

Synthese und Struktur von ITQ-3, dem ersten reinen Silicatpolymorph mit einem zweidimensionalen System aus geraden Achterrings-Kanälen**

Miguel A. Cambor,*, Avelino Corma, Philip Lightfoot,
Luis A. Villaescusa und Paul A. Wright*

Siliciumdioxid kommt in der Natur in unterschiedlichen kristallinen Formen hoher Dichte vor. Dazu zählen Quarz, Christobalit, Tridymit, Moganit und die Hochdruckmodifikationen Koesit, Keatit und Stishovit.^[1] Das Mineral Melanophlogit weist ein Gerüst der Zusammensetzung SiO_2 auf, das Käfige enthält, in denen Gase eingeschlossen sind. In den letzten zwei Jahrzehnten sind unter Verwendung organischer strukturdirigierender Reagentien^[2] einige neuartige, reine Silicatphasen synthetisiert worden, von denen einige mikroporöse Strukturen haben. Reine, mikroporöse Silicatpolymorphe ohne Si-OH-Gruppen, die bei Strukturdefekten vorliegen – wenn etwa benachbarte Tetraeder nicht verknüpft sind –, könnten wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften für industrielle Anwendungen sehr interessant sein.^[3] So würden Silicatpolymorphe mit engen Kanälen – Poren, die aus acht SiO_4 -Tetraedern bestehen – Moleküle formselektiv adsorbieren, so daß sie für Reinigungs- und Trennprozesse potentiell verwendbar sind. Allerdings haben die einzigen bisher bekannten Silicatphasen mit Achterrings-Poren – Decadodecasil-3R (zweidimensionales System aus sinusoidal verlaufenden Achterrings-Kanälen) und RUB-3^[4] (eindimensionales System aus Achterrings-Kanälen) – dichte Strukturen^[5] mit Gerüstdichten (FD) von 17.7 bzw. 17.4 (die Gerüstdichte ist definiert als die Zahl Si-Zentren pro 1000 \AA^3). Diese Eigenschaften schränken ihre Verwendbarkeit als Adsorbentien stark ein.

Wir berichten hier über die Synthese und Struktur von ITQ-3,^[6] dem ersten reinen Silicatpolymorph mit einem zweidimensionalen System aus geraden Achterrings-Poren. Die Verbindung weist mit 16.3 Si-Zentren pro 1000 \AA^3 eine sehr niedrige – bei Silicatpolymorphe die zweitniedrigste – Gerüstdichte auf. Die niedrigste hat β -Zeolith (15.6).^[7] Weiterhin hat ITQ-3 Adsorptionsuntersuchungen mit Stickstoff zufolge das größere Mikroporenvolumen ($0.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; β -Zeolith (reine Silicatphase) $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).^[7]

Calcinerter ITQ-3 besteht aus einem dreidimensionalen Gerüst vierfach verknüpfter SiO_4 -Tetraeder, in dem es keine Strukturdefekte aufgrund Verknüpfungsunterbrechungen gibt, wie anhand des ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrums gezeigt werden konnte (Abb. 1). Das Spektrum enthält unterhalb

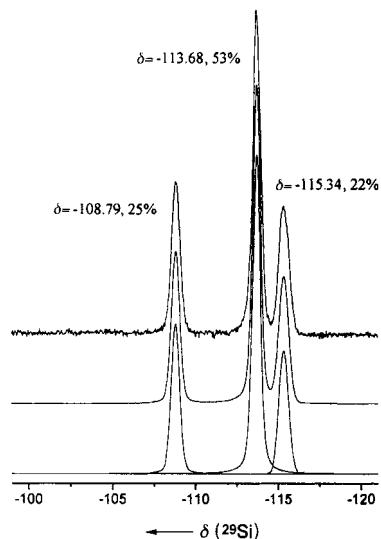


Abb. 1. ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des reinen Silicats ITQ-3. Von unten nach oben: aufgelöste Einzelkomponenten, simuliertes und experimentelles Spektrum.

$\delta = -105$ keine Signale, welche von $\text{Si}(3\text{Si},1\text{OH})$ -Gruppen stammen könnten. Die Signale, die von den $\text{Si}(4\text{Si})$ -Zentren herrühren, sind sehr gut aufgelöst und lassen sich direkt den kristallographisch unterschiedlichen Si-Zentren in der Struktur zuordnen. Derartig hohe Auflösungen werden im allgemeinen nur dann erhalten, wenn Si-OH- und Si-O-Al-Gruppen fehlen.

Das mit Synchrotronstrahlung erhaltene Röntgenpulverdiagramm von calciniertem ITQ-3 konnte orthorhombisch indiziert werden mit $a = 20.622(1)$, $b = 9.8242(4)$ und $c = 19.623(2) \text{ \AA}$. Nach Prüfen der systematischen Auslösungen kamen die Raumgruppen $Cmcm$, $Cmc2_1$ und $C2cm$ in Frage. Dies würde mit dem ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 1) dann übereinstimmen, wenn die Elementarzelle vier kristallographisch verschiedene Si-Zentren enthielte, die sich alle auf allgemeinen Lagen befinden und wenn die Signale von zwei dieser Zentren im Spektrum überlappen würden.

Die Abmessungen der Elementarzelle und die möglichen Raumgruppen sind mit einem Strukturmodell in Übereinstimmung, das man durch Zwillingsbildung mit der Elementarzelle des zeolithartigen Materials RUB-13 (Strukturbezeichnung RTH) erhält.^[8] Eine ähnliche Beziehung gibt es zwischen den Strukturtypen TON und MTT.^[9] Um herauszufinden, ob dieser Strukturvorschlag für ITQ-3 richtig ist, wurde ein Strukturmodell entwickelt, das gegen die Pulverdaten verfeinert wurde. Das Strukturmodell erhielt man durch Wahl der Atomkoordinaten der Si-Zentren von RTH unter Verwendung der Raumgruppe $Cmcm$, wobei wegen der Zwillingsbildung verglichen mit RTH der Achsenabschnitt der Elementarzelle entlang c^* verdoppelt wurde. Die Sauerstoffatome wurden auf die Mitten zwischen den Si-Zentren plaziert. Bei der Verfeinerung wurden Beschränkungen für die Si-O- und die Si-Si-Abstände sowie für die O-Si-O-Winkel eingeführt. Obwohl sich die Profilform der Reflexe recht gut anpassen ließ, waren durch die Zwillingsbildung bedingte Bragg-Reflexe im Vergleich mit den anderen Reflexen verbreitert. Diese Verbreiterungen konnten empirisch mit den für Reflexverbreiterungen vorgesehenen Optionen des GSAS-Programmpakets^[12] angepaßt werden. Die Anpassung wurde bedeutend besser, wenn Reflexe unter 11° von der Verfeinerung ausgeschlossen wurden. Dies liegt daran, daß

[*] Dr. M. A. Cambor, Prof. Dr. A. Corma, L. A. Villaescusa
Instituto de Tecnología Química

Universidad Politécnica de Valencia
Avda. Los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (Spanien)

Telefax: Int. + 34/6387-7809
E-mail: macamblo@itq.upv.es

Dr. P. A. Wright, Dr. P. Lightfoot
School of Chemistry

University of St. Andrews
The Purdie Building
North Haugh, St. Andrews, Fife KY16 9ST (Großbritannien)

Telefax: Int. + 1334/463808
E-mail: paw2@st-andrews.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (MAT 94-0359-C02-01) unterstützt. P. L. und P. A. W. danken der University of St. Andrews und dem British Council für Unterstützung. Wir danken Dr. G. Buschell-Wye (Daresbury) für seine Hilfe bei der Durchführung der Synchrotronmessungen.

die Parameter, die in den Funktionen zur Beschreibung der Reflexverbreiterungen enthalten sind, hauptsächlich von diesen intensitätsstarken Reflexen bestimmt werden (wenn man diese verwendet) und nicht genau genug auf alle anderen Reflexe extrapoliert werden. Eine theoretische Untersuchung der Abhängigkeit der Reflexverbreiterung vom Reflex hkl hinsichtlich der Abstände zwischen Packungsfehlern parallel (001) wird derzeit durchgeführt. Die abschließende Anpassung an das Beugungsdiagramm (Abb. 2) ist ausreichend gut, um

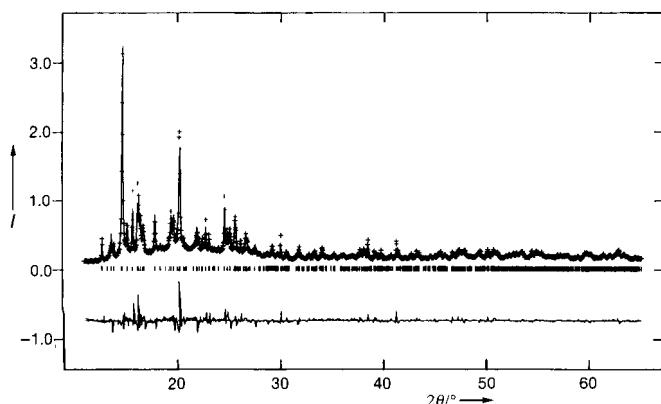


Abb. 2. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Linie) sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von ITQ-3. Die über einen breiten Winkelbereich (ca. 10–30°) vorhandene starke Untergrundstrahlung resultiert aus der diffusen Streuung der Silica-Glaskapillare. I = Intensität (in counts $\times 10^4$).

Strukturmodell als richtig anzusehen. Erniedrigte man die Symmetrie, wurde die Anpassung nicht bedeutend besser. Um zu zeigen, daß ITQ-3 tatsächlich eine eigenständige Verbindung dieser Strukturserie ist, wurden die simulierten Beugungsdiagramme von ITQ-3 und von RTH^[8] mit dem experimentell (gewöhnliches Diffraktometer) an calciniertem ITQ-3 erhaltenen verglichen (Abb. 3).

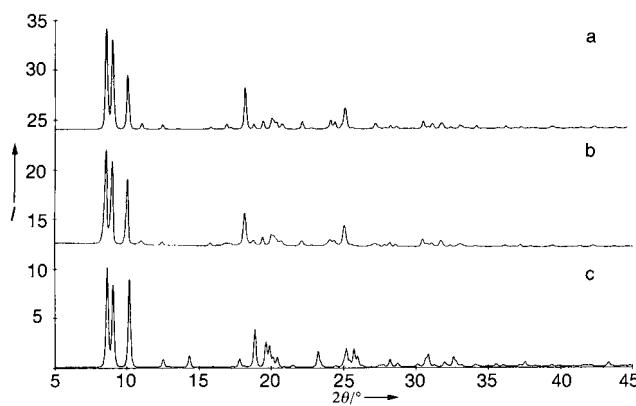


Abb. 3. Vergleich des simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramms von ITQ-3 ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) (a) mit dem des experimentell an calciniertem ITQ-3 erhaltenen (Labordiffraktometer (b). c) Zum Vergleich: Pulverdiagramm, das mit den Atomkoordinaten von RTH [8] erhalten wurde. I = Intensität (willkürliche Einheiten).

Eine Stereodarstellung des ITQ-3-Gerüsts entlang [010] ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Struktur von ITQ-3 besteht aus einem zweidimensionalen System miteinander verbundener, gerader Achterring-Kanäle, die sich entlang [010] und [001] erstrecken. An den Kreuzungspunkten von zwei Kanälen

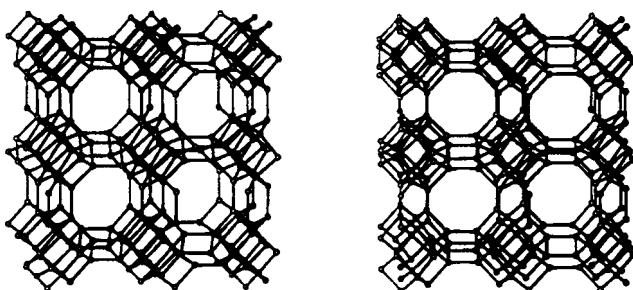


Abb. 4. Stereodarstellung der Struktur von ITQ-3 entlang [010]. Nur die Verbindungslien zwischen Si-Zentren sind gezeigt.

entstehen pro Elementarzelle vier große Hohlräume, in denen sich wahrscheinlich die Templat-Kationen befinden (der Elementaranalyse zufolge (siehe *Experimentelles*) je eins pro Käfig). Diese Käfige, die mit $[4^6 5^6 6^4 8^4]$ (n^i bedeutet i Flächen von n Seiten im Polyeder, das den Hohlraum bildet; Abb. 5, rechts) bezeichnet werden können, ähneln denen des Borosilikats RUB-13^[8] sehr (Abb. 5, links) mit Ausnahme

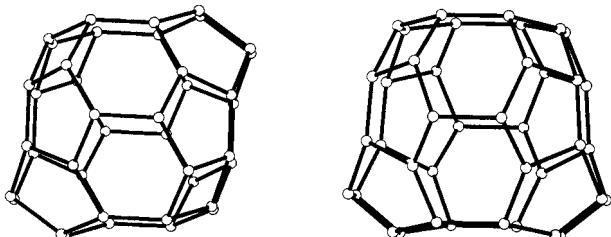


Abb. 5. Vergleich der $[4^6 5^6 6^4 8^4]$ -Käfige von RTH (links) und ITQ-3 (rechts).

einer Spiegelebene senkrecht zur c -Achse, die in RUB-13 fehlt. Dies führt hinsichtlich der Form (nicht aber hinsichtlich des Volumens) des Käfigs zu einem bedeutenden Unterschied, und wahrscheinlich wird die Synthese von ITQ-3 dadurch ermöglicht, daß das Templat-Kation sehr gut in diesen Käfig paßt. Um diese Hypothese, nach der es sich bei der Synthese dieses neuartigen reinen Silicatpolymorphs um einen echten Templat-Effekt handeln würde, zu überprüfen, versuchen wir derzeit die genaue Position des Templat-Ions in nichtcalciniertem ITQ-3 zu bestimmen.

Al-Zentren können leicht in das Gerüst von ITQ-3 eingebaut werden.^[6] Dies ermöglicht die Herstellung von aciden Katalysatoren, mit denen wegen der kleinen Porenöffnungen und der großen Käfige in der Struktur Reaktionen mit ausgeprägter Formselektivität durchgeführt werden können. Dieser Katalysator läßt sich in unterschiedlichen Anwendungen von großer technischer Bedeutung vorteilhaft verwenden. Dazu gehören das selektive Cracken und Hydrocracken gewöhnlicher Alkane und Alkene, das Reforming von Benzin, das Dampfcracken, das Entwachsen durch selektives Cracken gewöhnlicher Alkane sowie die Umwandlung von Methanol zu Olefinen.^[6]

Schließlich scheint sich das Verfahren zur Herstellung von ITQ-3 hervorragend zur Synthese reiner Silicatpolymorphe mit bemerkenswert niedrigen Gerüstdichten zu eignen. Unter Verwendung unterschiedlicher strukturdirigierender Reagenzien konnte mit dieser Synthesemethode spontan β -Zeolith (BEA),^[7] ITQ-4 (IFR)^[10] und ITQ-3 in Form reiner Silicatphasen hergestellt werden. Diese drei Phasen weisen die für reine Silicatpolymorphe bisher niedrigsten Gerüst-

dichten auf (15.6, 17.0 bzw. 16.3; zum Vergleich RTE und reiner Sodalith (SOD) 17.4). Bei dieser Synthesemethode, die auf der Anwesenheit von F^- -Ionen basiert und zuerst von Flanigen und Patton verwendet und von anderen^[1] weiterentwickelt wurde, arbeitet man bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (unter 175°C, typischerweise $\leq 150^\circ\text{C}$) und niedrigen F^-/SiO_2^- und $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen (typischerweise ca. 0.5 bzw. ≤ 15). Diese Methode scheint vielversprechend für die Synthese reiner Silicatpolymorphe mit großen Porenöffnungen zu sein.

Experimentelles

Synthese: Rein silicatisches ITQ-3 wurde unter Verwendung von 1,3,3,6,6-Pentamethyl-6-azoniabicyclo[3.2.1]octan ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}^+$) als strukturdirigierendem Reagens durchgeführt. Dieses Kation entstand bei der Reaktion des entsprechenden Amins mit CH_3I im Überschub und wurde nach dem Anionenaustausch von Iodid gegen Hydroxid mit Hydroxid als Gegenion verwendet. Die Hydrothermalreaktion (nichtrostende Stahlautoklaven mit Teflonleitungen, 150°C, Rotation (60 min⁻¹), 19 Tage, pH = 7.5, Gelzusammensetzung: $\text{SiO}_2:0.5\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NOH}:0.5\text{HF}:7.7\text{H}_2\text{O}$) führte zu einem weißen, hochkristallinen Feststoff (20.9 g pro 100 g Reaktionsmischung, Ausbeute an Silicat ca. 90%). Die chemische Analyse von nichtcalciniertem ITQ-3 ergab, daß kein Aluminium vorhanden war und daß das organische Templat-Kation unzersetzt in den Poren vorhanden ist (Elementaranalyse: gef. C 12.48, H 2.05, N 1.20, F 1.50%; ber. für die ideale Elementarzellenzusammensetzung ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NF}$)₄(SiO_2)₆₄: C 12.40, H 2.08, N 1.20, F 1.63%). Das ¹³C-CPMAS-NMR-Spektrum von nichtcalciniertem ITQ-3 weist ebenfalls darauf hin, daß das organische Kation unzersetzt vorliegt. Nach dem Calcinieren bei 580°C enthält das Material keine organischen Bestandteile mehr.

Strukturbestimmung: Ein Röntgenpulverdiagramm wurde bei Raumtemperatur zwischen 3 und 66° (2θ) in 12 h an der Strahlinie 9.1 des Daresbury-Synchrotrons mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge 1.2513(2) Å aufgenommen. Es wurden keine besonderen Maßnahmen getroffen, um alles Wasser aus der Probe zu entfernen, die sich in einer Silica-Glaskapillare (Durchmesser 0.7 mm) befand. Dieselbe Probe wurde zum Aufnehmen eines Röntgenpulverdiagramms auf einem STOE-Pulverdiffraktometer im Transmissionsmodus verwendet (monochromatisierte $\text{Cu}_{\text{K}1}$ -Strahlung der Wellenlänge 1.54056 Å). In diesem Fall wurde die Probe als Preßling zwischen dünnen Mylar-Schichten verwendet.

Die Verfeinerung des Strukturmodells wurde mit der Rietveld-Methode unter Verwendung des GSAS-Programmpakets [12] durchgeführt, wobei Bindungslängen und -winkel eingeschränkt wurden (näheres siehe Haupttext). Bei der abschließenden Anpassung wurde das Profil von 11 bis 66° (2θ) verwendet. Die endgültige Verfeinerung mit 59 Variablen und 57 Beschränkungen ergab R_{wp} - und R -Werte von 0.086 bzw. 0.062. Die Durchschnittswerte und Standardabweichungen der Si-O-Bindungslängen betrugen 1.60(4) Å und die der O-Si-O-Winkel 109.4(3.5)°. Die nach der letzten Verfeinerung erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407793 angefordert werden.

Tabelle 1. Atomkoordinaten von ITQ-3 ($[\text{SiO}_2]_{64}$, orthorhombisch, $Cmcm$, $a = 20.622(1)$, $b = 9.7242(4)$, $c = 19.623(2)$ Å), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z
Si(1)	0.32018(35)	-0.0430(10)	0.17011(35)
Si(2)	0.07561(30)	0.4067(10)	0.0561(5)
Si(3)	0.2641(5)	0.2255(10)	0.1121(5)
Si(4)	0.15302(35)	0.1551(10)	0.0036(5)
O(5)	0.3427(10)	-0.0581(20)	0.25
O(6)	0.2675(5)	-0.1485(15)	0.1491(10)
O(7)	0.0996(10)	0.5	0.0
O(8)	0.0978(5)	0.2516(10)	0.0287(10)
O(9)	0.0	0.4105(20)	0.0718(10)
O(10)	0.2148(5)	0.1587(15)	0.0569(10)
O(11)	0.3870(5)	-0.0628(15)	0.1288(5)
O(12)	0.2913(10)	0.1093(10)	0.1625(10)
O(13)	0.3275(5)	0.2871(15)	0.0695(5)
O(14)	0.1308(10)	0.0	0.0

Eingegangen am 18. Juni 1997 [Z10567]

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Mikroporosität • Silicium • Strukturaufklärung • Zeolithe

- [1] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 1004–1008; b) G. Miehe, H. Graetsch, *Eur. J. Mineral.* 1992, 4, 693–706.
- [2] a) H. Gies, B. Marler, *Zeolites* 1992, 12, 42–49; b) M. M. Helmckamp, M. E. Davis, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1995, 25, 161–192.
- [3] E. M. Flanigen, in *Zeolites: Science and Technology* (Hrsg.: F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache) (NATO ASI Ser. Ser. E, 1984, 80, 3–34).
- [4] a) H. Gies, *Z. Kristallogr.* 1986, 175, 93–104; b) B. Marler, A. Grünewald-Lüke, H. Gies, *Zeolites* 1995, 15, 388–399.
- [5] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4th Ed., Elsevier, London, 1996.
- [6] L. A. Villaescusa, M. A. Camblor, A. Corma, (ITQ) ES-B P9701229, 1997.
- [7] M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.* 1996, 2365–2366.
- [8] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, *Microporous Mater.* 1995, 4, 111–121.
- [9] P. A. Wright, J. M. Thomas, G. R. Millward, S. Ramdas, S. A. Bari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1117–1119.
- [10] a) M. A. Camblor, A. Corma, L. A. Villaescusa, *Chem. Commun.* 1997, 759–760; b) P. A. Barrett, M. A. Camblor, A. Corma, R. H. Jones, L. A. Villaescusa, *Chem. Mater.* 1997, 9, 1713–1715.
- [11] a) E. M. Flanigen, R. L. Patton (Union Carbide), US-A 4073865, 1978; b) J. L. Guth, H. Kessler, P. Caullet, J. Hazm, A. Merrouche, J. Patarin, *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.* (Hrsg.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, London, 1993, 215–222.
- [12] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *Generalised Crystal Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, USA, 1988.

1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en in MCM-41: ein stark basischer, poröser Katalysator**

Yarlagadda V. Subba Rao, Dirk E. De Vos und Pierre A. Jacobs*

Basische heterogene Katalysatoren sind weit seltener als saure; insbesondere fein verteilte oder poröse Materialien sind in der basischen Katalyse kaum bekannt.^[1] Zeolithen oder mesoporösen Molekularsieben kann durch Ionenaustausch oder Imprägnierung mit Cs^+ ein basischer Charakter verliehen werden. Die resultierenden katalytischen Zentren sind jedoch nur schwach basisch und eignen sich nur zur Katalyse einiger weniger organischer Synthesen.^[2] Ebenfalls nur geringe Basizität weisen Alumophosphat-Nitrid-Katalysatoren auf, die bei Knoevenagel-Additionen eingesetzt wurden.^[3] Alternativ dazu wurden hochreaktive Zentren, wie Natrium-Cluster, in Zeolithe eingebracht. Zwar katalysieren diese Materialien auch schwierige Reaktionen, wie Seitenkettenalkylierungen, doch werden sie leicht durch CO_2 und Wasser deaktiviert.^[4] Diese Beispiele betonen den Bedarf an stark basischen, robusten Katalysatoren und das große Interesse an deren Design.^[5–7]

Ein anorganisches Grundgerüst erleichtert die Handhabung eines Katalysators; klassische Oxide neigen allerdings zur Freisetzung von Hydroxid-Ionen in die flüssige Phase. In diesem Beitrag stellen wir einen neuartigen, stark basischen heterogenen Katalysator vor, bei dem eine Guanidinbase mit einem mesoporösen Siliciumdioxid (MCM-41) kovalent verknüpft ist. Dieses Material ist bereits unter bemerkenswert milden Bedingungen, z. B. denen von Michael-Additionen, katalytisch wirksam. Der Vergleich mit nicht-porösen Kata-

[*] Prof. Dr. P. A. Jacobs, Dr. Y. V. Subba Rao, Dr. D. E. De Vos
Center for Surface Science and Catalysis, K. U. Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)
Telefax: Int. +16/321998
E-mail: pierre.jacobs@agr.kuleuven.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde durch die Belgische Regierung im Rahmen eines I.U.A.P.-Projektes gefördert. Y. V. S. R. und D. D. V. danken der K. U. Leuven und FWO (Belgien) für Postdoct-Stipendien.