

Ein Silicogermanat mit einem Si:Ge-Verhältnis ≥ 2 – ein neuartiger MFI-Zeolith**

Von Zelimir Gabelica* und Jean-Louis Guth

Das Porenvolumen, der Säuregrad und das Sorptionsvermögen von Zeolithen lassen sich durch Substitution der Gerüstatome verändern und kontrollieren. Wir berichten hier über Ergebnisse bei der Substitution von Silicium durch Germanium in reinen SiO_2 -Zeolithen. Dabei wurden kristalline mikroporöse Feststoffe hergestellt, die Si und Ge in einem tetraedrischen Gerüst des MFI-Typs enthalten. Die Synthesen wurden in Gegenwart von Tetrapropylammonium-Ionen und in Abwesenheit von Alkalimetall- und anderen Ammonium-Ionen unter hydrothermalen Bedingungen (im gesamten pH-Bereich) ausgeführt. Die Zusammensetzung der Elementarzelle liegt nach der Entfernung organischer Einschlüsse bei $\text{Si}_{96-x}\text{Ge}_x\text{O}_{192}$ mit $x \leq 34 \pm 4$. Dieses Gerüst sollte aus sekundären Baueinheiten des Typs 5-1 bestehen, in denen wenigstens zwei Tetraederzentren durch Ge-Atome besetzt sind. Eine derart hohe Substitution von Si durch ein anderes vierwertiges Element ist an MFI-Strukturen bisher nicht beobachtet worden. Unsere Synthese eröffnet so neue Wege zu hochsubstituierten Zeolithen.

Im binären System SiO_2 - GeO_2 sind sowohl amorphe (Gläser) als auch kristalline Phasen bekannt^[1-2], jedoch sind diese Phasen, die bei hohen Temperaturen ($> 700^\circ\text{C}$) entstehen, im Gegensatz zu den offenen Zeolithstrukturen, nicht mikroporös. Die Gerüste der natürlichen Zeolithe^[3] oder der synthetischen Molekularsiebe^[4] enthalten Si- und Al-Atome auf Tetraederpositionen; Substitutionen im Gerüst durch andere drei- und vierwertige Elemente sind bekannt^[4], und kürzlich wurden Zeolithe beschrieben, die ausschließlich Si enthalten^[5,6]. Bei Si-MFI wurde auch über den Einbau von Ti^{4+} in das Zeolithgerüst berichtet, jedoch ist der Substitutionsgrad dabei sehr gering (ca. 2.5% der Si-Atome)^[7]. Offensichtlich ist ein Si/Ge-Austausch bisher nicht gelungen, wenn das Gerüst nicht zugleich ein dreiwertiges Element (z. B. Al^{3+}) enthielt.

Die neuartigen Si,Ge-MFI-Zeolithe erhält man durch Erhitzen einer Mischung der Si- und Ge-Reaktanten und einer strukturbestimmenden Komponente wie Pr_4N^+ in Wasser auf 60 bis etwa 220°C . Die Kristallisationszeit hängt wesentlich von der Reaktionstemperatur, dem pH-Wert sowie der Gegenwart von Fluorid-Ionen ab. Eine typische Reaktionsmischung ist $\text{GeCl}_4\text{-SiO}_2\text{-HF-0.5 Pr}_4\text{NBr-8CH}_3\text{NH}_2\text{-35H}_2\text{O}$. Wird sie in Gegenwart von MFI-Keimen in mit PTFE ausgekleideten Autoklaven 15 h auf 180°C erhitzt, so resultiert ein Feststoff, der laut Röntgenbeugungsanalyse MFI-Struktur hat. Nach 10 h Calcinen bei 550°C an Luft hat die Elementarzelle die Zusammensetzung $\text{Si}_{63}\text{Ge}_{33}\text{O}_{192}$ (nach AAS- und spot-EDX-Analyse einzelner Kristallite)^[8]. Im Neutralen oder im Sauren entstehen neben dem MFI-Zeolith noch andere Oxide, die den größten Teil des eingesetzten Germaniums enthalten. Im stark Basischen wird der Ge-Einbau in den Zeolith durch die Bildung löslicher Germanate gemindert. Stellt man den basischen pH-Wert durch Alkalimetall- oder Ammoniumhydroxide ein, so fallen die entsprechenden Ger-

manate zusammen mit MFI-Kristalliten aus, deren Gerüst größtenteils aus Si besteht. Man kann dies verhindern, indem man den pH-Wert (ca. 10) mit kurzkettigen Alkylaminen wie CH_3NH_2 einstellt. So erhält man in guter Ausbeute reine Si,Ge-MFI-Kristalle, deren Ge:Si-Verhältnis stark variiert werden kann. Die Kristallisationszeit wird durch Zusatz von Fluorid-Ionen verkürzt; der mobilisierende Effekt der OH^- -Ionen wird also auch von F^- -Ionen hervorgerufen^[9]. Bei Anwesenheit von F^- -Ionen nimmt die Größe der Silicogermanat-Zeolithkristalle mit sinkendem pH-Wert zu. Aus Ge-freien Mischungen erhält man bei einem pH-Wert zwischen 10 und 11 Si-MFI-Kristalle in Form kleiner länglicher Plättchen ($10 \times 3 \times 0.5 \mu\text{m}$), aus Ge-reichen Phasen hingegen Kristalle mit nahezu isometrischem Habitus ($6 \times 4 \times 4 \mu\text{m}$ für $x = 33$).

Die frisch hergestellten Silicogermanatkristalle sind zunächst orthorhombisch, ändern aber bei Raumtemperatur (ca. 20°C) ihre Symmetrie zum monoklinen, vorausgesetzt, die organischen Einschlüsse wurden vorher durch Erhitzen auf 500°C an der Luft entfernt. Der Phasenübergang monoklin-orthorhombisch verschiebt sich linear mit steigendem Ge-Gehalt zu höheren Temperaturen (Abb. 1). In

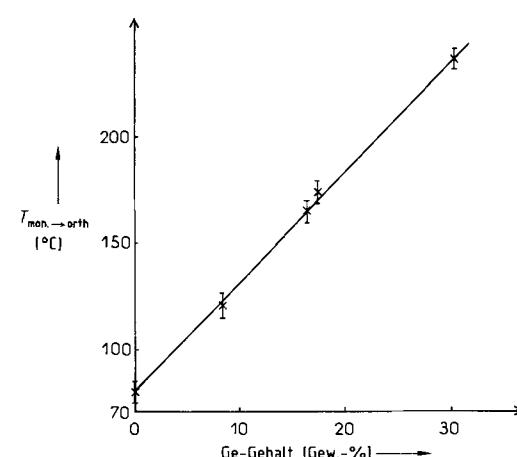


Abb. 1. Abhängigkeit der Temperatur des Phasenübergangs orthorhombisch-monoklin bei calcinierten MFI-Proben in Abhängigkeit vom Ge-Gehalt. Die Proben wurden bei einem pH-Wert zwischen 10 und 11 synthetisiert. Die Daten wurden durch temperaturabhängige Röntgenbeugungsanalyse erhalten.

MFI-Zeolithen, in denen Silicium durch ein dreiwertiges Element (Al, B, ...) ersetzt wurde, wird das entgegengesetzte Phänomen beobachtet; hier verschiebt sich mit steigendem Substitutionsgrad der Phasenübergang zu niedrigeren Temperaturen^[10]. Die Gitterkonstanten und das Zellvolumen der monoklinen Phase nehmen mit steigendem Substitutionsgrad x gleichmäßig zu (Tabelle 1).

Tabelle 1. Abhängigkeit der Gitterkonstanten und des Zellvolumens der monoklinen Phase vom Ge-Anteil x .

x [Gew.-%]	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β [$^\circ$]	V [\AA^3]
0	13.379	20.098	19.878	90.58	5345
17.1	13.428	20.137	19.939	90.58	5391
32.8	13.455	20.180	19.968	90.51	5428

Zum Nachweis organischer Template in MFI-Gerüsten eignet sich die Differentialthermoanalyse (DTA)^[11,12]. Wir konnten durch DTA Pr_4N^+ -Ionen nachweisen, die sich im MFI-Gerüst bei einer anderen Temperatur zersetzen als in Pr_4NF -Ionenpaaren^[12]. Da sie in regulären TO_2 -Gerüsten

[*] Dr. Z. Gabelica

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Chemistry Department
61, Rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

Dr. J. L. Guth
Laboratoire Matériaux Minéraux, E.N.S.C.Mu.
F-68093 Mulhouse (Frankreich)

** Diese Arbeit wurde in Mulhouse durchgeführt und von der Noëting Foundation, E.N.S.C.Mulhouse, gefördert (Z. G.).

vierwertiger Elementen nicht vorkommen sollten, weist ihre Anwesenheit auf Gerüstdefekte der Form $T-O^{\ominus}$ hin. Tatsächlich hat Ge, verglichen mit Si, aufgrund seines stärker sauren Charakters eine geringere Tendenz zur Polykondensation zu regulären $Ge-O-T$ -Gerüstbrücken, vor allem in basischen Medien. Die mit der thermischen Zersetzung der Pr_4M^{\oplus} -Ionen zunehmende Zahl der $T-O-T$ -Brücken bedingt eine spürbare Abnahme der $T-O^{\ominus}$ -Defekte. Zur Untersuchung dieses Phänomens sollte ein Vergleich hochaufgelöster Festkörper-MAS- ^{29}Si -NMR-Spektren von frisch hergestellten und calcinierten Si- und Si,Ge-MFI-Phasen dienen (Abb. 2). Wie erwartet, zeigten die calcinierten Phasen – insbesondere bei hohem Feld – besser aufgelöste

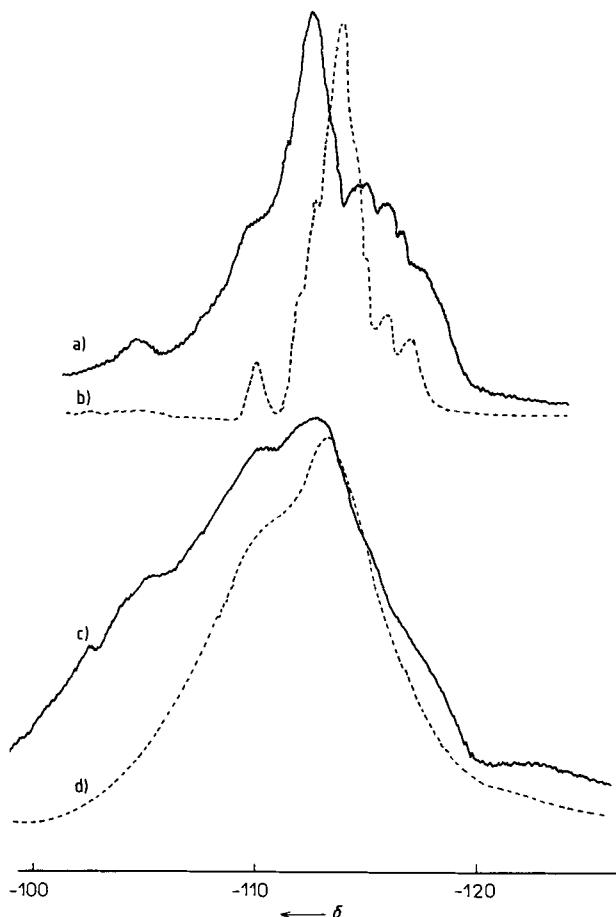


Abb. 2. Hochaufgelöste Festkörper-MAS- ^{29}Si -NMR-Spektren (Bruker MSL 300-MHz-Spektrometer) a) von reinem unbehandeltem Si-MFI, b) von einer calcinierten Probe, c) von unbehandeltem Si,Ge-MFI (Si:Ge = 2) und d) von einer calcinierten Probe.

Spektren als die frisch hergestellten, und reine MFI-Silikat-Zeolithe besser aufgelöste als Silicogermanat-Zeolithe. Bei einer Teilbesetzung der T-Positionen des Gerüsts mit Ge erhält man aufgrund einer zunehmenden Anzahl verschiedener Si(nGe)-Konfigurationen verbreiterte Signale bei tiefem Feld (Ge ist weniger elektronegativ als Si). Gerüstdefekte, die durch eine NMR-Resonanz bei $\delta \approx 105$ charakterisiert sind^[13], konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, jedoch spricht eine Schulter zwischen $\delta = -108$ und -110 im Spektrum der calcinierten und der frischen Si,Ge-Phasen für Si(nGe)-Gerüstkonfigurationen in diesen Zeolithen.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß zu den vielen Elementen, die T-Positionen in MFI-Gerüsten besetzen können, nun auch Ge gezählt werden kann. Der unerwartet

hohe Ge-Gehalt überschreitet alle bisher beobachteten Substitutionsgrade. Die obere Grenze des Si:Ge-Verhältnisses bei etwa 2 kann so verstanden werden, daß eine Bildung von Ge-O-Ge-Einheiten vermieden wird; sie sind auch in Lösung bisher nicht nachgewiesen worden^[14]. Ein reiner Ge-MFI-Zeolith sollte somit nur schwer herstellbar sein.

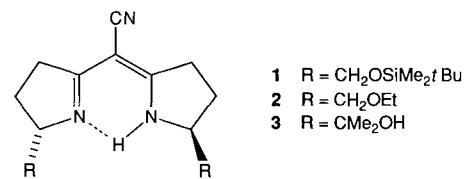
Eingegangen am 4. Juli,
veränderte Fassung am 23. September 1988 [Z 284]

- [1] W. S. Miller, F. Dachille, E. C. Shafer, R. Roy, *Am. Miner.* 48 (1963) 1024.
- [2] B. Z. Shalumov, L. A. Zhukova, E. A. Ryabenko, N. G. Chernaya, Y. V. Oboznenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 22 (1986) 966.
- [3] G. Gottardi, E. Galli: *Natural Zeolites*, Springer, Berlin 1985, S. 409.
- [4] R. M. Barrer: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London 1982, S. 543.
- [5] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature (London)* 271 (1978) 512.
- [6] H. Gies, R. R. Gunawardane, *Zeolites* 7 (1987) 442.
- [7] G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Bounomo, A. Esposto in Y. Murakami et al. (Hrsg.): *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Kodansha, Tokyo 1986, S. 129.
- [8] Z. Gabelica, N. Blom, E. G. Derouane, *Appl. Catal.* 5 (1983) 227.
- [9] J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey in Y. Murakami et al. (Hrsg.): *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Kodansha, Tokyo 1986, S. 121.
- [10] D. G. Hay, H. Jaeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1433.
- [11] Z. Gabelica, J. B. Nagy, P. Bodart, A. Nastro, *Thermochim. Acta* 93 (1985) 749.
- [12] M. Soulard, S. Bilger, H. Kessler, J. L. Guth, *Zeolites* 7 (1987) 463.
- [13] J. B. Nagy, Z. Gabelica, E. G. Derouane, *Chem. Lett.* 1982, 1105.
- [14] C. T. G. Knight, D. R. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1632.

Enantioselektive Reduktion α,β -ungesättigter Carbonsäureester mit $NaBH_4$ und katalytischen Mengen chiraler Cobalt-Semicorrinkomplexe**

Von Urs Leutenegger, Andrew Madin und Andreas Pfaltz*

Chirale C_2 -symmetrische Chelatliganden vom Strukturtyp der Semicorrine **1–3** sind ausgehend von Pyroglutaminsäure in enantiomerenreiner Form gut zugänglich^[1]. Die Substituenten an den beiden Chiralitätszentren lassen sich leicht variieren und werden durch das starre Ligandengerüst in unmittelbarer Nachbarschaft zum Koordinationszentrum des Liganden festgehalten. Semicorrine dieses Typs schienen uns deshalb ideale Voraussetzungen für



eine Anwendung in der enantioselektiven Katalyse mit chiralen Metallkomplexen zu bieten. Als erstes Beispiel eines metallkatalysierten Prozesses, der unter dem Einfluß chira-

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Pfaltz, U. Leutenegger, A. Madin [+] Laboratorium für Organische Chemie der ETH ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[+] Austauschstudent vom Imperial College, London.

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich und der Firma Hoffmann-La Roche & Co., Basel, gefördert.