

Synthese des ersten mikroporösen Aluminiumphosphonats mit kovalent an das Gerüst gebundenen organischen Gruppen**

Kazuyuki Maeda*, Yoshimichi Kiyozumi und Fujio Mizukami

Zeolithe und ähnliche mikroporöse Festkörper sind wichtige Materialien für Adsorbens- und Katalysatorsysteme und können als Ionenaustauscher und für viele andere Anwendungen eingesetzt werden^[1]. Deshalb werden große Anstrengungen unternommen, neue mikroporöse, kristalline Materialien zu entwickeln^[1, 2]. Die Verbindungen der Familie der Aluminiumphosphate (ALPO) bilden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, speziell von den zugesetzten organischen Additiva, viele unterschiedliche Strukturtypen^[3]. In diesen mikroporösen Festkörpern werden die Kanalwände im allgemeinen aus den Sauerstoffatomen, die größer als die Aluminium- und Phosphoratome sind, gebildet^[4]. Die Eigenschaften der Mikroporen werden folglich sehr stark durch die Anordnung der Sauerstoffatome bestimmt, aber auch von den in die Kristallstruktur eingebauten Elementen. Wir wollten eine neue Familie mikroporöser Aluminiumphosphonate entwickeln, deren Kanalwände durch die Einführung direkt an die Phosphoratome gebundener organischer Gruppen modifiziert sind.

Es wurde bereits über ein Zirconiumphosphit-Diphosphonat, ein mikroporöses anorganisch-organisches Polymer, berichtet^[5], dessen postulierte Struktur aus Zirconiumphosphitschichten besteht, die durch die organischen Gruppen säulenartig verbunden werden^[5]. Die Struktur des neuen mikroporösen, von uns hergestellten Aluminiummethylphosphonats AlMepO- β weicht von diesem Strukturtyp ab: sie basiert auf einer dreidimensionalen anorganischen Struktur, in der kovalent an das Gerüst gebundene organische Gruppen enthalten sind.

AlMepO- β entsteht in Form nadelartiger Kristalle durch eine Hydrothermalreaktion, ohne daß ein strukturbestimmendes Agens zugesetzt wurde; normalerweise ist der Zusatz kationischer oder neutraler Amine für die Synthese von ALPOs notwendig^[3]. Die Elementaranalyse von AlMepO- β ergab die Zusammensetzung C 10.5, H 3.2, Al 15.2, P 27.6 %. Aus der Elementaranalyse ergibt sich ein P/Al-Verhältnis von 1.58, aus der Elementaranalyse und der thermogravimetrischen Untersuchung ein H₂O/Al-Verhältnis von 0.5. Die erhaltenen Werte entsprechen recht genau der idealen Zusammensetzung des Neutralsalzes Aluminiummethylphosphonat Al₂(CH₃PO₃)₃ · H₂O (C 10.2, H 3.1, Al 15.2, P 26.3 %).

Das Pulver-Röntgendiffraktogramm (XRD-Methode) von AlMepO- β (Abb. 1 unten) zeigt ein charakteristisches Beugungsmuster mit einem starken Reflex bei 7.2° ($d = 12.3 \text{ \AA}$). Die Reflexe können zu einer rhomboedrischen Elementarzelle indiziert werden, wobei wenige Linien auf Unreinheiten zurückzuführen sind. Die Zelldimensionen betragen $a = b = 24.72(2)$, $c = 25.33(2) \text{ \AA}$ (hexagonale Achsen)^[6]. Da 6 h im Vakuum bei 500 °C entgastes AlMepO- β ein nahezu identisches Beugungsmuster (Abb. 1 Mitte) ergibt, kann man daraus schließen,

dass AlMepO- β keine wasereinschließende Schichtverbindung ist, sondern ein mikroporöser Festkörper mit dreidimensionaler Struktur und adsorbiertem Wasser. Ausgehend von obiger Summenformel und der Dichte (1.65 g mL⁻¹) eines Kristalls wird die kristallographisch bedeutsame Zahl der Al₂(CH₃PO₃)₃ · H₂O-Einheiten pro Elementarzelle auf 36 geschätzt. Anhand der Dichte der Struktur sowie der Zahl der tetraedrisch umgebenen Atome (T) pro 1000 Å³ sind im allgemeinen mikroporöse Phasen von dicht gepackten Phasen zu unterscheiden. Ist die Dichte einer Struktur kleiner als 20–21 T pro 1000 Å³, liegt meist eine mikroporöse Phase vor^[7]. Die berechnete Dichte der Struktur von AlMepO- β (13.5 T pro 1000 Å³)^[8], die ebenso klein ist wie die der bekannten Aluminiumphosphate VPI-5 (14.2) und MAPSO-46 (13.7)^[7], weist auf eine mikroporöse Struktur hin, obwohl Methylgruppen im Hohlraumvolumen vorhanden sein sollten.

Das ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum von AlMepO- β (Abb. 2a) zeigt zwei gut aufgelöste Signale bei $\delta = -17.6$ und 41.2, die

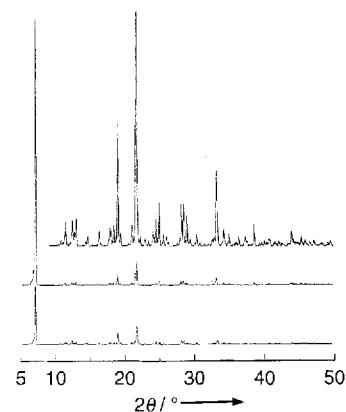


Abb. 1. Beugungsmuster eines Diffraktogramms von AlMepO- β (unten) und von AlMepO- β , das 6 h bei 500 °C dehydriert wurde (Mitte und oben (×10)).

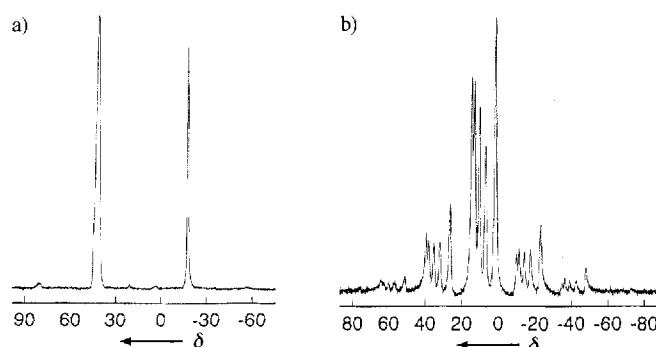


Abb. 2. ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum (a) und ³¹P-MAS-NMR-Spektrum (b) von AlMepO- β .

sechs- bzw. vierfach koordinierten Aluminiumzentren (Verhältnis 1:3) zugeordnet werden können. Die chemische Verschiebung von $\delta = 41.2$ liegt im Bereich der Signale für Aluminiumphosphate^[9, 10], deren (AlO₄)-Einheiten von vier Phosphat-einheiten umgeben sind. Ebenso entspricht die Lage des Signals bei $\delta = -17.6$ derjenigen von sechs-fach koordinierten Aluminiumatomen in ALPOs, an die Wassermoleküle koordiniert sind^[9]. Da die Dehydratisierung von AlMepO- β durch Evakuieren bei 400 °C das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks nicht veränderte, können wir daraus schließen, daß Aluminiumzentren mit Koordinationszahl sechs tatsächlich in der Kristallstruktur vorliegen.

Das ³¹P-MAS-NMR-Spektrum von AlMepO- β enthält fünf scharfe Signale bei $\delta = 1.5, 6.9, 10.3, 13.1$ und 14.7 (Intensitätsverhältnis ca. 2:1:1:1:1; Abb. 2b), jenes der Methylphosphonsäure weist ein breites Signal bei $\delta = 37.6$ auf. Die Zahl der Signale lässt vermuten, daß die Zahl der kristallographisch un-

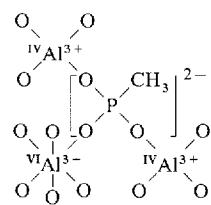
[*] K. Maeda, Y. Kiyozumi, Dr. F. Mizukami
Surface Chemistry Division
National Institute of Materials and Chemical Research
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Telefax: Int. + 298/54-4709

[**] Wir danken Dr. J. Akimoto, National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Japan, für die Röntgenbeugungsmessungen am Ein-kristall.

abhängigen Atome mindestens fünf, wahrscheinlich sechs ist. Bei verschiedenen Aluminiumphosphaten führt eine Phosphatgruppe, die mit vier Aluminateinheiten verbunden ist, im allgemeinen zu Peaks im Bereich von $-23 \geq \delta \geq -34$ ^[11], der typisch für tetraedrisch koordinierte Phosphoroxide ist. Die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen dieser Phosphate ($-23 \geq \delta \geq -34$) und den von AlMepO- β ($1 \leq \delta \leq 15$) entsprechen beinahe der Verschiebung der Signale zu tieferem Feld ($\Delta\delta = 37.6$ ppm), wenn man eine Hydroxygruppe in Phosphorsäure gegen eine Methylgruppe substituiert.

Das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum besteht aus einer Gruppe unvollständig aufgelöster Peaks ($11 \leq \delta \leq 14$) im Bereich der chemischen Verschiebung von Methylphosphonsäure [$\delta = 11.3$ (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 140$ Hz)], was ebenfalls die Vermutung unterstützt, daß die Methylgruppen in AlMepO- β am Phosphoratom gebunden bleiben. Ausgehend von obigen NMR-Ergebnissen und den Elementaranalysen schlagen wir vor, daß zwei Sauerstoffatome der CH_3PO_3 -Gruppe an zwei Aluminiumzentren mit Koordinationszahl vier und ein Sauerstoffatom an ein sechsfach koordiniertes Aluminiumzentrum gebunden ist, wobei die AlO_n -Einheiten ausschließlich von CH_3PO_3 -Gruppen umgeben sind (Schema 1). AlMepO- β bildet einen neuen Strukturtyp, in dem drei AlO_n -Gruppen an die Phosphoratome koordiniert sind und der formal AlO_4 - und AlO_6 -Einheiten enthält.

Die Stickstoff-Adsorptionsisotherme für AlMepO- β , das 6 h bei 400 °C entgast wurde, ist in Abbildung 3 gezeigt. Sie wird als Langmuir-Typ klassifiziert (dem ersten Typ der IUPAC-Klassifizierung^[12]) und ist für mikroporöse Verbindungen typisch^[13]. Das Mikroporenvolumen der Probe wird ausgehend von der DR-Auftragung^[14] auf 0.117 cm³ g⁻¹ geschätzt und die BET-spezifische Oberfläche wird zu 297 m² g⁻¹ berechnet; hierbei wurden die Werte der Niedrigdruckregion der Isotherme ($p/p_0 < 0.04$) verwendet^[15].



Schema 1. Postulierte Wiederholungseinheit der Struktur von AlMepO- β .

Abbildung 3 zeigt die Stickstoff-Adsorptionsisotherme von AlMepO- β , das 6 h bei 400 °C entgast wurde. Die X-Achse zeigt den Druckverhältnis p/p_0 von 0 bis 1, und die Y-Achse zeigt das Adsorptionsvolumen $n^2/\text{mmol g}^{-1}$ von 0 bis 4. Die Datenpunkte zeigen einen typischen Langmuir-Charakter mit einem Plateau bei ca. 3.5 mmol g^{-1} für $p/p_0 > 0.5$.

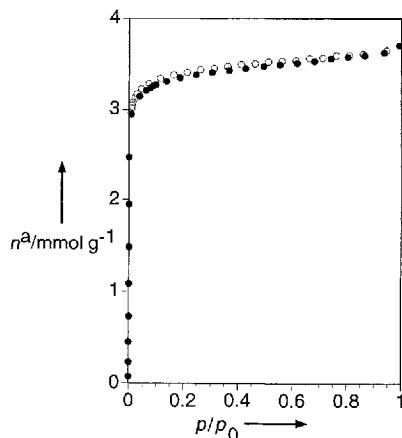


Abb. 3. Stickstoff-Adsorptionsisotherme von AlMepO- β , das 6 h bei 400 °C entgast wurde; ●: Adsorptionsbereich; ○: Desorptionsbereich.

Kürzlich berichteten Huo et al., daß micellare, kubische und hexagonale Phasen in Verbindungen, die aus Tensid- (Surfaktanden) und anorganischen Komponenten bestehen und regelmäßig aufgebauten Strukturen aufweisen, auftreten, wobei die

Zusammensetzungen von anorganischer Komponente und Tensid variabel sind^[16]. Sie schlugen vor, daß Monoalkylphosphosphate, die als Tensid eingesetzt wurden, in die Strukturen von Verbindungen mit Zn und Al als anorganischer Komponente eingebaut werden könnten. Unter den drei Phasen enthält beispielsweise die hexagonale von MCM-41^[17] Kanäle, deren Innenseite das Tensid bildet. Demgemäß vermuten wir, daß die Innenseite der AlMepO- β -Kanäle durch die Methylgruppen begrenzt sind; die sterische Hinderung zwischen den organischen Gruppen sollte in einer größeren Pore minimiert werden. Diese Annahme wird durch die Wasser-Adsorptionsisotherme von AlMepO- β gestützt, die auf den hydrophoben Charakter hinweist^[18]. Zur Zeit werden weitere detaillierte Strukturanalysen vorgenommen.

Die Form und Größe der aus organischen Gruppen begrenzten Mikroporen können durch modifizierte Phosphonsäuren und unterschiedliche Synthesebedingungen variiert werden. Solche poröse Materialien, deren organische funktionelle Gruppen eine regelmäßige Abfolge in den Strukturen haben, können nicht nur als Sorptionsmedien und Trennmaterialien, sondern auch im elektronischen und optischen Bereich Anwendung finden.

Experimentelles

Typische Vorschrift: Pseudo-Boehmit-Pulver (PURAL SCF, Condea Chemie; 74.4 Gew.-% Al_2O_3 , 25.6 Gew.-% Wasser) und Methylphosphonsäure (Aldrich, 98 Gew.-%) wurden bei Raumtemperatur 1 h gerührt und in Wasser dispergiert (Al:P:H₂O = 1:1.5:40). Anschließend wurde die Mischung 48 h bei 160 °C unter dem sich aufbauenden Druck in einem Autoklaven mit Teflon-Verschalung in einem thermostatisierten Ofen hydrothermal umgesetzt. Die luftgetrockneten Kristalle wurden mit Elementaranalyse und ICP-Analyse (Al und P) untersucht, die Dichte eines Einkristalls wurde pyknometrisch bestimmt.

Eingegangen am 8. Juni 1994 [Z 7012]

- [1] R. Szostak, *Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [2] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [3] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146; E. M. Flanigan, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson in *New Developments in Zeolite Science and Technology* (Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward), Elsevier, Amsterdam, 1986, S. 103.
- [4] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- [5] G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1357.
- [6] Das rhomboedrische Gitter wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugung bestätigt und die Gitterparameter annähernd bestimmt. Die Reflexe der kleinen Kristalle waren nicht stark genug, um die Gitterparameter zu verfeinern. Demgemäß wurden zur Verfeinerung die neun bestaufgelösten Peaks ($2\theta = 18^\circ$ – 30°) im Pulverdiagramm herangezogen.
- [7] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. Aufl., Butterworth-Heinemann, London, 1992, S. 3.
- [8] In diesem Fall wird die Dichte der Struktur mit der Summe aus tetraedrisch und oktaedrisch umgebenen Atomen pro 1000 Å³ berechnet, obwohl normalerweise nur die tetraedrisch umgebenen Atome berücksichtigt werden.
- [9] C. S. Blackwell, R. L. Patton, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3965.
- [10] D. Müller, I. Grunze, E. Hallas, G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *500*, 80.
- [11] D. Akporiaye, M. Stöcker, *Zeolites* **1992**, *12*, 351.
- [12] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [13] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982, S. 195.
- [14] M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich, *Proc. Acad. Sci. USSR* **1947**, *55*, 331.
- [15] K. Kaneko, C. Ishii, *Colloids Surf.* **1992**, *67*, 203.
- [16] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sicker, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schütz, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317.
- [17] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [18] K. Maeda, unveröffentlicht.