

Schichtanordnung organischer Moleküle und Wirt-Gast-Wechselwirkungen in CAL-1, einer Vorstufe mit Chabasitstruktur des Katalysators H-SAPO-34**

Christine Gieck, Chiara Bisio, Leonardo Marchese,* Yaroslav Filinchuk, Christian E. da Silva und Heloise O. Pastore*

Der erste Schritt bei der Herstellung von Molekularsieb-Katalysatoren ist die Synthese einer Vorstufe, die bereits das anorganische Netzwerk und die entsprechend angeordneten strukturdirigierenden Agentien (SDAs) enthält. Um den fertigen Katalysator zu erhalten, wird normalerweise ein weiterer Schritt benötigt, z. B. das Entfernen des SDA. Angesichts des hohen Preises mancher SDAs wurden Versuche unternommen, die Kosten der Katalysatorherstellung durch Verwendung von zwei organischen Verbindungen zu senken, wobei die billigere Komponente zur Anhebung des pH-Werts und die andere als SDA dient. H-SAPO-34, ein saures Siliciumaluminumphosphat mit Chabasitstruktur (CHA),^[1,2] wird bei der Umwandlung von Methanol zu leichten Olefinen (MTO-Prozess) verwendet, für die es einer der besten bisher beschriebenen Katalysatoren ist. Die große Zahl von Veröffentlichungen und Patenten in den letzten zehn Jahren veranschaulicht die Bedeutung des Materials (230 Forschungsartikel, 277 Patente). Trotz dieser erheblichen Forschungsaktivitäten sind neue Synthesestrategien nötig, um die Acidität und die Morphologie des H-SAPO-34 zu optimieren. Die Beladung mit SDAs hat starke Auswirkungen auf die Morphologie der Kristallite. Dies ist ein wichtiger Punkt, da die Regenerierung des SAPO-34-Katalysators durch Entfernen des während des MTO-Prozesses entstehenden Kokses

bei Partikeln mit einem hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnis erleichtert wird. Versuche, die Größe und Morphologie der Partikel zu beeinflussen, umfassen das Verdünnen der Ausgangsverbindungen,^[3] die Zugabe organischer Lösungsmittel zu den Reaktanten^[4–6] und Röhren des Reaktionsgemisches.^[7,8]

CAL-1 (CAmpinas-Alessandria) gehört zu einer neuen Familie der Aluminiumphosphate und wird mit einer Kombination von SDAs – *n*-Butylammonium (*n*BA) und Hexamethylimin (HMI) – erhalten, die nach Beendigung der Reaktion im Produkt eingebettet sind.^[9,10] Die neuartige Synthese geht von AlPO-*ntu* aus,^[11] einem lamellaren Aluminiumphosphat mit einer Struktur analog zum SiO₂-Kanemit, das bereits zwei Grundbestandteile der AlPO-Struktur aufweist. Diese Strategie führte zu einem Feststoff mit CHA-Struktur und einer typischen lamellaren Morphologie,^[10] die ungewöhnlicherweise beide SDAs im jeweils selben Strukturkäfig enthält. Das Produkt ist eine Vorstufe der Säure H-SAPO-34 mit einstellbarer Acidität.^[10,12] Schwerpunkte der Untersuchungen zielten auf die Synthese von H-SAPO-34 mit verbesserten katalytischen Eigenschaften ab sowie auf die Minimierung der Kosten des Endprodukts durch Verwendung billigerer SDAs.

Hier stellen wir die vollständig gelöste Struktur des neuartigen Aluminiumphosphats CAL-1 vor, die durch eine Kombination aus Synchrotron-Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen und FT-IR-Spektroskopie bestimmt wurde. Dieser kombinierte Ansatz ermöglichte zum ersten Mal, die Struktur von CAL-1 sowie die Wechselwirkung der eingebetteten SDAs mit dem anorganischen Netzwerk aufzuklären.

Das anorganische Wirtgitter in CAL-1 kann als 3D-Netzwerk vom CHA-Typ mit eckenverknüpften TO₄-Tetraedern (T = Al, P, Si) beschrieben werden. Die dazu analoge Struktur des reinen SiO₂-Chabasis^[13] enthält nur eine tetraedrisch koordinierte Spezies. Durch die Einführung zweier T-Atome mit geringfügig unterschiedlichen T-O-Bindungslängen (die Al-O-Bindung ist ca. 0.2 Å länger als die P-O-Bindung) ist das Netzwerk gegenüber dem SiO₂-Chabasit leicht verzerrt. CAL-1 kristallisiert in der Raumgruppe *R*̄³ und enthält drei Käfige pro Elementarzelle, von denen jeder zwei fehlgeordnete organische Moleküle enthält. Die dreizählige Symmetriearchse, die die Hohlräume in der Wirtstruktur schneidet, führt zu einer Fehlordnung der Gastspezies im CHA-Wirtgitter (Abbildung 1).

Während die *n*BA-Moleküle innerhalb einer Lage eine von drei äquivalenten Positionen einnehmen können, liegt

[*] Dr. C. Gieck, Dr. C. Bisio, Prof. Dr. L. Marchese
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate und
Centro Interdisciplinare Nano-SiSTeMI
Università del Piemonte Orientale
Via Bellini 25G, 15100 Alessandria (Italien)
Fax: (+ 39) 0131-360-250
E-Mail: leonardo.marchese@mfn.unipmn.it

Dr. Y. Filinchuk
Swiss-Norwegian Beam Lines
European Synchrotron Radiation Facility
BP-220, 38043 Grenoble (Frankreich)
C. E. da Silva, Prof. Dr. H. O. Pastore
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP (Brasilien)
and Centro Interdisciplinare Nano-SiSTeMI (Italien)
Fax: (+ 55) 193-521-3023
E-Mail: gpmmm@iqm.unicamp.br

[**] Wir danken der Europäischen Gemeinschaft (STABILIGHT-Projekt des VI-FP) und der Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (Brasilien) für die großzügige finanzielle Unterstützung, Dr. Simona Bigi, Universität Modena, für die Mikrosondenanalyse von CAL-1 und Dr. Kai Dalmann, SASOL, für eine Spende von Pseudoböhmit. CAL-1 steht für CAmpinas-Alessandria, H-SAPO-34 ist ein saures Siliciumaluminumphosphat.

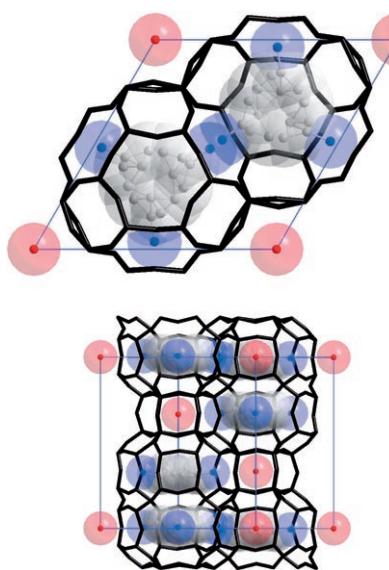


Abbildung 1. Anordnung der organischen SDAs *nBA* und *HMI* (Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind als graue bzw. blaue Kugeln wiedergegeben) im CHA-Wirtgitter von CAL-1. Sauerstoffatome der Wassermoleküle sind als rosa Kugeln dargestellt.

der Schwerpunkt der HMI-Ringe auf der Rotationsachse. Dies führt zur Bildung eines annähernd planaren Ringes in der *ab*-Ebene, der die fehlgeordneten C- und N-Positionen der HMI-Moleküle enthält.^[14] Gewellte Schichten aus in der *ab*-Ebene liegenden Gastspezies wurden beobachtet (Abbildung 1, oben), die in der Kristallstruktur der Verbindung in einer *abc*-Folge angeordnet sind (Abbildung 1, unten). Neben den organischen Einheiten enthält die Gaststruktur 0.56 Wassermoleküle pro Elementarzelle, die sich in den hexagonalen Prismen der Struktur befinden.

Wegen der starken Fehlordnung konnten C- und N-Atome des HMI-Rings nicht unterschieden werden. Das Fehlen einer geordneten Überstruktur belegt, dass die beiden unterschiedlichen Amine in den CHA-Käfigen statistisch angeordnet sind. Abbildung 2 zeigt eine mögliche Anordnung der beiden Gastspezies in einem Ausschnitt des anorganischen Wirtgitters. Aus Gründen der Übersicht ist für jedes Molekül nur eine von drei möglichen Positionen dargestellt.

Nur wenige kristalline Netzwerksysteme mit zwei unterschiedlichen Templaatspezies sind bekannt, z. B. USH-8^[15] und

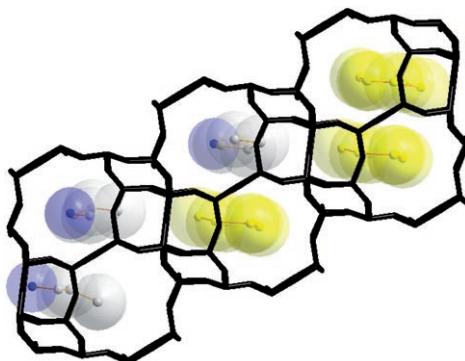


Abbildung 2. Statistische Verteilung der SDAs *HMI* und *nBA* in den CHA-Käfigen der Wirtstruktur von CAL-1.

Sodalith.^[16] In diesen Fällen ist eine organische Gastspezies ein Abbauprodukt des ursprünglichen organischen Templaats.

Die Eigenschaften der Wirt-Gast-Beziehung zwischen den SDAs und dem CAL-1-Wirtgitter wurde mithilfe von FT-IR-Spektroskopie aufgeklärt (Abbildung 3). Hierzu wurde

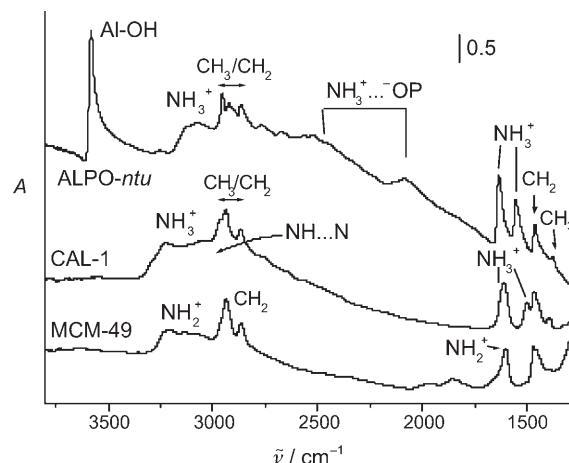


Abbildung 3. FT-IR-Spektren von *nBA* und *HMI*/*HMIH*⁺ in CAL-1, von *nBA* in ALPO-*ntu* und von *HMI*/*HMIH*⁺ in MCM-49.

ein Vergleich mit den FT-IR-Spektren von *nBA* in ALPO-*ntu* sowie mit *HMI*/*HMIH*⁺ im Zeolithen MCM-49^[17] vorgenommen. Aus den Spektren im niederfrequenten Bereich geht hervor, dass *nBA* und *HMIH*⁺ (und möglicherweise *HMI*) in den CAL-1-Käfigen gemischt vorliegen, in Übereinstimmung mit den bereits veröffentlichten NMR-Daten.^[10] Im Spektrum von CAL-1 treten die NH_3^+ -Deformationsmoden von *nBA* bei 1612 und 1502 cm^{-1} und die CH_3 -Deformationsmoden von *nBA* bei 1394 cm^{-1} auf, zusammen mit den für die *HMI*- und *HMIH*⁺-Ringe typischen^[18] CH_2 -Beugungsmoden bei 1470 – 1445 cm^{-1} .

Die NH_3^+ -Deformationsmoden des *nBA* in CAL-1 werden bei deutlich niedrigeren Frequenzen gemessen als die des in ALPO-*ntu* intercalierten Ions, die bei 1634 und 1555 cm^{-1} auftreten. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass die *nBA*-Ionen auf unterschiedliche Weise an die beiden Wirtgitter gebunden sind. Die NH_3^+ -Gruppen sind über Wasserstoffbrücken mit den Sauerstoffatomen des Wirtgitters verknüpft, wie die Anwesenheit breiter Banden in der NH -Streckschwingungsregion bei ca. 3120 und 3075 cm^{-1} für ALPO-*ntu* und bei 3290 und 3230 cm^{-1} für CAL-1 beweist. Die Tatsache, dass sich sowohl die Streck- als auch für Beugemoden der NH_3^+ -Gruppen unterscheiden, wenn *nBA*-Ionen entweder in ALPO-*ntu* intercaliert oder in CAL-1 eingebettet vorliegen, ist ein Hinweis darauf, dass diese Schwingungen sehr empfindlich auf die chemische Umgebung des Wirtgitters reagieren. Die positive Ladung der NH_3^+ -Gruppen gleicht die negative Ladung der $[\text{Si-O-Al}]^-$ - und P-O^- -Gruppen in CAL-1 bzw. ALPO-*ntu* aus, und die niedrigere Basizität der $[\text{Si-O-Al}]^-$ -Gruppen sollte zur Bildung schwächerer Wasserstoffbrücken führen. Nach der Theorie der Wasserstoffbrückenbindung^[18,19] führen schwächere Wechselwirkungen zu höheren Wellenzahlen bei Streckschwingungen und zu niedrigeren Wellenzahlen bei

Deformationsschwingungen, genauso wie es bei den in CAL-1 eingebetteten *nBA*-Ionen der Fall ist.

Weitere Informationen über die Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen *nBA*-Ionen und dem CAL-1- oder ALPO-*ntu*-Gerüst wurden aus den Abständen der NH_3^+ -Gruppen zu Sauerstoffatomen des Wirtgitters abgeleitet. Für CAL-1 ergeben sich aus der Kristallstruktur N···O-Abstände zwischen 3.28(6) und 3.59(7) Å. Im Fall von ALPO-*ntu* belegt eine kombinierte FT-IR- und DFT-Studie,^[20] dass die N···O-Abstände mit 2.62–2.82 Å viel kleiner als in CAL-1 sind. Diese Ergebnisse bestätigten die hier vorgestellten spektroskopischen Daten.

Während die N-Positionen der fehlgeordneten *nBA*-Moleküle erfolgreich bestimmt werden konnten, musste das HMI-Molekül mithilfe eines vereinfachten Modells beschrieben werden, da sich die C- und N-Atome kristallographisch nicht unterscheiden ließen. Die Abstände zwischen HMI und dem Wirtgitter wurden hierbei unter Verwendung der Lage C1 auf 3.61(6) bis 4.30(7) Å bestimmt.

Das FT-IR-Spektrum von CAL-1 zeigt eine sehr breite Bande bei 3150–2600 cm⁻¹, die von den CH_2/CH_3 -Streckschwingungen bei 3000–2800 cm⁻¹ überlagert wird und im Spektrum des ALPO-*ntu* fehlt. Diese Bande kann NH···N-Bindungen in *nBA*-HMI-Komplexen zugeordnet werden, in Übereinstimmung mit einem in der verfeinerten Struktur gefundenen N···N(C1)-Abstand von 2.48 Å.^[21] Die Absorption bei 3150–2600 cm⁻¹ weist auf das Vorliegen von Bereichen supramolekularer organischer Gastpezies im CHA-Wirtgitter hin.

Daraus folgt, dass die hier beschriebene Struktur von CAL-1 eine schichtweise Anordnung der SDAs aufweist, und dass diese Anordnung die beobachtete Kristallmorphologie verursachen könnte. Wahrscheinlich führt die Schichtanordnung der SDAs über Wirt-Gast-Wechselwirkungen zur Bildung der CAL-1-Partikel mit der lamellaren, für eine CHA-Verbindung ungewöhnlichen Morphologie. Man kann annehmen, dass die Morphologie des Endprodukts SAPO-34 und somit auch die Säurestärke und die Verteilung der katalytischen Zentren über die supramolekulare Organisation der SDAs gesteuert werden kann.

Experimentelles

Die Struktur von CAL-1 wurde durch Synchrotron-Einkristalluntersuchungen bestimmt. Ein transparenter Kristall (40 × 30 × 30 µm) wurde am SNBL (ESRF, Grenoble) mit einem MAR345-Image-Plate-Detektor ($\lambda = 0.7111$ Å) vermessen. Die Datensammlung erfolgte bei 100 K, der Kristall-Detektor-Abstand betrug 120 mm. 101 Bilder mit einer Schrittweite von 1.5° wurden gesammelt. Das Programm CrysAlis^[22] wurde zur Datenreduktion verwendet. Die Integration erfolgte an einer rhomboedrischen Zelle mit $a = 13.736(3)$ und $c = 15.170(2)$ Å. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELX-97^[23] in der Raumgruppe $R\bar{3}$ gelöst und verfeinert. Eine Analyse der Bindungslängen^[24] wies auf die Anwesenheit von Si-Atomen an beiden T-Zentren des Aluminiumphosphat-Netzwerks hin. Die Zusammensetzung der für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten Einkristalle wurde durch Mikrosondenanalyse bestimmt,^[25] und die erhaltenen Prozentzahlen für Al, P und Si für die Verfeinerung der Kristallstruktur verwendet. Beide T-Positionen wurden als gemischte T/Si-Lagen mit $\Sigma \text{sof} = \text{sof}(\text{T}) + \text{sof}(\text{Si}) = 1$ verfeinert.

Standardwerte für T···O-Abstände wurden der Literatur entnommen.^[26] Eine Differenz-Fourier-Analyse, die nach der Bestimmung der Atome des anorganischen Netzwerks durchgeführt wurde, zeigte, dass sowohl *nBA* als auch HMI in den CHA-Käfigen vorhanden waren. Die Verfeinerung der relativen Besetzungszahlen der interstitiellen Atome zeigt eine starke Fehlordnung der organischen Gastspezies.^[14] *R*-Werte für 1001 Reflexe, 80 verfeinerte Parameter und 78 Restraints: $R_1 = 0.0605$, $wR_2 = 0.1531$ für $[I > 2\sigma(I)]$ und $R_1 = 0.0674$, $wR_2 = 0.1573$ für alle Daten.^[21]

Eingegangen am 13. Juli 2007

Online veröffentlicht am 17. Oktober 2007

Stichwörter: Festkörperkatalysatoren · IR-Spektroskopie · Poröse Materialien · Siliciumaluminumphosphate · Strukturdireigende Agentien

- [1] H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, *35*, 351–395.
- [2] L. Smith, L. Marchese, A. K. Cheetham, J. M. Thomas, P. A. Wright, J. Chen, R. E. Morris, *Science* **1996**, *271*, 799–802.
- [3] US Patent 6,685,905, **2004**.
- [4] World Patent WO 01/036328, **2001**.
- [5] World Patent WO03/048042, **2003**.
- [6] European Patent EP-A-185525, **1985**.
- [7] European Patent EP-A-541915, **1992**.
- [8] World Patent WO 00/06493, **2000**.
- [9] H. O. Pastore, G. A. V. Martins, M. Strauss, L. G. Pedroni, G. B. Superti, E. C. de Oliveira, G. Gatti, L. Marchese, *Microporous Mesoporous Mater.*, DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.04.022.
- [10] H. O. Pastore, E. C. de Oliveira, G. B. Superti, G. Gatti, L. Marchese, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3116–3129.
- [11] S. F. Cheng, J. N. Tzeng, B. Y. Hsu, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1788–1796.
- [12] G. A. V. Martins, G. Berlier, S. Coluccia, H. O. Pastore, G. B. Superti, G. Gatti, L. Marchese, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 330–339.
- [13] M. J. Díaz-Cabañas, P. A. Barrett, M. A. Cambor, *Chem. Commun.* **1998**, 1881–1882.
- [14] Aufgrund ihrer räumlichen Nähe konnten nicht alle 21 fehlgeordneten Atompositionen verfeinert werden, dennoch wurde ein befriedigendes Strukturmodell unter Verwendung eines nur aus C-Atomen bestehenden Sechsecks erhalten. Die Besetzungszahlen dieser Atome entsprachen der Gesamtelektronenzahl einer cyclischen C_7 -Einheit. Die Nähe der *n*-Butylgruppe des *nBA* zur dreizähligen Symmetriearchse führte zur Überlappung zweier C-Positionen. Diese beiden nichtäquivalenten Atome wurden mithilfe einer Atomlage (C5) mit verdoppelter Besetzungszahl beschrieben. Der prozentuale Anteil beider Gastspezies in der Probe wurde Lit. [9] entnommen.
- [15] X. Wang, J. Huang, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15190–15191.
- [16] M. Fechtelkord, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *28*, 335–351.
- [17] A. L. Santos Marques, J. L. F. Monteiro, H. O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *32*, 131–145.
- [18] W. O. George, R. Lewis in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 3 (Hrsg.: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), Wiley, Chichester, **2002**, S. 1919.
- [19] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, **1960**.
- [20] M. D’Amore, C. Bisio, G. Talarico, M. Cossi, L. Marchese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] CCDC-653576 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos

- beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich..
- [22] CrysAlis Software Package, Oxford Diffraction, Oxfordshire, **2004**.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [24] A. Martucci, A. Alberti, G. Cruciani, A. Frache, S. Coluccia, L. Marchese, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9655–9661.
- [25] Die Mikrosondenanalyse an CAL-1-Einkristallen wurde mit einer ARL-SEMQ-Mikrosonde im Fachbereich Geowissenschaften an der Universität Modena, Italien, durchgeführt. Messparameter: 15 kV, 10 nA, Strahldurchmesser 15 µm, Messzeit 10 s pro Peak und 5 s für den Hintergrund. Al-Silicate und synthetischer Apatit wurden als Standards verwendet. Die Messungen wurden über 19 Einkristalle vom Durchmesser 20 µm gemittelt.
- [26] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–753.