wurden.

schritt“ in der Abfolge Design-Präparation-Test-Modell eines Hochdurchsatz-Experimentierzyklus und die Aggregation größerer SBU-Einheiten, wie Polyeder, Käfige oder Nahstrukturen nichtkristalliner Festkörper.

Eingegangen am 26. Juli 1999,  
veränderte Fassung am 17. März 2000 [Z13781]

- [1] J. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201; M. L. Cohen, *Nature* **1989**, 338, 291; F. C. Hawthorne, *Nature* **1990**, 345, 297; C. R. A. Catlow, G. D. Price, *Nature* **1990**, 347, 243.
- [2] *New Methods for Modelling Processes within Solids and at Their Surfaces* (Hrsg.: C. R. A. Catlow), Oxford University Press, London, **1993**; *Journal of Computer-Aided Materials Design*, Vol. 3 (Hrsg.: A. K. Cheetham, U. W. Suter, E. Wimmer, S. Yip), ESCOM, Leiden, Niederlande, **1996**.
- [3] P. Verwer, F. J. J. Leusen in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 12 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley, New York, **1998**, S. 327.
- [4] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science* **1983**, 220, 671.
- [5] M. W. Deem, J. Newsam, *Nature* **1989**, 342, 260; M. W. Deem, J. Newsam, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7189; M. Falcioni, M. W. Deem, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 1754.
- [6] J. Pannetier, J. Bassas-Alsina, J. Rodriguez-Carvajal, V. Caignaert, *Nature* **1990**, 346, 343.
- [7] C. M. Freeman, J. M. Newsam, S. M. Levine, C. R. A. Catlow, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 531.
- [8] J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1286; H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *Comput. Mater. Science* **1998**, 11, 309.
- [9] M. B. Boisen, G. V. Gibbs, M. S. T. Bukowinski, *Phys. Chem. Miner.* **1994**, 21, 269; D. M. Teter, G. V. Gibbs, M. B. Boisen, D. C. Allan, M. P. Teter, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 11; M. B. Boisen, G. V. Gibbs, M. O'Keeffe, K. L. Bartelmehs, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 29, 219.
- [10] S. M. Woodley, P. D. Battle, J. D. Gale, C. R. A. Catlow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2535.
- [11] D. E. Akporiaye, G. D. Price, *Zeolites* **1989**, 9, 23.
- [12] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149, zit. Lit.
- [13] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1980**, 295, 38; M. O'Keeffe, N. E. Brese, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1992**, 48, 663.
- [14] J. Klinowski, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 79, zit. Lit.; O. D. Friedrichs, A. W. M. Dress, D. H. Huson, J. Klinowski, *Nature* **1999**, 400, 644.
- [15] M. M. J. Treacy, K. H. Randall, S. Rao, J. A. Perry, D. J. Chadi, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 768.
- [16] *Atlas of Zeolite Structure Types* (Hrsg.: W. M. Meier, D. H. Olson, C. Bärlocher), Elsevier, London, **1996**; aktualisierte Fassung: <http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC>.
- [17] D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. J. Hutchings, *Nature* **1996**, 382, 604; F. Cora, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, *Chem. Commun.* **1998**, 1934.
- [18] J. V. Smith, W. J. Dytrych, *Nature* **1984**, 309, 607.
- [19] M. E. Davis, C. Saldarriga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, 331, 698.
- [20] D. E. Akporiaye, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2456.
- [21] G. Férey, A. K. Cheetham, *Science* **1999**, 283, 1125.
- [22] J. M. Newsam, F. Schüth, *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, 61, 203.
- [23] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2494.
- [24] G. Férey, *C. R. Acad. Sci. Ser. II c* **1999**, 1, 1.
- [25] F. Taulelle, M. Pruski, J. P. Amoureux, D. Lang, A. Bailly, C. Huguenard, M. Haouas, C. Gérardin, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 12148.
- [26] F. Taulelle, M. Haouas, C. Gérardin, C. Estournes, T. Loiseau, G. Férey, *Colloids Surf. A* **1999**, 158, 299; S. Dick, G. Grossmann, G. Ohms, M. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 1447.
- [27] S. Dick, G. Grossmann, G. Ohms, T. Zeiske, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 1439.
- [28] *Cerius2 Software Suite*, Version 3.9, Molecular Simulations Inc., USA.
- [29] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087.
- [30] *Biosym Catalysis 2.0 Software Manuals* 1993, Molecular Simulations Inc., USA. Das MSI Catalysis and Sorption Project wird von einem Konsortium von Mitgliederfirmen unterstützt.
- [31] *Accuracy in Powder Diffraction II (NIST Special Publication No. 846)* (Hrsg.: J. M. Newsam, M. W. Deem, C. M. Freeman, E. Prince, J. K. Stalick), National Institute of Standards and Technology, Bethesda, MD, USA, **1992**, S. 80.
- [32] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 3384.
- [33] F. Cora, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, *Chem. Commun.* **1998**, 1943; Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 319.
- [34] J. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629.