

Zeolithe mit sehr großen Poren als Bindeglied zwischen mikro- und mesoporösen Strukturen

Jiuxing Jiang, Jihong Yu und Avelino Corma*

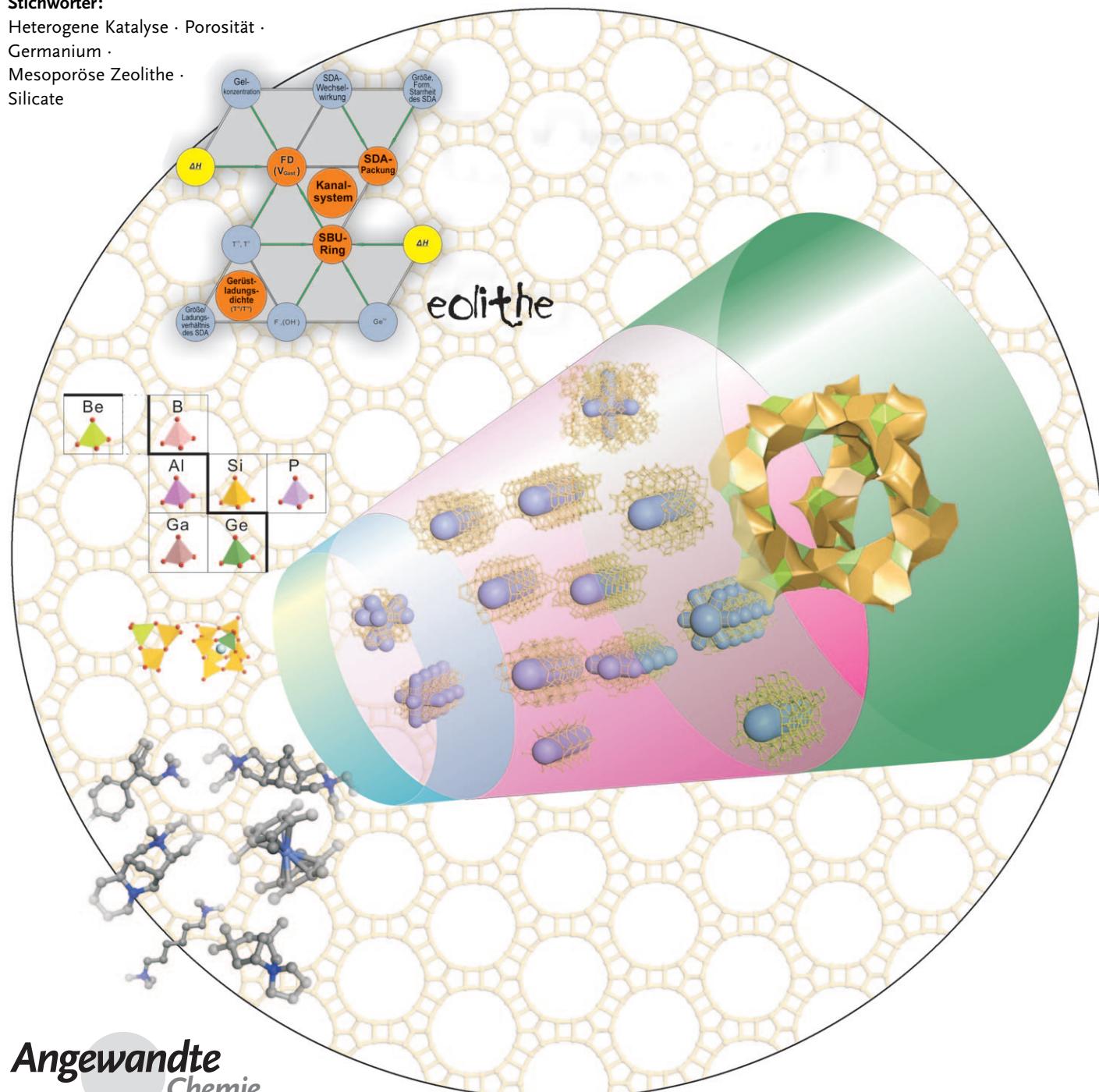
Stichwörter:

Heterogene Katalyse · Porosität ·

Germanium ·

Mesoporöse Zeolithe ·

Silicate

**Angewandte
Chemie**

In diesem Aufsatz wird untersucht, welche Bedingungen für die Synthese von Zeolithen mit niedriger Gerüstdichte und sehr großen Poren erforderlich sind. Korrelationen zwischen der Gerüststabilität und geometrischen und topologischen Deskriptoren werden vorgestellt, wobei vor allem der Einfluss des Synthesemechanismus, des strukturdirigierenden Reagens, der Gerüstatome und der Gelkonzentration betrachtet wird. Ebenfalls diskutiert werden die katalytischen und Adsorptionseigenschaften von Zeolithen mit sehr großen Poren, z. B. dem erst kürzlich entdeckten chiralen mesoporösen ITQ-37. Schließlich werden Strategien für die gezielte Synthese von Zeolithen mit Porengrößen und -formen vorgeschlagen, die diesen bestimmte katalytische und Adsorptionseigenschaften verleihen sollen.

1. Einführung

Zeolithmaterialien sind eine wichtige Klasse kristalliner anorganischer Festkörper. Sie sind aus TO_4 -Tetraedern ($\text{T} = \text{Si, P, Al, Ge, Ga usw.}$) aufgebaut und verfügen über definierte, regelmäßige Mikroporensysteme. Die interessantesten Merkmale von Zeolithen sind eine variable chemische Zusammensetzung der Porenwand sowie die Möglichkeit, die Poredurchmesser und -formen gezielt einzustellen. Dank dieser Charakteristika eignen sich Zeolithe für vielfältige Anwendungen auf Gebieten wie Adsorption, Stofftrennung, Katalyse,^[1-3] Mikroelektronik^[4] und Nachweis von Metallionen^[4] sowie allgemein auf jedem Gebiet, in dem die Wirt-Gast-Chemie eine entscheidende Rolle spielt. Zeolithe lassen sich als Strukturen mit kleinen, mittleren, großen und sehr großen Poren klassifizieren, die durch Ringe mit 8, 10, 12 bzw. über 12 T-Atomen definiert sind.^[5-8] Auf dem Gebiet der Zeolithe führt die Suche nach Materialien mit sehr großen Poren auch weiterhin zur Entdeckung neuer Strukturen.^[5] In diesem Aufsatz werden wir uns auf die Synthese und Anwendungen solcher Zeolithe mit sehr großen Poren konzentrieren.

2. Kristalline Molekularsiebe mit sehr großen Poren

2.1. Nichtzeolithische kristalline mikroporöse Materialien

2.1.1. Phosphate

Ein frühes Beispiel für kristalline Materialien mit sehr großen Poren war das Mineral Cacoxenit,^[9] ein hydratisiertes basisches Eisen(III)-oxyphosphat mit einem Poreninnendurchmesser von 1.5 nm. Da es oktaedrisch durch Sauerstoffatome umgebene Eisen(III)-Ionen enthält, ist Cacoxenit aber kein zeotypes Material, geschweige denn ein echter Zeolith. Ohnehin ist es nur von begrenztem Interesse, weil seine Struktur zusammenbricht, wenn die eingeschlossenen Wassermoleküle durch Kalzinieren entfernt werden. Das erste wirklich zeotype Material mit Ringen aus mehr als 12 T-Atomen war das Aluminiumphosphat(AlPO_4)-Molekularsieb

Aus dem Inhalt

1. Einführung	3187
2. Kristalline Molekularsiebe mit sehr großen Poren	3187
3. Vorhersage neuer Zeolithstrukturen	3189
4. Aufbau von Zeolithen mit geringen Gerüstdichten und großen Poren	3190
5. Parameter bei der Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren	3193
6. Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren	3198
7. Synthese chiraler mesoporöser Zeolithe	3199
8. Germaniumhaltige Zeolithe: Einschränkungen und Lösungsansätze	3200
9. Adsorption und Katalyse	3200
10. Zusammenfassung und Ausblick	3208

VPI-5,^[10] das 18er-Ring-Kanäle (18R) mit 1.2 nm Poredurchmesser aufweist. VPI-5 wandelt sich beim Erhitzen in Gegenwart von Feuchtigkeit in $\text{AlPO}_4\cdot 8$ ^[11] mit einem eindimensionalen (1D) System von 14R-Kanälen um. Die Arbeiten zu VPI-5 ermutigten zur Suche nach anderen Phosphat-Molekularsieben mit sehr großen Poren. Forscher an der Jilin University und am Davy Faraday Research Laboratory beschrieben in diesem Zusammenhang die Synthese des 20R-Aluminiumphosphats JDF-20.^[12] Seitdem wurden einige kristalline mikroporöse Metallphosphate mit sehr großen Poren hergestellt. Estermann und Mitarbeiter^[13] berichteten über die Synthese eines 20R-Galliumphosphat-Molekularsiebs mit dreidimensionalem (3D) Kanalsystem. Dieses Material, Cloverit, hat eine Gerüstdichte von 11.1 T-Atomen pro 1000 Å^3 und konnte bei 700°C kalziniert werden, ohne dass

[*] J. Jiang, Prof. A. Corma
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Universidad Politécnica de Valencia
Avenida Los Naranjos s/n, 46022 Valencia (Spanien)
Fax: (+ 34) 96-3877809
E-Mail: acorma@itq.upv.es

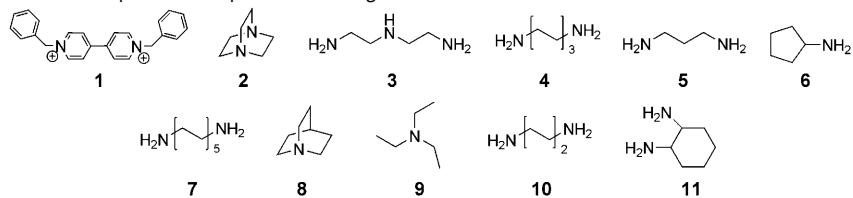
J. Jiang, Prof. J. Yu
State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University
Changchun 130012 (China)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904016> zu finden.

seine Struktur zerfällt. Darüber hinaus wurde eine Reihe von Galliumphosphaten und fluorierten Galliumphosphaten mit 14R- bis 24R-Kanälen synthetisiert.^[14-22] Auch andere kristalline Metallphosphate (ZnPO, InPO, VPO, FePO, CoPO und NiPO) mit bis zu 24R-Kanälen wurden in den letzten zwanzig Jahren vorgestellt; Tabelle 1 fasst Strukturen, chemische Zusammensetzungen und Poren-durchmesser zusammen, ebenso wie die Strukturbildner (structure-directing agents, SDAs), die zu ihrer Synthese verwendet wurden. Viele der Materialien in Tabelle 1 sind thermisch nur begrenzt stabil, doch für manche ist auch eine Kalzinierung möglich. Diese Strukturen können Substrate adsorbieren und sogar katalytische Eigenschaften zeigen. Beispielsweise können zwei Vanadiumphosphate^[23] mit 16R- und 8R-Poren Wasser adsorbieren, und die Nickelphosphate VSB-1^[24] und VSB-5^[25] mit 24R-Kanälen, die ebenfalls nach dem Entfernen der SDAs erhalten bleiben, wirken als Katalysatoren.

Da die Gerüste der meisten bisher beschriebenen Materialien, und bestimmt derjenigen mit 18R-, 20R- oder 24R-Poren, fünf- fach und/oder sechsfach koordinierte Atome enthalten, können sie nicht als zeotyp betrachtet werden. Der Einbau eines Atoms mit höherer Koordinationszahl kann die Gerüstspannung im Vergleich zu herkömmlichen Zeolithen mit vierfach koordinierten Atomen verringern. Folglich ist die Bildung von Materialien mit sehr großen Poren dann erleichtert, wenn Kationen mit höheren Koordinationszahlen in das Gerüst eingebracht werden.

Tabelle 1: Mikroporöse Phosphate mit sehr großen Poren.^[a]

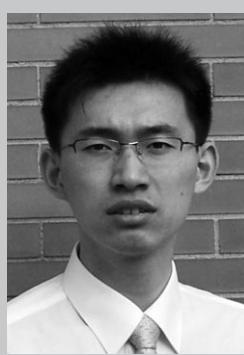


Material	Formel	größte Poren	SDA	Lit.
–	(DIPYR) _{0.87} (PYR) _{0.28} [Ga ₇ (PO ₄) ₆ F ₃ (OH) ₂]·2H ₂ O	14R	1	[19]
–	[NH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₃] ₄ (H ₃ O) ₃ [In ₉ (PO ₄) ₆ (HPO ₄) ₂ F ₁₆] ₃ ·3H ₂ O	14R	5	[190]
VBPO-CJ27	Na ₂ [VB ₃ P ₂ O ₁₂ (OH)]·2·92H ₂ O	16R	Na ⁺	[191]
–	[HN(CH ₂ CH ₂) ₃ NH] ₂ K _{1.35} [V ₅ O ₉ (PO ₄) ₂]·xH ₂ O	16R	2	[23]
–	Cs ₂ [V ₅ O ₉ (PO ₄) ₂]·xH ₂ O	16R	Cs ⁺	[23]
–	(C ₆ N ₃ H ₁₆) ₃ [Co ₆ (PO ₄) ₅ (HPO ₄) ₃]·H ₂ O	16R	3	[192]
ULM-5	[H ₃ N(CH ₂) ₆ NH ₃] ₄ [Ga ₁₆ (PO ₄) ₁₄ (HPO ₄) ₂ (OH) ₂ F ₂]·6H ₂ O	16R	4	[14]
ULM-15	[H ₃ N(CH ₂) ₃ NH ₃] ₄ [Fe ₄ F ₃ (PO ₄) ₄ (H ₂ O) ₄]	16R	5	[193]
ULM-16	[NC ₅ H ₁₂] _{1.5} [H ₃ O] _{0.5} [Ga ₄ (PO ₄) ₄ F _{1.33} (OH) _{0.67}]·0.5H ₂ O	16R	6	[15, 16]
–	[NH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂] ₂ [NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂] ₂	16R	3	[194]
MIL-31	[N ₂ C ₁₀ H ₂₆) ₂ [Ga ₉ (PO ₄) ₉ F ₃ (OH) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O	18R	7 ^[a]	[17]
MIL-46	[NC ₅ H ₁₂) ₄ (H ₃ O) _{0.5} [Ga ₉ (PO ₄) ₈ F _{7.5} (OH) _{0.2}]·3.5H ₂ O	18R	6	[16]
MIL-50	[N ₂ C ₆ H ₁₈) ₂ (Rb) ₂ [Ga ₉ (PO ₄) ₈ (HPO ₄)(OH)F] ₇ H ₂ O	18R	4	[18]
Cloverit	(RF) ₁₉₂ [Ga ₇₆₈ P ₇₆₈ O ₂₉₇₆ (OH) ₁₉₂]	20R	8	[13]
JDF-20	(Et ₃ NH) ₂ [Al ₂ P ₂₀ O ₂₄ H] ₂ H ₂ O	20R	9	[12]
–	[NH ₃ (CH ₂) ₆ NH ₃] ₂ [Zn ₄ (PO ₄) ₂ (HPO ₄) ₂]·3H ₂ O	20R	4	[195]
ICL-1	[NH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₃] ₂ [Ga ₄ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₃ (OH) ₂ F] ₂ ·6H ₂ O	20R	10	[20]
–	[NH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₃] ₂ [Fe ₄ (OH) ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₃] _x H ₂ O	20R	5	[196]
–	[NH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₃] ₂ [Ga ₄ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₃ (OH) ₃] _y H ₂ O	20R	10	[21]
ND-1	(H ₂ DACH)[Zn ₃ (PO ₄) ₂ (PO ₃ OH)] ₂ ·2H ₂ O	24R	11	[197]
–	[(C ₄ N ₃ H ₁₆)(C ₄ N ₃ H ₁₅)][Fe ₅ F ₄ (H ₂ PO ₄)(HPO ₄) ₃ (PO ₄) ₃] ₂ H ₂ O	24R	3	[198]
NTHU-1	[Ga ₂ (deta)(PO ₄) ₂] ₂ H ₂ O	24R	3	[22]
VSB-1	[(H ₃ O,NH ₄) ₄][Ni ₁₈ (HPO ₄) ₄ (OH) ₃ F ₉] ₂ ·12H ₂ O	24R	–	[24]
VSB-5	[(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆][Ni ₂₀ (HPO ₄) ₈] ₂ ·12H ₂ O	24R	5 ^[b]	[25]

[a] DIPYR = 4,4'-Dipyridin, PYR = Dipyridin, Rb = Rubidium-Ion, RF = Chinuclidiniumfluorid, DACH = 1,2-Diaminocyclohexan, DETA = Diethylentriamin. [b] Nur ein Beispiel.

2.1.2. Phosphite und Phosphonate

Die Phosphattetraeder in Metallphosphaten lassen sich durch pseudopyramidal Phosphiteinheiten HPO_3^{2-} oder organische Phosphonatgruppen -CPO₃ ersetzen, wobei mikroporöse Phosphite und Phosphonate entstehen (siehe Tabelle 2). Eine Reihe von mikroporösen Zinkphosphiten mit 16R-Poren wurde synthetisiert,^[26-29] darunter ist das nickelhaltige FJ-14^[28] wegen seiner magnetischen Eigenschaften interessant. Vanadium-, Cobalt- und Zinkphosphite mit 14R-, 16R-,



Jixing Jiang studierte an der Jilin University und begann seine Doktorarbeit unter der Anleitung von Prof. Ruren Xu und Prof. Jihong Yu. Im Jahr 2007 erhielt er ein Stipendium des China Scholarship Council, das ihm einen Aufenthalt am Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) in der Gruppe von Prof. Corma ermöglichte. Seine Forschung konzentriert sich auf die Synthese von neuartigen Zeolithen mithilfe von Hochdurchsatzverfahren.



Jihong Yu studierte an der Jilin University und promovierte dort im Jahr 1995. Anschließend forschte sie als Postdoktorandin an der Hong Kong University of Science and Technology und der Tohoku University in Japan (1996–1998). 1999 kehrte sie als Professorin für Chemie an die Jilin University zurück, an der sie nun den Cheung-Kong-Lehrstuhl innehat. Sie erforscht die Synthese von Zeolithen und verwandten anorganischen Gerüstmaterialien. Seit 2008 ist sie Editor des *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*.

Tabelle 2: Mikroporöse Phosphate und Phosphonate mit sehr großen Poren.^[a]

	12	13	14	3	15	16	17			
Material	Formel							größte Poren	SDA	Lit.
–	(C ₅ N ₂ H ₁₄) ₂ [(VO·H ₂ O) ₃ (HPO ₃) ₄]·H ₂ O				14R			12	[30]	
–	(NC ₅ H ₁₂) ₂ [Zn ₃ (HPO ₃) ₄]				16R			13	[26]	
–	(CN ₄ H ₇) ₂ [Zn ₃ (HPO ₃) ₄]				16R			14	[27]	
FJ-14	[Ni(DETA)] ₂ [Zn ₂ (HPO ₃) ₃ (H ₂ O)]				16R			3	[28]	
–	[Zn(H ₂ O) ₆] ₂ [Zn ₃ (HPO ₃) ₄]				16R			15	[29]	
CoHPO-CJ2	(H ₂ O) ₂ [Co ₈ (HPO ₃) ₉ (CH ₃ OH) ₃]·2 H ₂ O				18R			3	[31]	
ZnHPO-CJ1	(C ₄ H ₁₂ N) ₂ [Zn ₃ (HPO ₃) ₄]				24R			16	[32]	
–	[(NH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₃) ₂ (btc)] ₂ [Zn ₃ (O ₃ PCH ₂ COO) ₂ (O ₃ PCH ₂ COOH)]				24R			17	[34]	
NTHU-5	(C ₄ H ₉ NH ₃) ₂ [AlFZn ₂ (HPO ₃) ₄]				26R			16	[33]	

[a] btc = 1,3,5-Benzoltricarbonsäure.

18R-, 24R- und 26R-Kanälen wurden vor kurzem beschrieben.^[30–33] Im offenen Gerüst von ZnHPO-CJ1 etwa bilden streng alternierende ZnO₄-Tetraeder und HPO₄-Pseudo-pyramiden parallele 24R- und 8R-Kanäle entlang der kristallographischen *c*-Achse, wobei die 24R-Poren etwa 11.0 × 11.0 Å messen.^[32] Unter den organischen Phosphonaten ist eine 24R-Struktur erwähnenswert.^[34]

Allerdings sind derartige Materialien so wenig stabil, dass ihre Porenstruktur nach dem Kalzinieren nicht bestehen bleibt, und folglich sind sie nur begrenzt anwendungsfähig.

2.1.3. Germanate

Viele Germanate bilden Strukturen mit sehr großen Poren. Die Germaniumatome können darin an vier, fünf oder sechs Sauerstoffatome koordinieren, sodass verschiedene Baugruppen entstehen. Im Jahr 2001 berichteten Plevert et al.^[35] und Zhao et al.^[36] über die beiden Germanate ASU-16 und FDU-4 mit 24R-Kanälen. ASU-16 hat eine sehr niedrige Gerüstdichte (8.6 Ge-Atome pro 1000 Å³), und in dem interessanten 3D-Kanalsystem von FDU-4 ist jeder 24R-Kanal von sechs 12R-Kanälen umgeben; die Kanäle sind wiederum jeweils durch alternierende 8R-Poren verbunden. Weitere Germanate und Nickelgermanate mit 14 × 12 × 12R-^[37] und 24R-Poren^[38] wurden beschrieben. Besondere Erwähnung verdienen die Germanate der SU-Familie: SU-M und dessen chirales Derivat SU-MB^[39] haben 30R-Poren mit

maximalen Innendurchmessern von 2.5 nm. Weil sich aber Kationen in den Poren befinden, resultieren ein geringes Porenvolumen und eine Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche um 300 m²g⁻¹. Auch die thermische Beständigkeit dieser Materialien lässt zu wünschen übrig; die Strukturen bleiben nur bis 320 °C erhalten.

SU-61^[40] ist ein 1D-System mit 26R-Kanälen. Wenn man SU-M als Gegenstück zu MCM-48 betrachtet, so gilt eine analoge Beziehung für SU-61 und MCM-41. SU-8 und SU-44^[41] enthalten 16R- bzw. 18R-Kanäle. Yu et al.^[42] stellten später das mesoporöse kristalline Germanat JLG-12 mit 30R-Kanälen vor. Die Mesoporen in dieser Struktur (1.3 × 2.2 nm) sind ähnlich groß wie die 30R-Poren in SU-M (1.0 × 2.2 nm). Alle diese Germanate (siehe auch Tabelle 3) enthalten Germaniumatome in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen, und ihre Strukturen kollabieren beim Kalzinieren.^[35,36,39,43]

2.2. Zeolith mit sehr großen Poren

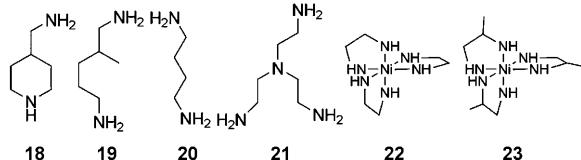
UTD-1^[44] war der erste SiO₂-reiche Zeolith mit einer 1D-Struktur aus 14R-Kanälen; der reine SiO₂-Zeolith CIT-5 mit denselben Strukturmerkmalen wurde wenig später entdeckt.^[45] Im Anschluss daran berichteten Cheetham et al. über die Synthese der Beryllsilicate OSB-1.^[46] Diese Systeme aus parallelen 14R-Poren sind chiral und bestehen aus einer Doppelhelix von 3er-Ringen. Die Borosilikat-Zeolithe SSZ-53 und SSZ-59 mit 14R-Poren wurden von Forschern bei Chevron^[47] untersucht, und der 18 × 8 × 8R-Gallosilikat-Zeolith ECR-34, dessen 18R-Poren einen Durchmesser von 1.08 nm haben, wurde von Strohmaier und Vaughan erhalten.^[48] Der Germanosilikat-Zeolith ITQ-15 mit sehr großem Porenvolumen wurde erstmals in einem Patent erwähnt;^[49] sein 14 × 12R-Kanalsystem^[50,51] wurde dem Zeotyp UTL zugeordnet. Vor kurzem berichteten Corma et al. über den Silicogermanat-Zeolith ITQ-33^[52] mit einem 18 × 10 × 10R-Kanalsystem, der in Abschnitt 6 näher betrachtet wird. Weil erst wenige Zeolithe mit sehr großen Poren synthetisiert werden konnten, wäre es von Interesse, mögliche neue Strukturen vorhersagen und ihre Stabilität einschätzen zu können, um dann organische Strukturbildner (organic structure-directing agents, OSDAs) zu entwerfen, mit deren Hilfe solche Strukturen erzeugt werden könnten.

3. Vorhersage neuer Zeolithstrukturen

Frühe Arbeiten zur Vorhersage potenzieller Zeolithstrukturen mit sehr großen Poren beruhten auf intuitiven Modellen. In einer beachtenswerten Studie sagte Breck^[53] die Existenz der rätselhaften „Breck structure 6“, eines verzweigten Polytyps des FAU-Gerüsts, voraus, die später syn-



Avelino Corma studierte Chemie an der Universidad de Valencia und promovierte 1976 an der Universidad Complutense de Madrid. Als Postdoktorand arbeitete er am Department of Chemical Engineering der Queen's University (Kanada, 1977–1979). Seit 1990 ist er Direktor des Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) an der Universidad Politécnica de Valencia. Seine aktuelle Forschung umfasst Aspekte der Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Säure-Base- und Redoxkatalysatoren. Er ist Autor von über 700 Beiträgen und 100 Patenten zu diesen Themen.

Tabelle 3: Mikroporöse Germanate mit sehr großen Poren.^[a]

Material	Formel	größte Poren	SDA	Lit.
ICMM7	$(C_6N_2H_{16})_2[Ge_{13}O_{26}(OH)_4](H_2O)_{1.5}$	14R	18	[37]
SU-8	$(C_6H_{16}N_2H_{22})_5[Ge_9O_{18}(OH)_4][Ge_7O_{15}(OH)_2][GeO(OH)_2]_2$	16R	19	[41]
SU-44	$(C_6H_{16}N_2H_{22})_{10}[Ge_9O_{18}X_4][Ge_7O_{15}X_2][GeOX_2]_{2.85}$	18R	19	[41]
ASU-16	$(H_2dab)_3(dab)_{0.5}[Ge_{14}O_{29}F_4] \cdot 16H_2O$	24R	20	[35]
FDU-4	$[N(CH_2CH_2NH_3)_3]_{2/3}[HCON(CH_3)_2]_{1/6}^-$ $[Ge_9O_{17}(OH)_4](H_2O)_{11/3}$	24R	21	[36]
FJ-1a	$[Ni(en)_3]_2[Ni@Ge_{14}O_{24}(OH)_3]$	24R	22	[38]
FJ-1b	$[Ni(enMe)_3]_2[Ni@Ge_{14}O_{24}(OH)_3]$	24R	23	[38]
SU-61	$[C_6H_{16}N_2H_{22}][Ge_{8.5}Si_{1.3}O_{16}O_{11/2}OH][Ge_{0.71}Si_{0.29}O_{4/2}]^-$ $[Ge_{0.22}Si_{0.78}O_{3/2}OH]_2$	26R	19	[40]
SU-M	$[(H_2MPMD)_2(H_2O)]_2[Ge_{10}O_{20.5}(OH)_3]$	30R	19	[39]
SU-MB	$[(H_2MPMD)_{5.5}(H_2O)]_2[Ge_{10}O_{21}(OH)_2][Ge_7O_{14}F_3]$	30R	19	[39]
JLG-12	$[C_6N_2H_{18}]_{30}[Ge_9O_{18}X_4][Ge_7O_{14}X_3]_4[Ge_9O_{14.42}X_{2.58}]_8[GeX_2]_{1.73}$ (X=OH, F)	30R	19	[42]

[a] dab=Diaminobutan, en=Ethyldiamin, enMe=1,2-Diaminopropan, MPMD=2-Methylpentamethylendiamin.

thetisiert wurde und jetzt unter dem Namen EMT bekannt ist. Barrer und Villiger^[54] stellten eine Reihe von hypothetischen Strukturen vor, die mit Zeolith L (LTL) verwandt sind und 24R-Poren mit Innendurchmessern um 1.5 nm enthalten. Einige dieser Strukturen bestehen aus bekannten Baugruppen, sodass sie kristallchemische Randbedingungen nicht verletzen. Smith und Dytrych^[55] beschrieben Netze aus 4er- und größeren Ringen mit unbegrenzt weiten Kanälen, und mithilfe eines systematischen Ansatzes konstruierte Smith^[56] zahlreiche Gerüste.

In den vergangenen zehn Jahren waren deutliche Fortschritte bei der Entwicklung effizienter Rechenmethoden zur Vorhersage hypothetischer Zeolithgerüste zu verzeichnen.^[57-62] Kürzlich erzeugten Treacy und Mitarbeiter^[63] mithilfe eines Bindungssuchverfahrens mit Symmetrievorgabe über zwei Millionen Strukturen mit $n_T < 4$ (n_T ist die Zahl der topologisch unabhängigen Ecken) für alle Raumgruppen und mit $4 \leq n_T \leq 7$ für einige hochsymmetrische Raumgruppen. Earl und Deem^[57d] nutzten die Methode des simulierten Abkühlens („simulated annealing“), um Millionen hypothetischer Strukturen zu ermitteln, unter denen 450000 potenziell stabil waren, wenn man ihre berechneten Gitterenergien mit den Werten für bekannte Zeolithstrukturen vergleicht. Fortschritte des mathematischen Parkettierungsansatzes ermöglichen es Klinowski und Mitarbeitern,^[59a] eine Methode zum Aufbau uni-, bi- und trimodaler Netze mit Vierfachverknüpfung zu entwickeln. Férey und Mitarbeiter sagten eine Reihe noch nicht synthetisierter Gerüsttopologien mithilfe des automatisierten Zusammenfügens von Sekundärbaugruppen voraus (AASBU-Methode).^[60] Ein weiterer Ansatz wurde von Yu und Mitarbeitern^[61] verwendet, die eine Reihe neuer Zeolithgerüste mit festgelegter Porengeometrie erhielten, indem sie eine „verbogene Zone“ einführten, die für Gerüstatome tabu ist.

Auch nach all diesen Arbeiten zur Vorhersage neuer Strukturen verbleiben noch viele Probleme. Besonders die Ermittlung hypothetischer Gerüste mit mehreren Knoten stellt große Anforderungen an die Computerressourcen, etwa für komplizierte Zeolithstrukturen wie IM-5 (IMF) und TNU-9 (TUN) mit 24 unterscheidbaren T-Atom-Positionen.^[64-66] Die Erzeugung von Gerüsten in Dichtekarten (framework generation in density maps, FGDM), die vor kurzem von Forschern der Jilin University und der ETH Zürich entwickelt wurde, hat die Analyse solcher komplizierter Zeolithgerüste aber deutlich erleichtert.^[66]

Viele der hypothetischen Zeolithe verfügen allerdings über so hohe Gitterenergien, dass ihre Herstellung ausgeschlossen erscheint. Bisher gibt es zwei wichtige Online-Datenbanken mit hypothetischen Zeolithstrukturen.^[63,67] Die von Treacy^[63] entwickelte Datenbank umfasst eine riesige Zahl an hypothetischen Strukturen. Diese Datenbank war bei der Vorhersage von ITQ-33 erfolgreich, sie lässt sich allerdings nicht nach Strukturen mit einer vorgegebenen Kanalgröße durchsuchen. Die andere Datenbank wurde von Li und Yu et al. von der Jilin University erstellt. Ihr Ziel ist es, hypothetische Zeolithgerüste mit bestimmten Poren zu sammeln.^[67] Diese Datenbank lässt sich nach Informationen zu den Poren, dem zugänglichen Volumen, der Art des Hohlraums sowie Kanalabmessung und -orientierung durchsuchen. Bisher sind in dieser Datenbank 52 hypothetische Zeolithgerüste mit sehr großen Poren zu finden (siehe die Hintergrundinformationen), von denen eines 42R-Kanäle enthält.

Für viele hypothetische Zeolithe mit sehr großen Poren ist eine Synthese vorstellbar, sodass man sich fragt, warum erst so wenige der theoretisch denkbaren Strukturen auch experimentell erhalten werden konnten. Ist der Grund dafür der unvermeidliche Stabilitätsverlust bei der Vergrößerung des Porenvolumens von Zeolithen? Vielleicht bedarf es nur ausfeilterer Synthesemethoden und neuartiger SDAs, um die theoretischen Vorhersagen durch experimentelle Resultate zu bestätigen.

4. Aufbau von Zeolithen mit geringen Gerüstdichten und großen Poren

Die Gerüstdichte (framework density, FD) eines Materials, die Zahl an T-Atomen pro 1000 \AA^3 , kann als Maßzahl genutzt werden, um Zeolithe gegen die dichteren Tektosilicate abzugrenzen. Während eine niedrigere Gerüstdichte automatisch ein größeres Mikroporenvolumen bedingt, kann man aus einem großen Mikroporenvolumen nicht direkt auf

das Vorliegen eines Zeoliths mit großen Poren schließen. Unzweifelhaft verfügen Zeolithe mit sehr großen Poren und dreidimensionalen Kanalsystemen über große Porenvolumina. Bislang sind das unterbrochene Gerüst von CLO und das Chalkogenid UCR-20^[68] (RWY) die einzigen Strukturen in der IZA-Datenbank mit Gerüstdichten unter 12^[69] (zuzüglich einiger hypothetischer Gerüste), was angesichts 191 bereits synthetisierter Gerüste erstaunt. Somit stellt sich die Frage, warum Zeolithe mit geringer Gerüstdichte und insbesondere Zeolithe mit sehr großen Poren und mehrdimensionalen Kanalsystemen so selten sind.

Im Jahr 1989 stellten Brunner und Meier^[70] eine topologische Analyse von über 70 natürlichen oder synthetischen Silikaten und Aluminiumphosphaten mit Vierfachverknüpfung vor. Die Gerüste ließen sich anhand des kleinsten enthaltenen Rings in Gruppen einteilen (Abbildung 1a), und die minimale FD_{Si} (die berechnete Gerüstdichte für die ideali-

sierte Zusammensetzung SiO₂) dieser Gruppen nahm dabei mit der Größe des kleinsten Rings ab. Diese Statistik hatte zur Folge, dass zunehmend Strukturen mit 3er- oder 4er-Ringen als Syntheseziele gewählt wurden. Brunner und Meier betrachteten nur rund 70 Zeolithgerüste, doch seit ihrer Arbeit hat sich die Zahl an Strukturen vergrößert. Daher sind in Abbildung 1b entsprechende Daten für die 191 Strukturen aus der IZA-Datenbank^[69c] aufgetragen. Doch auch hier trifft man auf eine gleichartige Korrelation, wobei sich die minimale erreichte Gerüstdichte nunmehr anhand von Tschörtnerit (TSC), ITQ-26 (IWS) und ZSM-39 (MTN) extrapolieren lässt (anstelle von Faujasit (FAU), Zeolith-Beta bzw. Ferrierit (FER)). Die lineare Beziehung bleibt aber erhalten. Nitridophosphat-1 (NPO) und OSB-1 (OSO) füllen die Lücke von Verbindungen mit 3er-Ringen, während weitere Strukturen mit 3er- und größeren Ringen hinzukamen. Die niedrigste Gerüstdichte hat bisher ITQ-33. Eine lineare

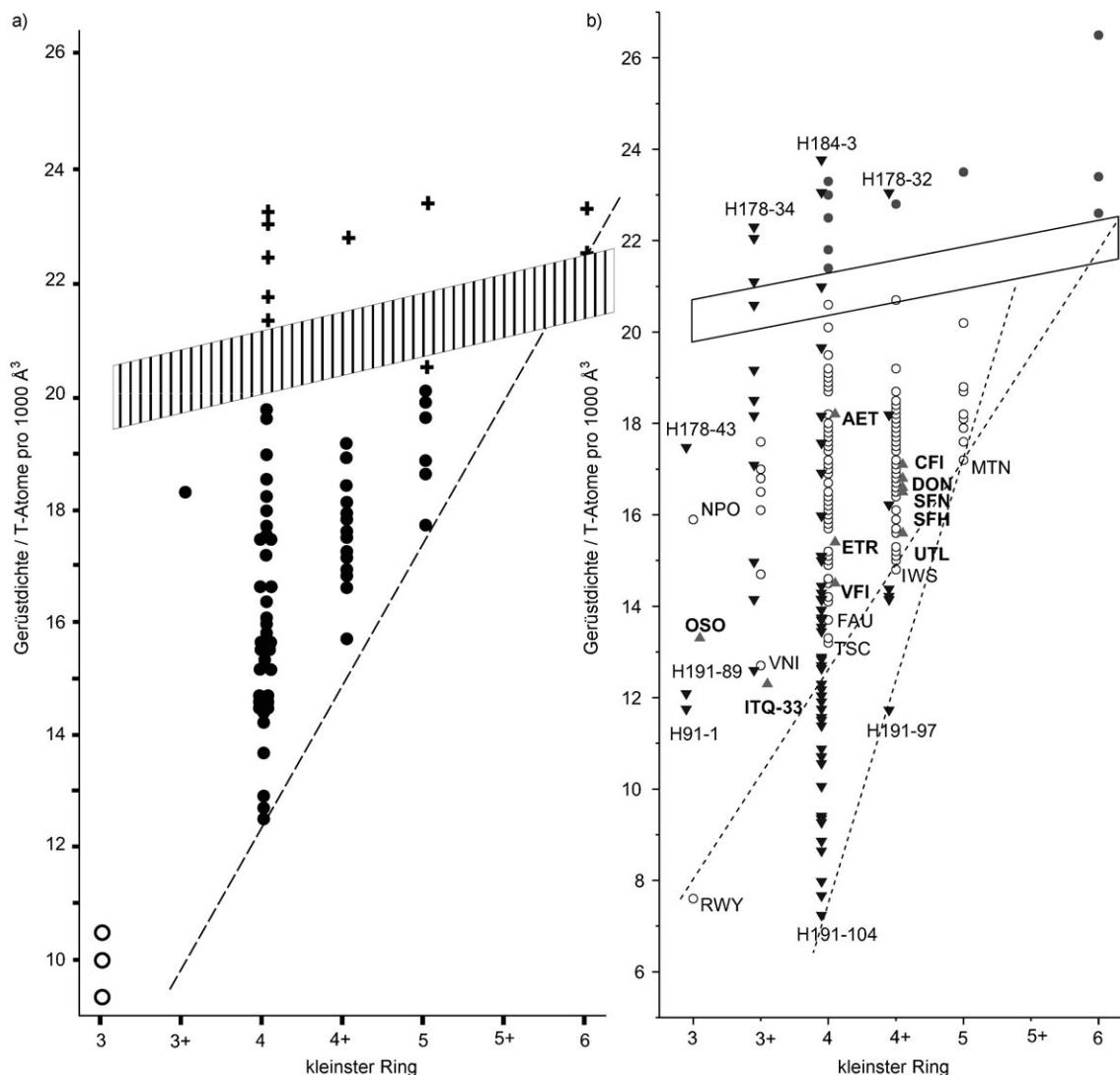


Abbildung 1. Auftragung der Gerüstdichte (FD) gegen die Größe des kleinsten Rings im Gerüst. Die FD-Werte stammen aus dem *Atlas of Zeolite Framework Types*.^[69] CLO, RON, WEN, LIT, PAR und CHI wurden wegen ihrer unterbrochenen Strukturen nicht berücksichtigt. a) + dichtes Gerüst; ● Zeolith; ○ hypothetisches Gerüst. b) ○ normaler Zeolith; ● mineralisches Gerüst; ▲ echte ELP-Struktur; ▼ hypothetische ELP-Struktur. ELP steht für „extra large pore“. Wiedergabe von Abbildung 1a nach Lit. [70].

Extrapolation deutet aber an, dass ITQ-33 und OSB-1 noch nicht über die niedrigsten für Zeolithe erreichbaren Gerüstdichten verfügen.

In Abbildung 1b sind auch Daten für hypothetische Strukturen mit sehr großen Poren aus der Datenbank der Jilin University aufgenommen (weitere Details enthalten die Hintergrundinformationen sowie Lit. [67]). Abbildung 1b belegt erstens, dass Zeolithstrukturen mit sehr großen Poren auch sehr dicht sein können. So schließt die Gerüstdichte von H184-3 (23.77 T-Atome pro 1000 Å³) das Vorliegen von sehr großen Poren nicht aus (siehe die Hintergrundinformationen). Zweitens besteht auch innerhalb der einzelnen Gruppen keine Korrelation zwischen der Gerüstdichte einer Struktur und dem Vorliegen sehr großer Poren. Eine lineare Beziehung zwischen der Gerüstdichte und der Größe des kleinsten Rings muss daher nicht zwingend gegeben sein, und eine einmal aufgestellte Korrelation kann sich durch die Entdeckung neuer Strukturen wieder ändern. Als sicher kann bislang aber gelten, dass viele Zeolithstrukturen mit geringer Gerüstdichte, sowohl synthetisierte als auch berechnete, 3er- und 4er-Ringe enthalten. Aus Abbildung 1 geht weiterhin hervor, dass ein Zeolith mit niedriger Gerüstdichte ein mehrdimensionales Kanalsystem (z.B. FAU (Faujasit) 3D-12R, IWS (ITQ-26) 3D-12R usw.) und/oder Hohlräume enthalten kann (z.B. TSC (Tschörtnerit) und ZSM-35), aber nicht notwendigerweise sehr große Poren enthalten muss. Demnach ist eine niedrige Gerüstdichte keine notwendige Voraussetzung für Zeolithe mit sehr großen Poren, aber Zeolithe mit sehr großen Poren und 3D-Kanalsystemen, wie ITQ-33, werden eine niedrige Gerüstdichte haben. Ein Weg zu Zeolithen mit sehr großen Poren ist daher die Synthese von Zeolithstrukturen mit einer großen Zahl an 3er- und 4er-Ringen, und folglich einer sehr niedrigen Gerüstdichte (Abbildung 2, Pfeil Nr. 6). Dazu ist anzumerken, dass erst wenige Zeolithe mit sehr großen Poren und mehrdimensionalen Kanalsystemen synthetisiert worden sind, und gleiches gilt für Zeolithgerüste mit vielen 4er- und insbesondere 3er-Ringen. Ein Grund hierfür könnten die höheren Energien von Strukturen mit vielen 3er- und/oder 4er-Ringen sein, sodass man diese kleinsten Ringe bei der Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren und niedriger Gerüstdichte bisher mied. Zwijnenburg und Bell^[71] berechneten kürzlich die Enthalpie für einige hypothetische Gerüste aus den Datenbanken. Sie wählten Strukturen mit sehr großen Poren und niedriger Gerüstdichte aus, die nur 4er- und größere Ringe enthielten. Dabei zeigte sich, dass es weder unter topologischen noch unter geometrischen Aspekten, und auch nicht bezüglich der Gerüstenergie, Grenzen beim Aufbau von Zeolithstrukturen mit sehr großen Poren und niedriger Gerüstdichte gibt, die keine 3er-Ringe enthalten. Gemäß ihrer Hypothese folgt die untere Grenze der Gerüstdichte in Abbildung 1 aus Einschränkungen bei der Synthese neuer Materialien – sie ist kein absoluter Wert. Weil sie sich aber vorrangig mit Strukturen mit 4er-Ringen beschäftigten, ist unklar, ob es für die Dichte von Gerüsten ohne 3er- und 4er-Ringe eine entsprechende Grenze gibt.

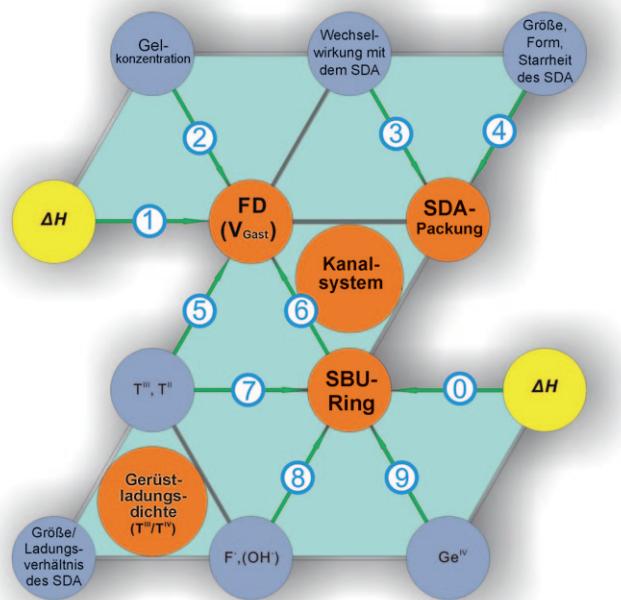
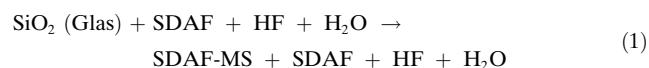


Abbildung 2. Zusammenhang zwischen Syntheseparametern (blaue Kreise), Strukturparametern (orange Kreise) und thermodynamischen Faktoren (gelbe Kreise).

4.1. Die intrinsische Stabilität des Zeolith-Templat-Systems

Im Allgemeinen stabilisiert die Wechselwirkung zwischen einem Zeolithgerüst und seinem SDA die entstehende organisch-anorganische Kompositstruktur, und daher ist zunächst einmal die Stabilität dieses Gesamtsystems zu betrachten. Helmkamp und Davis^[72] sowie Piccione et al.^[73] bestimmten die Energie der Wechselwirkung einiger Zeolithe mit SDAs bei der Synthese in fluoridhaltigem Medium. Dabei wurde die allgemeine Gleichung (1) zugrundegelegt, in der SDAF-MS das kristalline Molekularsieb mit eingeschlossenem SDA⁺F⁻ darstellt.



In dieser Gleichung sind keine stöchiometrischen Koeffizienten angegeben, weil diese von System zu System variieren können, und man geht davon aus, dass das SiO₂ bei den Reaktionen vollständig verbraucht wird. Zur Betrachtung der Thermodynamik lässt sich der Prozess in drei Teilschritte zerlegen: 1) die Umwandlung von glasförmigem SiO₂ in Molekularsieb, 2) die Übertragung des SDA aus der wässrigen Lösung in das offene Gerüst und 3) die Verdünnung von SDAF und HF in Lösung im Verlauf der Synthese. Piccione et al. haben gezeigt, dass alle diese Schritte für die Thermodynamik des Gesamtprozesses von Bedeutung sind und dass kein einzelner Faktor die freien Gibbs-Energien dominiert.^[73] Die Wechselwirkungsenergien setzen sich außerdem zu vergleichbaren Teilen aus enthalpischen und entropischen Beiträgen zusammen. Wenn Tetrapropylammonium (TPA) und Tetraethylammonium (TEA) zur Synthese von ZSM-5 (MFI)

bzw. Zeolith-Beta (*BEA) eingesetzt werden, beträgt ΔH für TPA/MFI und TEA/*BEA jeweils $-3.2 \text{ kJ}(\text{mol SiO}_2)^{-1}$ bei $T\Delta S$ -Werten von 1.7 bzw. $2.2 \text{ kJ}(\text{mol SiO}_2)^{-1}$. Die nur wenig unterschiedlichen thermodynamischen Werte für verschiedene Zeolithe deuten an, dass das Zusammenspiel zahlreicher schwacher Wechselwirkungen über die Entstehung eines bestimmten Zeoliths entscheidet.^[72,73] Ein ähnliches Szenario ist oft in biologischen Systemen anzutreffen ist.

4.2. Die Stabilität templatfreier Zeolithstrukturen

Weil nur SDA-freie Zeolithe verwendungsfähig sind, ist es sehr wichtig, ob eine Struktur nach dem Entfernen der eingeschlossenen organischen Spezies stabil genug für die gewünschten Anwendungen ist. Petrovic et al.^[74] untersuchten zunächst die Bildungsenthalpie von SiO_2 -Polymorphen (mikroporöse Zeolithe und dichte Phasen), wobei α -Quarz als Bezug diente, und Piccione et al.^[75] fügten dieser Studie weitere Zeolithe hinzu. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass ein zunehmendes molares Mikroporenvolumen (oder eine abnehmende Gerüstdichte) die Enthalpie eines Zeoliths erhöht (Abbildung 2, Pfeil 1). Die Energien von metastabilen mikroporösen SiO_2 -Modifikationen liegen $6.8\text{--}14.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ über derjenigen von Quarz und somit im Bereich von amorphem SiO_2 und Glas.^[74,75] Eine ähnliche Tendenz wie für reine SiO_2 -Materialien wurde auch für Aluminiumphosphate festgestellt. Für nichtkristalline mesoporöse Materialien geht eine Vergrößerung der Poren hingegen nicht mit einer Energieänderung einher (ca. $15 \text{ kJ}(\text{mol SiO}_2)^{-1}$ für Porengrößen über 2 nm).^[76] Weil für weniger dichte mikroporöse kristalline Materialien sehr ähnliche Enthalpien erhalten wurden wie für geordnete mesoporöse Materialien, scheint es keine thermodynamischen Einschränkungen für die minimale Gerüstdichte kristalliner TO_4 -Gerüste zu geben.

4.3. Gespannte Struktureinheiten: die Beziehung zwischen Gerüststabilität und geometrischen und topologischen Deskriptoren

Piccione et al.^[75] haben die Auswirkungen von 3er- und 4er-Ringen im Gerüst auf die Enthalpie von reinen SiO_2 -Molekularsieben betrachtet. Rechnungen zufolge sind 3er-, 4er- und 5er-Ringe weniger stabil als 6er-Ringe, und zwar um etwa 2.8 , 1.1 bzw. 0.08 kJ mol^{-1} ^[75,77] (Abbildung 2, Pfeil 0). Ließe sich dieses Ergebnis auf Zeolithstrukturen übertragen, so könnte man erwarten, dass Zeolithe mit 3er- und 4er-Ringen weniger stabil sind als Zeolithe mit 5er- und 6er-Ringen. Dies würde erklären, warum erst so wenige Strukturen mit einem größeren Aufkommen an 3er- und 4er-Ringen synthetisiert werden konnten. Auf der Grundlage ihrer Ergebnisse wurde die lineare Beziehung $\Delta H_j = e_0 + \sum e_i f_{ij}$ ($i \neq 0$) etabliert, in der f_{ij} der Anteil von Ringart i in der Struktur j und e_i der Energiebeitrag von Ringart i ist (den es zu bestimmen gilt). Weil reine SiO_2 -Materialien mit 3er-Ringen noch nicht direkt synthetisiert werden konnten, wurde vorerst der Effekt von 4er-Ringen untersucht. Die dabei erhaltenen Korrelationen stellten aber gegenüber

Korrelationen zwischen Energie und Gerüstdichte keine Verbesserung dar.

Beim Vergleich der Enthalpie für Strukturen mit 4er-Ringen, die zusätzlich Germaniumatome enthalten, mit den entsprechenden reinen SiO_2 -Polymorphen^[78] erwiesen sich die Germanosilicat-Zeolithe als in stärkerem Maß metastabil als SiO_2 -Strukturen. Alle untersuchten Zeolithgerüste wurden mit zunehmendem Germaniumgehalt energiereicher; dieser Effekt war aber von Struktur zu Struktur verschieden stark ausgeprägt. Derartige Beziehungen zwischen Gerüststabilität und Germaniumgehalt können außerdem an Bedeutung verlieren, wenn andere Strukturen als Syntheseprodukte konkurrieren. Bei einer weiteren Untersuchung^[79] zu gespannten Struktureinheiten wurde das Zeolithgerüst in flächenverknüpfte Polyeder zerlegt, sodass die durchschnittliche Flächengröße und die Varianz der entsprechenden Verteilung berechnet werden konnten. Diese Vorgehensweise ergab eine Korrelation zwischen existenzfähigen Zeolithgerüsten und der Varianz der Flächengrößenverteilung bei festgelegter durchschnittlicher Flächengröße. Dank dieses Ergebnisses konnte die energetische Stabilität von Gerüststrukturen mit topologischen Deskriptoren verknüpft werden, ohne dass geometrische Details explizit berücksichtigt werden mussten. Allerdings beschränkt das Parkettierungsmodell die Möglichkeiten des Ansatzes, und überdies sind zahlreiche Parkettierungsisomere (nicht existenzfähige Strukturen) denkbar, die der beobachteten Korrelation nicht entsprechen. Aus diesem Grund genügt es nicht, allein die gespannten Struktureinheiten zu betrachten, sondern es ist auch zu berücksichtigen, in welcher Weise sie in ein Gerüst eingebunden sind. Rechnungen von Sastre und Corma^[80] sollten daher klären, welche Faktoren eine Struktur stabilisieren oder destabilisieren, um eine genauere Auswahl der Variablen treffen zu können. Sie setzten 3R- und würzelförmige D4R-Einheiten in reale Gerüste ein und kamen zu überraschenden Ergebnissen: Beispielsweise sind in ZSM-18^[81] nicht die Siliciumzentren in den 3er-Ringen am stärksten gespannt, sondern diejenigen in den 7er-Ringen. Beim Einbau gespannter D4R-Sekundärbaugruppen in verschiedene Gerüste fielen die energetischen Beiträge unterschiedlich aus. So resultierten für BEC und LTA große Beiträge und für AST-Strukturen kleine. Ein Vergleich zwischen Germanaten mit T_8O_{20} -Einheiten und den entsprechenden Silicaten führte O'Keeffe und Yaghi zu der Erkenntnis,^[43] dass sich einige Topologien zwar für Silicate, nicht aber für Germanate eignen – und umgekehrt – und andere schließlich für beide Materialien. Diese Ergebnisse erklären auch, warum einige Zeolithe mit D4R-Einheiten als reine SiO_2 -Formen leicht hergestellt werden können, andere hingegen nicht.

5. Parameter bei der Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren

In frühen Zeolithsynthesen versuchte man vor allem, auf makroskopischer Ebene Korrelationen zwischen den Syntheseparametern und der Bildung kristalliner Strukturen zu finden. Die wichtigsten Syntheseparameter waren die Kristallisationsdauer, die Temperatur und die Gelzusammensetzung.

zung (Quelle der T-Atome, SDA, Mineralisations- und Lösungsmittel sowie Konzentration). Später wurden OSDAs eingesetzt, um Zeolith mit hohem Si/Al-Verhältnis zu erhalten.^[82-84] Dabei zeigte sich, dass die Eigenschaften des OSDA, dessen Aufgabe es ist, die Ladung auszugleichen und die Poren auszufüllen, die Struktur des synthetisierten Zeoliths entscheidend mitbestimmten. Diese Beobachtungen führten zu intensiven Forschungsaktivitäten, in deren Folge weitere Parameter der Zeolithsynthese untersucht und ihre Auswirkung auf die Struktur etabliert wurden (siehe Abbildung 2).

5.1. OSDAs in der Zeolithsynthese

Schon früh wurde erkannt, dass die Bildung einer bestimmten Zeolithstruktur in Gegenwart eines OSDA auf Selbstorganisationseffekten beruhen sollte. Gies et al.^[85,86] stellten eine Reihe von Anforderungen zusammen, die ein OSDA für die erfolgreiche Bildung von Clathrasil-Strukturen erfüllen muss:

- 1) Es muss unter den Synthesebedingungen beständig sein.
- 2) Es sollte in die gewünschten Hohlräume passen.
- 3) Es sollte möglichst viele Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Innenoberfläche der Hohlräume eingehen, sich dabei aber nur wenig verformen.
- 4) Es sollte allenfalls schwache Komplexe mit dem Lösungsmittel bilden.
- 5) Es sollte starr sein, denn solche OSDAs bilden leichter Clathrasile als flexible.
- 6) Die Bildung eines Clathrasils wird mit zunehmender (?) Basizität und Polarisierbarkeit des eingeschlossenen OSDA begünstigt.

Die meisten dieser Merkmale treffen auch auf erfolgreiche OSDAs für die Synthese von Zeolithen zu. Entscheidende Parameter sind die Polarität (hydrophob/hydrophil), Größe, Ladung und Form des OSDA.

5.1.1. Polarität

Weil SiO_2 -reiche hydrophobe Zeolithe gewöhnlich in Wasser und mithilfe von OSDAs synthetisiert werden, müssen diese wasserlöslich sein (also nur mäßig hydrophob), und sie dürfen nur schwach an das Lösungsmittel binden. Quartäre Ammoniumverbindungen sind daher aussichtsreiche Kandidaten. Zones et al.^[87] analysierten den Effekt des Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnisses C/N^+ in solchen organischen Verbindungen auf die Kristallisation von Zeolithen. Sie erhielten einen optimalen C/N^+ -Wert zwischen 11 und 16 für die Synthese poröser SiO_2 -reicher Materialien, wobei sich mäßig hydrophobe OSDAs am besten eigneten. Um den Einfluss der Polarität zu untersuchen, ermittelten Zones et al. die Verteilung organischer Verbindungen zwischen einer wässrigen Lösung und einer Chloroformphase. OSDAs, die in beiden Phasen vorliegen, verfügen über die erforderliche Polarität.^[88]

Um einen Zeolith mit sehr großen Poren herzustellen, könnte man entsprechend große OSDAs verwenden. Hierbei

ist aber zu beachten, dass organische Verbindungen mit zunehmender Größe auch hydrophober werden (somit weniger polar), und dies begrenzt ihre Löslichkeit in wässrigen Medien ebenso wie ihre Fähigkeit, solvatisierte Kationen zu bilden. Für eine ausreichende Wasserlöslichkeit bedarf es einer gewissen Polarität (abzulesen am C/N^+ -Verhältnis). Abgesehen von quartären Ammoniumionen kamen auch makrocyclische Ether,^[89] Metallkomplexe und – seit kurzem – quartäre Phosphoniumionen^[90,91,146] als OSDAs zum Einsatz.

5.1.2. Größe und Ladung

Eine wichtige Funktion der OSDAs in der Zeolithsynthese besteht darin, die Poren zu füllen und für einen Ladungsausgleich zu sorgen. Das Volumen der eingeschlossenen Template ist dabei in der Summe kleiner als das Hohlraumvolumen im Wirtgerüst (oder höchstens gleich diesem Volumen). Weiterhin muss die gesamte positive Ladung aller SDAs die negative Ladung des Gerüsts ausgleichen, zumindest wenn die Synthesen in OH^- -haltigen Medien ausgeführt werden.

Zunächst kann man ein gewünschtes Zeolithgerüst definieren, in welchem dem Templat ein bestimmtes Volumen zur Verfügung steht. Offensichtlich wird ein OSDA mit hohem Größe/Ladungs-Verhältnis nur wenige Ladungen einführen, und folglich wirkt sich dieses Verhältnis auf die Ladung des Gerüsts aus. Dieses Prinzip wurde zuerst von Barrer und Denny,^[82] Aiello und Barrer^[83] sowie von Kerr^[84] genutzt; sie entdeckten, dass sich durch teilweisen Ersatz der Alkalimetallionen durch TMA^+ -Ionen ($\text{TMA} = \text{Tetramethylammonium}$) im Synthesegel von Zeolith A oder Sodalith das Si/Al-Verhältnis im Gerüst erhöhen lässt, ohne dass sich die Struktur des Zeoliths ändert. Die TMA^+ -Ionen haben ein höheres Größe/Ladungs-Verhältnis als Alkalimetallkationen, und sie bewirken folglich einen geringeren Einbau von Aluminiumatomen. Allgemein ist es möglich, über das Größe/Ladungs-Verhältnis des OSDA das $\text{T}^{\text{IV}}/\text{T}^{\text{III}}$ -Verhältnis im Gerüst vorzugeben, um Zeolithe mit hohem SiO_2 -Gehalt oder sogar reine SiO_2 -Zeolithe zu erhalten.^[92-95,142] Weil reine SiO_2 -Zeolithe elektrisch neutral sind, muss die Ladung des OSDA im Fall von Synthesen in OH^- -haltigen Medien durch Gerüstdefekte ($\text{Si}-\text{O}^-$) ausgeglichen werden. Kommt F^- als Mineralisationsmittel zum Einsatz, so kann die Ladung des SDA durch Einschluss von F^- in den Sekundärbaugruppen – oder in den Kanälen – des Gerüsts kompensiert werden. Demnach sind bei Synthesen mit F^- keine Gerüstdefekte zum Ladungsausgleich erforderlich, und es werden stark hydrophobe reine SiO_2 -Zeolithe erhalten. Diese Beziehung ist auch aus dem Gerüstladungsdichtedreieck in Abbildung 2 ersichtlich.

Für einen bestimmten Zeolith resultiert die Gerüstladungsdichte also aus dem Zusammenspiel von Größe/Ladungs-Verhältnis des OSDA und der Gegenwart von F^- und $\text{T}^{\text{III}}/\text{T}^{\text{II}}$ -Atomen. Jedes OSDA hat ein festgelegtes Größe/Ladungs-Verhältnis, und das Gesamtvolumen der eingeschlossenen Moleküle wird bestimmt durch ihre Anzahl, die wiederum mit der Gerüstladungsdichte zusammenhängt. Burton und Zones^[96,97] zeigten, dass für dasselbe OSDA die Gerüstdichte abnimmt (oder das Porenvolumen steigt), je

mehr T^{III} -Atome im Gerüst eingebaut sind (Abbildung 3). Dieser Abhängigkeit der Gerüstdichte vom Volumen der eingeschlossenen Molekule und vom Ausmaß der Substitution durch T^{III} ist mit Pfeil 5 in Abbildung 2 Rechnung getragen.

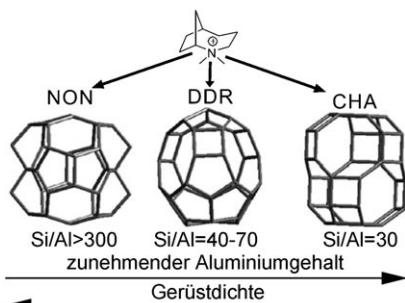


Abbildung 3. Veränderung der Phasenselektivität in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis in Gegenwart eines bicyclischen SDA (nach Lit. [96]).

5.1.3. Größe und Form

Man würde erwarten, dass Größe und Form einer eingeschlossenen organischen Spezies die Phasenselektivität beeinflussen. Davis und Lobo^[98] zufolge können OSDAs drei unterschiedliche Funktionen übernehmen: 1) Sie füllen Hohlräume aus, 2) sie steuern die Strukturbildung, oder 3) sie wirken als Template. In nur zwei Fällen steuern OSDAs wirklich die Strukturbildung: (1-Adamantyl)trimethylammonium in der Synthese von SSZ-24^[99] und 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan ([18]Krone-6) in der Synthese von hexagonalem Faujasit (EMT).^[100] Mehr noch: Die Autoren würden gerade einmal ein Beispiel in der gesammelten Literatur zu Zeolithen und Molekularsieben als echte Templatierung einstufen: Das Triammoniumion $C_{18}H_{36}N_3^{3+}$ ist erforderlich für die Synthese von ZSM-18, auf dessen Symmetrie es perfekt abgestimmt ist.^[81] Die Tatsache, dass ZSM-5 und ZSM-48 unter Zusatz von wenigstens 22 bzw. 13 verschiedenen OSDAs synthetisiert werden können, führt zu dem Schluss, dass diese streng genommen nicht strukturdirezierend wirken, sondern als Raumfüller. Wie in Abschnitt 5.1.1 erwähnt, haben organische Kationen, die sich zum effektiven Kristallisieren von SiO_2 -reichen Phasen eignen, zumeist ein C/N^+ -Verhältnis zwischen 11 und 16. Die selektivsten SDAs enthalten mehr als 16 Atome, sind zwe- oder dreifach geladen und wenig flexibel.^[87] Überschreitet das SDA eine bestimmte Größe, so wird als Produkt nicht mehr ein Clathrasil, sondern ein mikroporöses Molekularsieb gebildet (Abbildung 4 und 5).^[101-104]

Um neue Zeolithe zu erhalten, wurden kompliziertere OSDAs durch Diels-Alder-Reaktionen,^[101,105,106] Beckmann-Umlagerungen^[107] und andere, mehrstufige Synthesen aufgebaut. Die Reduktion von Alkylnitrilen und die Aminierung von Acylhalogeniden führten zu OSDAs, mit denen die Synthese von SSZ-53 (SFH) bzw. SSZ-59 (SFN) mit 14er-Ringen und sehr großen Poren gelang.^[47]

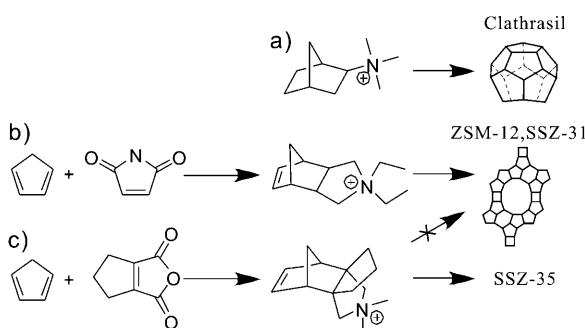


Abbildung 4. Drei organische Ionen, die durch Diels-Alder-Reaktionen zugänglich sind, und die Zeolithe, die infolge des unterschiedlichen Raumbedarfs entstehen. a) Das Norbornan-Derivat ist noch klein genug, dass käfigzentrierte Clathratstrukturen wie Nonasil (NON) gebildet werden. b) Das tricyclische Derivat mit einer langen Achse erzeugt großporige Zeolithe mit eindimensionalen Kanalsystemen wie ZSM-12 (MTW-Struktur) und SSZ-31. c) Das Pseudopropellan-Derivat wurde entwickelt, um Zeolithe mit Hohlräumen aufzubauen, z. B. SSZ-35 (nach Lit. [101]).

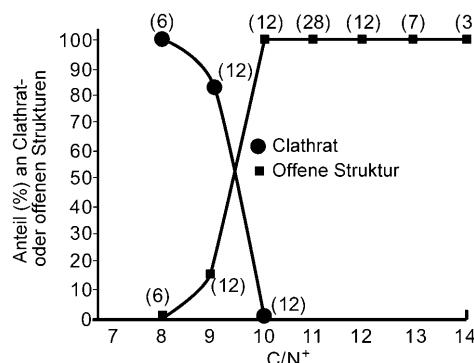


Abbildung 5. Clathrat oder offenes Gerüst? Die Zahlen in Klammern deuten an, wie viele Ergebnisse zum Datenpunkt beigetragen haben (nach Lit. [104]).

5.1.4. Flexibilität des OSDA und mögliche Selbstorganisation

Ein Templat im eigentlichen Sinn ist ein Molekùl, das perfekt in ein Gerüst passt und maximale Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den (im Fall der Zeolithe anorganischen) Wänden eingeht. Getreu diesem Modell wurden OSDAs als isolierte Molekùle betrachtet, und man synthetisierte größere und starre OSDAs, um Zeolithe mit (sehr) großen Poren zu erhalten. Diese Forschungsrichtung wird aber durch die erforderlichen organischen Synthesen und die Bedingungen für Größe, Form und Polarität eingeschränkt. Somit erscheint es sinnvoll, größere OSDAs durch Selbstanorganisation aus kleineren organischen Molekùlen mit geeigneter Polarität aufzubauen – im einfachsten Fall durch Dimerbildung. Dieser Ansatz setzt voraus, dass das supramolekulare OSDA nach seiner Bildung aus den beiden Einheiten unter den Synthesebedingungen stabil ist.

5.1.4.1. π - π -Wechselwirkungen zwischen starren OSDAs

Ein Beispiel für die selbstorganisierte Bildung eines großen und starren supramolekularen OSDA aus zwei klei-

neren Molekülen in einem Synthesegel findet sich bei der Herstellung von reinem SiO_2 -LTA (ITQ-29).^[95] Weil diese Synthese in einem wässrigen Medium ausgeführt wurde, schieden Wasserstoffbrücken für die Aggregation der beiden organischen Moleküle aus, aber π - π -Wechselwirkungen kamen in Betracht (Abbildung 6). Je zwei OSDA-Kationen verbinden sich während der Gelbildung zu Dimeren, die die sphärischen α -Käfige des entstehenden LTA vorzeichnen und die Synthese in Richtung des SiO_2 -reichen Produkts Zeolith A steuern (Abbildung 6; siehe auch Pfeil 3 in Abbildung 2).

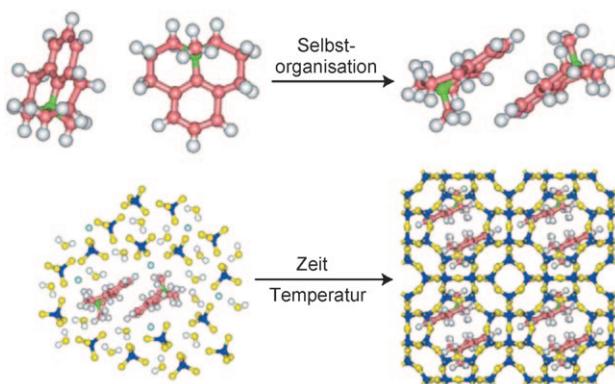


Abbildung 6. Bildung der LTA-Struktur infolge der Selbstorganisation von OSDA-Molekülen (nach Lit. [95]).

Abgesehen von π - π -Wechselwirkungen kommen auch hydrophobe Wechselwirkungen als Triebkraft für die Selbstorganisation supramolekularer OSDA in der Zeolithsynthese infrage.

5.1.4.2. Hydrophobe Wechselwirkungen zwischen flexiblen linearen OSDAs

Hexamethonium ist eines der vielseitigsten OSDAs. Es kann in der Synthese von EU-1,^[108] ZSM-48,^[109] ITQ-13,^[110] ITQ-17,^[111] IM-10,^[112] ITQ-22,^[113] ITQ-24,^[114] EMM-3^[115] und ITQ-33^[52] eingesetzt werden. Das lineare flexible Hexamethonium sollte sich dabei in unterschiedlicher Weise anordnen, sodass die Kanäle verschiedener Zeolithe gebildet werden können. Weil aber Einkristallstrukturdaten fehlen (außer für ITQ-13), ist das Packungsverhalten des OSDA in den Kanälen weitgehend ungeklärt, aber vielleicht können Computersimulationen zeigen, wie OSDA-Moleküle in den Hohlräumen von Zeolithen wechselwirken. Anders als Tenside bilden sie keine Micellen, und sie nehmen auch nicht eine Packung ein wie starre OSDAs in Zeolithen wie SSZ-53^[47] und SSZ-59^[47] mit (sehr) großen Poren. Um die Poren wirksam auszufüllen, müssen sie hydrophobe Wechselwirkungen eingehen. Anscheinend bevorzugen lineare und flexible OSDAs in Zeolithen mit sehr großen Poren eine gegenseitige Wechselwirkung (Pfeil 4 in Abbildung 2). Schließlich wird auch die Gelkonzentration die Packungsweise merklich beeinflussen, wobei konzentriertere Gele derartige Wechselwirkungen begünstigen sollten.

5.2. Synthesen in konzentrierten und verdünnten Mischungen

Zeolithsynthesen werden gewöhnlich in einem wässrigen Medium ausgeführt, das gelöste Reagentien neben suspendierten Festkörpern enthält. Ausgehend von herkömmlichen Hydrothermalsynthesen wurden einige verbesserte Varianten entwickelt. So wurden Trockengelmethoden verwendet,^[116] bei denen die Festkörper von der wässrigen Phase separiert sind, und auch der Gasphasentransport^[117] oder eine dampfvermittelte Umsetzung^[118] kamen bei der Synthese verschiedener Zeolithe zum Einsatz.^[119–121] Durch die Kombination von F^- mit hoch konzentrierten Gelen wurden einige reine SiO_2 -Zeolithe mit geringen Gerüstdichten zugänglich.^[122,123] Anders als bei der Trockengelmethode ist bei diesem Verfahren das Gel nicht von der wässrigen Phase getrennt, und das $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis liegt unter 10.

Fluorid wurde durch Flanigen und Patton^[124] als Mineralisierungsmittel in der Synthese von Molekularsieben eingeführt und später ausgiebig von Guth et al.^[125] angewendet. Durch den Einsatz von F^- konnten die Synthesen bei niedrigeren pH-Werten ausgeführt werden als in OH^- -haltigen Medien. Außerdem werden mit F^- SiO_2 -reiche Zeolithe mit weniger Defekten erhalten als in Gegenwart von OH^- (Stichwort Ladungsausgleich, Abbildung 2). Bei Verwendung von F^- -Ionen können auch Kationen in das Gerüst eingebaut werden, die in alkalischem Medium unlöslich sind. Auch OSDAs, die bei hohen pH-Werten und Temperaturen unbeständig sind, lassen sich in F^- -haltigen Medien anwenden. Schließlich neigen F^- -Ionen dazu, kleine Hohlräume zu besetzen und entsprechende Baugruppen, besonders D4R, zu stabilisieren. Diese Eigenschaft ist in Abbildung 2 durch Pfeil 8 bezeichnet.

Der Einfluss des $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses auf die Syntheseprodukte wurde von verschiedenen Gruppen erforscht; Camblor et al.^[126,127] analysierten die Synthese zahlreicher SiO_2 -reicher Zeolithe in konzentrierten Gelen in Gegenwart von Fluorid. Abbildung 7 zeigt, dass Synthesen mit denselben OSDAs bei unterschiedlichen $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen zu verschiedenen Zeolithen führen können. Niedrigere $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnisse im Synthesegel ergeben normalerweise Zeolithe mit geringeren Gerüstdichten und größerem Mikroporenvolumen, vermutlich weil sie die Keimbildung beschleunigen und den Einbau von F^- und OSDA erleichtern.

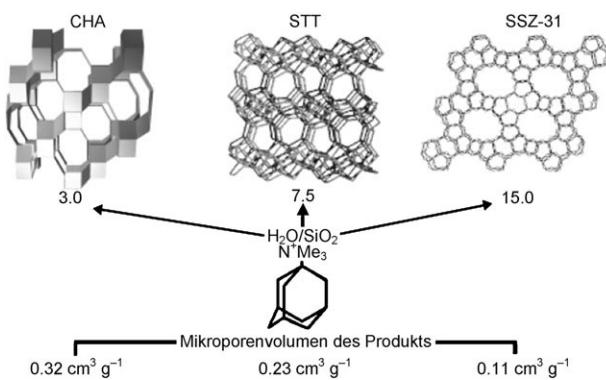


Abbildung 7. Synthesen mit unterschiedlichen $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen können verschiedene Zeolithe hervorbringen (nach Lit. [103]).

In Studien zum Effekt der Gelkonzentration fanden Zones et al.^[103] heraus, dass bei den niedrigsten H_2O/SiO_2 -Verhältnissen am meisten F^- und OSDA aufgenommen wurde, was die Bildung von offenen Phasen bedingte. Mit einer Reihe von Piperidiniumderivaten als OSDAs in verdünnten F^- -haltigen Medien^[104] wurden meist die Produkte mit den größten Gerüstdichten (Clathrasil oder Zeolith MTW mit 1D-Kanalsystem und 19.3 T-Atomen pro 1000 Å³) gebildet, das übliche Produkt bei höheren Konzentrationen war dagegen Zeolith-Beta (15.1 T-Atome pro 1000 Å³). Die Statistik in Abbildung 8 bestätigt, dass Synthesen in konzentrierten Medien bevorzugt Zeolithe mit niedriger Gerüstdichte ergeben und umgekehrt.

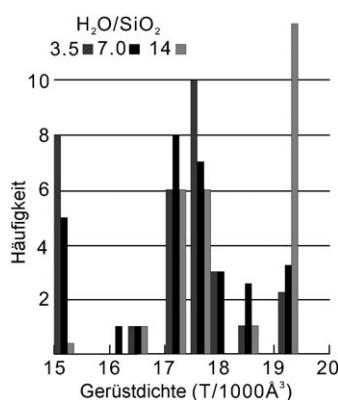


Abbildung 8. Bildung von Strukturen bestimmter Gerüstdichte durch Synthesen mit unterschiedlichen Konzentrationen (nach Lit. [104]).

Um folglich Zeolithe mit niedriger Gerüstdichte (oder größerem Mikroporenvolumen) zu erhalten, müssen große und starre OSDAs mit entsprechender Polarität eingesetzt werden, oder aber kleinere (starre oder flexible) OSDAs, die zu einer Selbstorganisation oder zu vergleichbaren Wechselwirkungen in der Lage sind. Der Einsatz konzentrierter Ge kann die Chancen erhöhen, Zeolithe mit niedrigen Gerüstdichten zu erhalten; diese Strategie bietet sich für die Synthese von Zeolithen mit mehrdimensionalen Kanalsystemen und sehr großen Poren an.

5.3. Isomorpher Austausch gegen Heteroatome

5.3.1. Der Einfluss von T^{III}- und T^{II}-Atomen

Der Einbau mehr oder weniger großen Mengen an drei- und zweiwertigen Metallionen (T^{III} bzw. T^{II}) in Zeolithgerüste führt offensichtlich zum Auftreten negativer Ladungen, die durch die Einlagerung von Kationen ausgeglichen werden müssen. Bei Synthesen in fluoridhaltigen Medien bestimmt folglich die Summe der Ladungen aus diesem isomorphen Austausch und der Einlagerung von F^- -Ionen in Kanälen und/oder Sekundärbaugruppen, wie viel OSDA in den Poren vorliegen muss, und dieser Faktor wird wiederum das Mikroporenvolumen des Zeoliths vorgeben. Für Heteroelemente werden aber auch die T-O-Bindungslängen und die T-O-T-Winkel von den Werten für Si abweichen, was andere

Sekundärbaugruppen stabilisieren und neue Strukturen ergeben könnte. So synthetisierten Strohmaier und Vaughan^[48] unter Verwendung von Na^+ , K^+ und TEA^+ als SDA das Gallosilikat ECR-34 (ETR). Zu diesem Zeolith mit sehr großen 18R-Poren ist noch kein Alumosilikat-Analogon bekannt – weder für das Gerüst noch für die SBUs –, doch die Synthese eines weiteren Gallosilikats, CGS, mit K^+ -Ionen^[128] deutet an, dass die Bildung genau dieser SBU durch den Zusatz von K^+ -Ionen und Ga gefördert wird.

Bor, ein weiteres T^{III}-Element, führt B-O-Si-Winkel in Zeolithe ein, die durchschnittlich kleiner sind als Si-O-Si-, Al-O-Si- oder Ga-O-Si-Winkel. In den vergangenen zehn Jahren wurde eine Reihe neuer Zeolithstrukturen in Borosilikaten realisiert.^[47, 129–135]

Tetraedrisch koordinierte zweiwertige Be-Kationen liegen in einigen natürlichen Zeolithen vor (Lovdarit, Nabesit), deren Strukturen 3er-Ringe enthalten. Auch zwei entsprechende synthetische Zeolithe, OSB-1 (OSO) und OSB-2 (OBW), konnten erhalten werden.^[46] OSB-1 zeichnet sich durch ein 3D-14 × 8 × 8R-Kanalsystem und eine sehr geringe Gerüstdichte aus (siehe Abbildung 1 b). Davis^[5] beschäftigte sich ausführlich mit Zink-Zeolithen, weil er davon ausging, dass Zn die Bildung von 3er-Ringen erleichtert. Tatsächlich wurden die drei Zincozilicate VPI-7 (VSV),^[136] VPI-9 (VNI)^[137] und RUB-17 (RSN)^[138] mit 3er-Ringen synthetisiert, ihre Strukturen enthielten aber keine sehr großen Poren.

Anscheinend kann der Einbau von T^{III}- und T^{II}-Atomen die Bildung neuer Zeolithe, namentlich solcher mit 3er- und 4er-Ringen, bewirken. Dadurch werden aber zwangsläufig Ladungen in das Gerüst eingeführt, die ihrerseits die Zeolithsynthese beeinflussen, und das Ergebnis folgt aus diesen beiden Effekten, die schwer voneinander zu trennen sind. Aus den obigen Ausführungen zogen wir den Schluss, dass wir die Auswahl an T-O-T-Winkel in Zeolithen vergrößern sollten, ohne zusätzliche Ladungen in die Gerüste einzuführen. Dies könnte durch die Synthese von Germanosilikaten möglich sein.

5.3.2. Germanium als Schlüsselatom bei der Bildung von D4R-Einheiten

Eine Reihe von Germanaten mit D4R-Einheiten wurde beschrieben,^[139, 140] sodass dieses Strukturmerkmal für Germanate recht gewöhnlich erscheint. In reinen SiO_2 -Strukturen misst der durchschnittliche Si-O-Si-Winkel ungefähr 148° und ist größer als die Winkel in der würfelförmigen D4R-Gruppe, die einen Si-Si-Si-Winkel von 90° vorgibt. Der Zusatz von Ge bei der Zeolithsynthese könnte die Bildung von Gerüsten mit D4R-Einheiten begünstigen, weil Ge-O-Ge- und Si-O-Ge-Winkel kleiner sind als Si-O-Si-Winkel. Weil außerdem F^- -Ionen stabilisierend auf D4R-Einheiten wirken, erwogen wir eine Zeolithsynthese in konzentrierten Gelen in Gegenwart von Ge und F^- . Rechnungen ergaben, dass der Einbau von bis zu drei Ge-Atomen die D4R-Sekundärbaugruppe stabilisiert.^[141a] Der Zusatz geringer Ge-Mengen bei der Synthese von ITQ-7^[141b] (einem reinen SiO_2 -Zeolith, der D4R-Gruppen enthält)^[141c] verkürzte die Kristallisationsdauer von 7 Tagen (für reines SiO_2) auf weniger als einen Tag (Si/Ge =

20). Wie theoretisch vorhergesagt, besetzten die Ge-Atome bevorzugt Positionen in den D4R-Einheiten.^[141c] Dass Ge auch ohne Zusatz von F⁻ die Bildung von D4R-Einheiten bewirkt, wurde durch die Synthese des Polymorph C von Zeolith-Beta (BEC) in Gegenwart vieler verschiedener OSDAs nachgewiesen. Bei Synthesen mit reinem SiO₂ in F⁻-haltigen Medien ergaben die OSDAs unterschiedliche Strukturen, ein Ge-Zusatz führte aber dazu, dass – unabhängig vom OSDA – immer nur die BEC-Struktur gebildet wurde (Tabelle 4).^[111] Diese Struktur war schon zuvor als Germanat in einer Mischung von FOS-5 (BEC) und ASU-9 erhalten worden;^[140] allerdings wurde die steuernde Rolle von Ge nicht erkannt. Dass wir mit zahlreichen OSDAs die BEC-Struktur als einziges Silicogermanat erhielten, belegt diesen Einfluss von Ge; überdies befinden sich die Ge-Atome, wie vorhergesagt, in den D4R-Struktureinheiten des Gerüsts.^[141a] Vor kurzem konnte mit einem optimierten OSDA auch ein reines SiO₂-Material mit BEC-Struktur synthetisiert werden.^[142]

Zusammenfassend können durch Einbau von Be, Zn und Ge Strukturen mit 3er- und 4er-Ringen erhalten werden, die für Zeolithe mit geringer Gerüstdichte unerlässlich sind. Daher erleichtert die Einführung dieser Heteroatome die Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren.

6. Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren

Nur 10 unter den 191 von der International Zeolite Association identifizierten Zeolithstrukturen enthalten sehr große Poren. Darüber hinaus sind noch zehn weitere Gerüste bekannt, die sehr große Poren aufweisen, wie ITQ-33, ITQ-37 und ITQ-40. In Tabelle 5 sind die Strukturen zusammen mit den OSDAs für ihre Synthese aufgeführt.

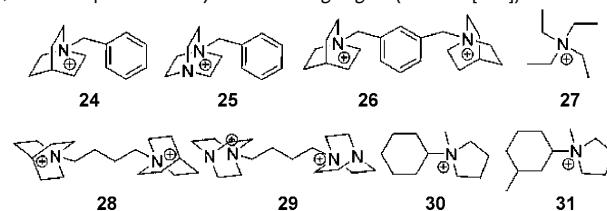
Unter Einbeziehung aller bisher erwähnten Parameter wurden folgende Strategien zur Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren angewendet:

1. Große starre OSDAs mit dreidimensionaler Struktur und geeigneter Polarität ergeben Materialien mit großem Mikroporenvolumen und mehrdimensionalen Kanalsystemen.

2. Konzentrierte Gele und fluoridhaltige Medien erhöhen die Wahrscheinlichkeit, dass Strukturen mit geringer Gerüstdichte entstehen.
3. Die Einführung von 3er- und 4er-Ringen, und besonders D4R-Einheiten, sollte zu Strukturen mit geringer Gerüstdichte führen.
4. Hochdurchsatz-Techniken ermöglichen es, eine breite Spanne von Synthesebedingungen zu testen.

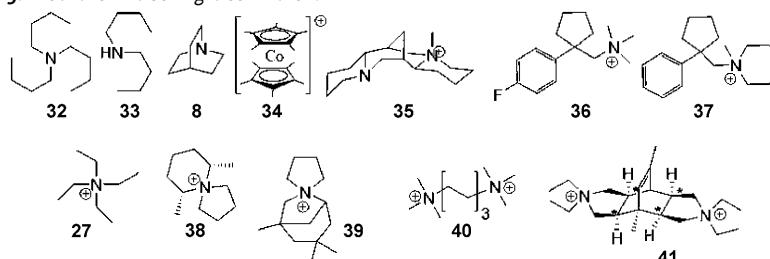
Corma et al. wählten das OSDA **35** (Tabelle 5), das die erste Bedingung erfüllt, zur Synthese eines neuen ITQ-21 mit sehr großen Poren und 3D-Kanalsystem aus.^[143] Dieses

Tabelle 4: Zeolithstrukturen, die in Gegenwart unterschiedlicher SDAs mit und ohne Germaniumzusatz erhalten wurden, und entsprechende Synthesebedingungen (aus Lit. [111]).



SDA	Gew.-% H ₂ O	Si/Ge	T [°C]	t [h]	Ge-haltiger Zeolith	SiO ₂ -Zeolith
24	8	1–10	150	15–120	Polymorph C	ITQ-4
25	8–24	0.5–30	135–175	15–120	Polymorph C	ITQ-4
26	8	5	150	16–96	Polymorph C	Beta
27	7.5	2	140	96	Polymorph C	Beta
28	7.5–15	2–10	175	24–96	Polymorph C	Beta, ZSM-12
29	15	2–20	175	24–96	Polymorph C	ZSM-12
30	7.25	5	135–175	15–96	Polymorph C	ZSM-12
31	7.25	5	135–175	15–96	Polymorph C	Beta

Tabelle 5: Zeolithe mit sehr großen Poren.



Code	Material	Jahr	Kanal-system	Gerüst- atome	Gerüstdichte [T-Atome nm ⁻³]	Templat	Lit.
VFI	VPI-5	1988	1D-18R	Al, P	14.5	32, 33	[10]
AET	AIPO-8	1990	1D-14R	Al, P	18.2	33	[11]
CLO	Cloverit	1991	3D-20R	Ga, P	11.1	8	[13]
DON	UTD-1	1996	1D-14R	Si	17.1	34	[44]
CFI	CIT-5	1997	1D-14 R	Si	16.8	35	[45]
SFH	SSZ-53	2003	1D-14R	B, Si	16.5	36^[a]	[47]
SFN	SSZ-59	2003	1D-14R	B, Si	16.6	37^[a]	[47]
OSO	OSB-1	2001	3D-14×8×8R	Be, Si	13.3	K ⁺	[46]
ETR	ECR-34	2003	3D-18×8×8R	Ga(Al), Si	15.4	27 + Na⁺, K⁺	[48]
UTL	IM-12	2004	2D-14×12R	Ge, Si	15.6	38	[50]
UTL	ITQ-15	2004	2D-14×12R	Ge, Si	15.6	39	[51]
–	ITQ-33	2006	3D-18×10×10R	Ge, Si	12.3 ^[b]	40	[52]
–	ITQ-37	2009	3D-30R	Ge, Si	10.3 ^[c]	41	[158]

[a] Nur ein Beispiel mit diesem SDA. [b] Aus Lit. [52]. [c] Aus Lit. [158].

OSDA hatte sich bereits bei der Synthese des 1D-14R-Zeoliths CIT-5 als nützlich erwiesen.^[45] Um ITQ-21 mit einer Gerüstdichte von 13.5 T-Atomen pro 1000 Å³^[143b] zu synthetisieren, wurden **35**, konzentrierte Gele in fluoridhaltigen Medien sowie Si und Ge als T^{IV} eingesetzt. Das Produkt konnte auch mit einem Si/Ge-Verhältnis von 20 erhalten werden. ITQ-21 enthält D4R-Einheiten, in die zunächst bis zu drei Ge-Atome bevorzugt eingebaut werden. Dann beginnen die Ge-Atome, in Übereinstimmung mit Berechnungen, vicinale Positionen zur D4R-Einheit einzunehmen.^[143b] Diese interessante Struktur enthält drei Sätze von senkrecht aufeinander stehenden, linearen 12R-Kanälen mit 0.73 nm Durchmesser. In gewisser Hinsicht erinnert sie dadurch an die Kanalstruktur von Zeolith A (LTA), der allerdings 8er-Ringe anstelle der 12er-Ringe aufweist.

Erfolge bei der Synthese von Zeolithen mit D4R-Einheiten und sehr großem Mikroporenvolumen bilden die Grundlage für die derzeitige Erforschung neuer OSDAs. Mit starren, sperrigen OSDAs (wie **39** in Tabelle 5) in konzentrierten Gelen, mit fluoridhaltigen Medien und unter Ge-Zusatz wurden ein neuer ITQ-15-Zeolith mit sehr großen Poren und einem 2D-14 × 12R-Kanalsystem^[49,50] sowie einige weitere Zeolithe mit 3D-Kanalsystemen erhalten, darunter auch ITQ-37, der erste mesoporöse Silicat-Zeolith mit 30er-Ringen, einem 3D-Kanalsystem und der niedrigsten Gerüstdichte (10.3 T-Atome pro 1000 Å³) aller bis dahin beschriebenen Zeolithe (siehe Abschnitt 7). Dass auch diese Struktur 3er-Ringe und D4R-Einheiten enthält, unterstreicht einmal mehr die Vorteile von Ge und großen starren OSDAs für die Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren.

1995 beschrieben Strohmaier und Vaughan^[144] den Gallosilikat-Zeolith ECR-34 mit 18 × 8 × 8R-Kanalsystem,^[48] den sie interessanterweise mit Na⁺-, K⁺- und TEA⁺-Ionen als SDAs erhielten. Große OSDAs waren in diesem Fall nicht erforderlich, denn das hoch geladene Gerüst (bei einem Si/Ga-Verhältnis um 3) sorgte dafür, dass große Mengen an Kationen und Wasser in den Poren eingeschlossen waren, was zu einem großen Mikroporenvolumen führte. Diese Arbeit deutete an, dass auch durch Anwendung kleiner OSDAs Materialien mit geringer Gerüstdichte erhalten werden können. Corma et al. entwarfen ein Syntheseverfahren mit Ge und den kleinen und flexiblen Dikationen Trimethonium, Tetramethonium und Hexamethonium als OSDAs (siehe Abbildung 9). Diese mehrfach geladenen organischen Ionen

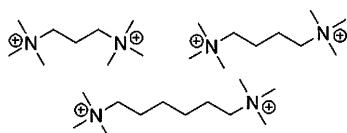


Abbildung 9. Drei kleine und flexible dicationische OSDAs.

können einerseits die Ladung mehrerer F⁻-Ionen in D4R-Käfigen kompensieren und sich andererseits beim Ausfüllen der Poren gut anpassen.

Mit Trimethonium entstehen Octadecasil (AST) und Nonasil in OH⁻- bzw. F⁻-haltigen Medien. Mit Hexamethonium gelang in OH⁻-haltigen Medien die Synthese von zwei

Zeolithstrukturen mit D4R-Einheiten, ITQ-24^[114] mit 12er-Ringen (in Gegenwart von Ge und B) sowie ITQ-22 mit einem 12 × 10 × 8R-Kanalsystem (in Gegenwart von Si und Ge).

Das dikationische Templat Hexamethonium lieferte bei einer Hochdurchsatzstudie mit ungewöhnlichen Synthesebedingungen (OH⁻/T^{IV} = 0.1 und H₂O/T^{IV} = 5, T^{IV}/T^{III} = 20) den neuen Zeolith ITQ-33^[52] sowie die bekannten Strukturen EU-1, SSZ-31, ITQ-22 und ITQ-24. Durch Optimieren des Experiments konnte ITQ-33 als reines Silicogermanat kristallisiert und strukturanalytisch charakterisiert werden (Abbildung 10).^[52] Das Material enthält 3er-Ringe und D4R-Ein-

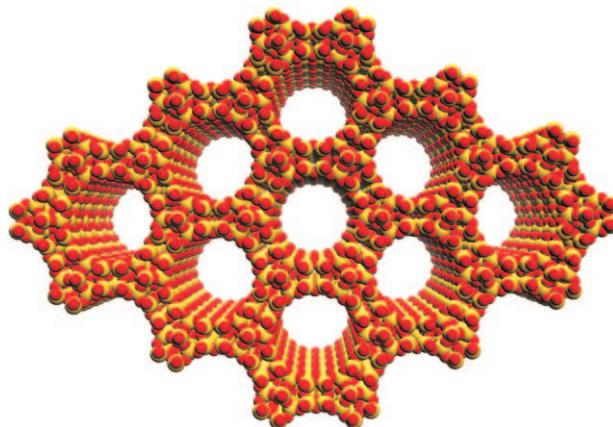


Abbildung 10. Blick entlang der c-Achse auf die 18R-Kanäle in der Struktur von ITQ-33.

heiten sowie sehr weite, kreisrunde 18R-Kanäle mit 12.2 Å Durchmesser entlang der c-Achse, die mit einem zweidimensionalen System von 10R-Kanälen verknüpft sind. Bei seiner Entdeckung hatte ITQ-33 die geringste Gerüstdichte unter allen Silicat-Zeolithen (12.3 T-Atome pro 1000 Å³). Das interessanteste Strukturmerkmal war aber das 18 × 10 × 10R-Kanalsystem, das dem Material einzigartige Eigenschaften beim Cracken von Gasöl zur Bildung von Diesel und Olefinen verlieh (siehe Abschnitt 9).^[52,145]

Bei der Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren ist man keineswegs auf Organoammoniumionen beschränkt; auch Phosphoniumionen, die unter basischen Bedingungen keine Hoffmann-Eliminierung eingehen, können verwendet werden. Mithilfe von Phosphoniumionen wurden die drei neuen Strukturen ITQ-26 (IWS),^[90] ITQ-27 (IWW)^[91] und ITQ-34 (ITR)^[146] aufgebaut.

7. Synthese chiraler mesoporöser Zeolithe

Synthetische mesoporöse Materialien mit Fernordnung und unterschiedlichen Porengrößen und Topologien kommen für zahlreiche Anwendungen in Betracht, z. B. auf den Gebieten der Katalyse^[147] und Elektronik,^[148] des gezielten Transports chemischer Substanzen,^[149,150] der Adsorption^[151] oder in Lichtsammelsystemen.^[152] Repräsentativ für solche geordneten mesoporösen Materialien sind die M41S-Reihe

von Mobil (z.B. MCM-41 und MCM-48)^[147,149,152] und die SBA-Klasse, die an der Santa Barbara University entwickelt wurde.^[148–150] Weil diesen Materialien eine Nahordnung fehlt, erinnern sie bezüglich ihrer lokalen Struktur und Bindung sowie ihrer physikochemischen Eigenschaften eher an amorphe Silicate mit einheitlichen Poren als an kristalline Molekularsiebe.^[153,154] Forschungsarbeiten mit dem Ziel, mesoporöse Materialien mit kristallinen Wänden aufzubauen, waren bislang nicht erfolgreich. Entsprechende Materialien mit zeotypen Sekundärbaugruppen in den Wänden konnten zwar hergestellt werden,^[155–157] die bisher erhaltenen Produkte zeigten aber keine Nahordnung.

Beim Entwurf von mesoporösen kristallinen Materialien könnte man von kristallinen mikroporösen Molekularsieben ausgehen und versuchen, deren Porendurchmesser zu vergrößern. Wie schon in Abschnitt 2 gezeigt, konnten die Germanate SU-M und SU-MB sowie JLG-12 mit 30R-Kanälen und über 2.0 nm großen Poren synthetisiert werden. Diese mesoporösen kristallinen Materialien kollabieren zwar nach dem Entfernen des Templaats, und streng genommen handelt es sich auch nicht um Zeolithe, doch ihre Entdeckung wies darauf hin, dass die Synthese mesoporöser Zeolithe möglich sein könnte.

Unsere Versuche zur Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren unter Verwendung von starren OSDAs, konzentrierten Gelen, fluoridhaltigen Medien und Ge-Zusatz lieferten ITQ-37 als das erste mesoporöse Material mit unterbrochenem Zeolithgerüst.^[158] Bei der Synthese von ITQ-37 kam das sperrige chirale Diammoniumion **41** mit dreidimensionaler Struktur als OSDA zum Einsatz (Tabelle 5). In dem offenen Gerüst von ITQ-37 finden sich ein einzigartiger lau-Käfig [4²6⁴]¹ sowie zwei neuartige D4R-Einheiten. Die 30R-Poren der Strukturen (2.2 nm × 0.7 nm) resultieren in einem großen zugänglichen Volumen (Abbildung 11). Aus der BET-Oberfläche des Silicogermanats ITQ-37 (690 m² g⁻¹) lässt sich ein Wert von 900 m² g⁻¹ für den reinen SiO₂-Polymorph errechnen, und das Mikroporenvolumen beträgt 0.38 cm³ g⁻¹. ITQ-37 hat die geringste Gerüstdichte aller kristallinen Oxidmaterialien mit Vierfachverknüpfung

(10.3 T-Atome pro 1000 Å³), und es behält seine Struktur auch nach dem Kalzinieren bei 600°C bei. Weil ITQ-37 Al-Zentren enthält, wirkt es als Brönsted-Säure und kann als kristalliner mesoporöser Katalysator^[159] verwendet werden (siehe Abschnitt 9).

ITQ-37 ist überdies ein chiraler Zeolith: Das Gerüst entspricht dem SrSi₂(srs)-Minimalnetz. Es enthält zweierlei ungewöhnliche Hohlräume, die jeweils mit drei anderen Hohlräumen zu einem gyroidalen Kanalsystem verbunden sind^[158] und so das enantiomorphe srs-Netz erzeugen.

Die Entdeckung von ITQ-37 belegt, dass Zeolithe mit Mesoporen hergestellt werden können, und sie gab überdies Impulse für die Synthese chiraler kristalliner Gerüste mit sehr großen Poren. Wie groß können aber die Poren sein? Diese Frage beantwortet Davis^[5] für Zeolithe, die in Wasser synthetisiert werden: Er hält es für unwahrscheinlich, dass Materialien mit einer geringeren Dichte als Wasser erhalten werden können,^[5] merkt aber an, dass eine entsprechende Einschränkung nicht für Präparationen in dicken Gelen gelten muss, wie sie zur Synthese der ITQ-Materialien mit sehr großen Poren genutzt wurden.

8. Germaniumhaltige Zeolithe: Einschränkungen und Lösungsansätze

Es wurden bereits zahlreiche Germanosilicat-Strukturen synthetisiert. Einer praktischen Anwendung von Ge-haltigen Zeolithen stehen aber zwei Nachteile entgegen: ihre hydro-thermale Beständigkeit und der Preis von Germanium. Die (hydro)thermale Beständigkeit bereitet für Materialien mit einem Si/Ge-Verhältnis über 20 keine Probleme (oder auch unter 20, wenn die Gerüstdichte ausreichend hoch ist). Aus ökonomischen Gründen sollten Zeolithe mit Si/Ge-Verhältnissen über 200 synthetisiert werden. Bei der Synthese von Proben mit einem Si/Ge-Verhältnis über 20 könnte der Ge-Überschuss nach der Synthese zurückgewonnen werden.^[160] Unserer Gruppe gelang es darüber hinaus, Synthesemethoden auszuarbeiten, unter denen dieselben Strukturen auch Ge-frei zugänglich werden. Auf der Grundlage von Energie-minimierungen wurden OSDAs gefunden, die die Strukturen besser stabilisieren. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die ITQ-Germanosilicat-Zeolithe und den jeweils bisher erzielten minimalen Ge-Gehalt. Mithilfe optimierter OSDAs und Syntheseverfahren sollte sich das Ge/Si-Verhältnis in den Germanosilicaten noch deutlich senken lassen, idealerweise bis auf null.

9. Adsorption und Katalyse

Zeolithe mit sehr großen Poren werden seit langem erforscht, weil sie zur Umwandlung sperriger Moleküle fähig sein könnten.^[3] In die Gerüste von VPI-5 und AlPO₄-8, die selbst keine aktiven Zentren enthalten, mussten erst durch isomorphen Austausch gegen z.B. Ti, Co, Cu, Mg oder V saure, basische oder redoxaktive Zentren eingeführt werden,^[161–168] bevor sie als Katalysatoren getestet werden konnten. Im Fall von Cloverit konzentrierten sich die Un-

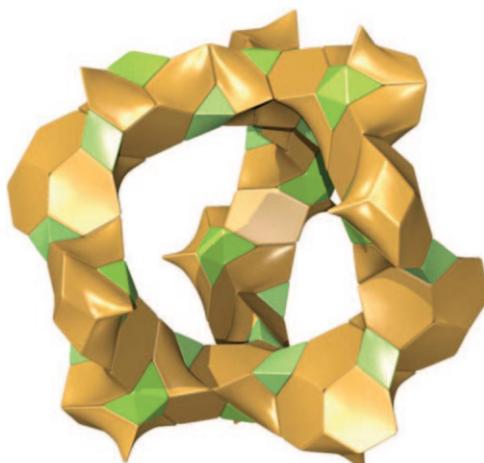
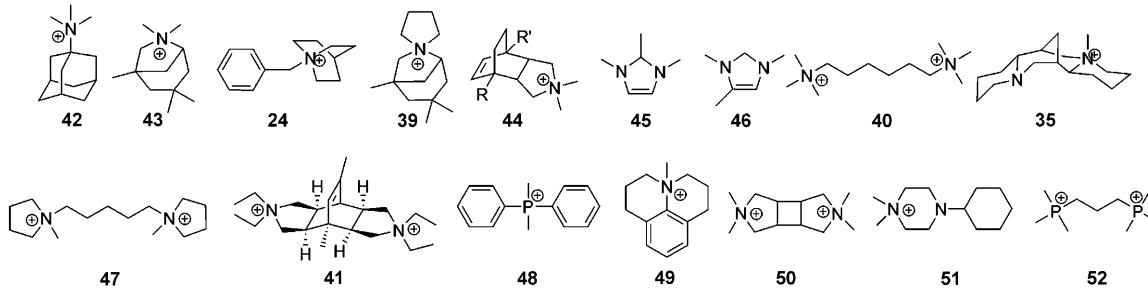


Abbildung 11. Parkettierung des srs-Netzes um einen von 30er-Ringen aufgespannten Hohlräum (aus Lit. [158]).

Tabelle 6: Germanosilicat-Zeolithe der ITQ-Reihe und ihr minimaler Ge-Gehalt.



Name	Code	Kanalsystem	zuerst beschrieben	Si/Ge-Verhältnis minimal erreicht	SDA	Lit.
ITQ-1	MWW	2D-10×10R		Ge-frei	42	[92]
ITQ-3	ITE	2D-8×8R		Ge-frei	43	[199]
ITQ-4	IFR	1D-12R		Ge-frei	24	[200]
ITQ-7	ISV	3D-12R		Ge-frei	39, 43, 44	[141]
ITQ-9	STF	1D-10R		Ge-frei	43	[201]
ITQ-12	ITW	2D-8×8R		Ge-frei	45, 46	[202]
ITQ-13	ITH	3D-10×10×9R		Ge-frei	40	[110]
ITQ-15	UTL	2D-14×12R	10		39	[49, 50]
ITQ-17	BEC	3D-12×12×12R	2	Ge-frei (ITQ-14)	44 R', R = H	[111, 142]
ITQ-21	–	3D-12×12×12R	20	40	35	[143]
ITQ-22	IWW	3D-12×10×8R	20		40, 47	[113]
ITQ-24	IWR	3D-12×10×10R	5	Ge-frei (Keim)	40, 41	[94, 114]
ITQ-26	IWS	3D-12×12×12R	4		48	[90]
ITQ-27	IWV	2D-12×12R		Ge-frei	48	[91]
ITQ-29	LTA	3D-8×8×8R		Ge-frei	49	[95]
ITQ-32	IHW	2D-8×8R		Ge-frei	50, 51	[203]
ITQ-33	–	3D-18×10×10R	2		40	[52]
ITQ-34	ITR	3D-10×10×9R	10		52	[146]
ITQ-37	–	3D-30R	1		41	[158]

tersuchungen auf die sauren P-OH-Gruppen.^[169–173] Wegen seiner geringen thermischen Beständigkeit war dieses Material aber nur eingeschränkt als Katalysator geeignet.

Auch SiO_2 -Zeolithe mit sehr großen Poren wie CIT-5, UTD-1, SSZ-53 und SSZ-59 wurden geprüft. Gemeinsam ist allen diesen Festkörpern ein 1D-Kanalsystem mit 14er-Ringen, doch die Porenformen und die effektiven Poredurchmesser für katalytische Reaktionen unterscheiden sich merklich, sodass ein abweichendes Adsorptions- und Katalyseverhalten zu erwarten ist.

Chen und Zones^[174, 175] untersuchten die Adsorption in Zeolithen mit sehr großen Poren (Tabelle 7). Alle aufgeführten Zeolithe adsorbieren problemlos kleine Moleküle wie *n*-Hexan, Cyclohexan und 2,2-Dimethylbutan. Signifikante Mengen der sperrigeren Verbindung 1,3,5-Triisopropylbenzol mit einem kinetischen Durchmesser von etwa 0.85 nm wurden nur von den 14R-Zeolithen UTD-1, SSZ-53 und SSZ-59 (mit Poredurchmessern über 0.80 nm), dem 18R-Aluminumphosphat VPI-5 und NaY-Zeolith (3D-12R) adsorbiert.

Überdies wurde die katalytische Isomerisierung und Disproportionierung von 1,3-Diisopropylbenzol in 12R- und 14R-Zeolithen untersucht (Tabelle 8). Mit abnehmender Porengröße war die Isomerisierung zu 1,4-Diisopropylbenzol gegenüber der Disproportionierung zu Triisopropylbenzolen begünstigt. Weil kein 1,2-Diisopropylbenzol gebildet wurde, gibt das Verhältnis von 1,4-Diisopropylbenzol zu Triisopropylbenzolen die relative Selektivität für Isomerisierung und Disproportionierung wieder. Dieses Verhältnis steigt mit abnehmender effektiver Porengröße des Zeoliths. Die Resultate

Tabelle 7: Adsorptionseigenschaften von Zeolithen.^[175]

Zeolith	Porengröße [Å]	Kanal- system	Adsorptionskapazität [mLg^{-1}]			
			<i>n</i> -Hexan ($\sigma=4.4 \text{ \AA}$) ^[a]	Cyclohexan ($\sigma=6.0 \text{ \AA}$) ^[a]	2,2-Dimethyl- butan ($\sigma=6.2 \text{ \AA}$) ^[a]	1,3,5-Triiso- propylbenzol ($\sigma=8.5 \text{ \AA}$) ^[a]
NaY	7.3	3D-12R	0.28	0.25	0.25	0.18
SSZ-24	7.3	1D-12R	0.10	0.11	0.13	0.01
CIT-5	7.5×7.2	1D-14R	0.09	0.09	0.09	0.041
UTD-1	8.2×8.1	1D-14R	0.12	0.11	0.12	0.11
SSZ-53	8.7×6.4	1D-14R	0.13	0.10	0.12	0.13
SSZ-59	8.5×6.4	1D-14R	0.16	0.13	0.12	0.11
VPI-5	12.1	1D-18R	0.20	0.16	0.15	0.12

[a] σ ist der kinetische Durchmesser.

lassen sich erklären, wenn man die Übergangszustände betrachtet: Während die Isomerisierung nach einem unimolekularen Mechanismus verläuft, erfordert der bimolekulare Mechanismus der Disproportionierung die Bildung sperriger Zwischenstufen. Die relative Ausbeute an 1,3,5- gegenüber 1,2,4-Triisopropylbenzol sinkt mit abnehmender Porengröße als Folge der Selektivität für die Produktform. Diese Resultate befinden in Übereinstimmung mit den zuvor präsentierten Daten für die Adsorption von 1,3,5-Triisopropylbenzol. Außerdem ist eine Desalkylierung der Diisopropylbenzole während der Reaktion zu berücksichtigen. Die Abspaltung einer Alkylgruppe sollte in der Bildung von Propen und Cumol resultieren. Bei abnehmender Porengröße des Zeoliths gewinnt auch dieser unimolekulare Desalkylierungsprozess an Bedeutung, und das Verhältnis von Cumol zu Triisopropylbenzolen steigt.

Testreaktionen leisten einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung von Molekularsieben, indem sie Aufschluss über die Porenarchitektur und die katalytische Aktivität neuer Materialien mit unbekannten oder nur unzureichend beschriebenen Strukturen liefern. Bei einer Studie mit deuteriertem *para*-Xylol ermittelten Corma et al.,^[176] dass über 20 % des in einem HY-Zeolith-Katalysator gebildeten *meta*- und *ortho*-Xylol nach einem bimolekularen Mechanismus entsteht, wobei als Intermediat ein Komplex aus einem Trimethylbenzol- und einem Xylol-Molekül auftritt; in ZSM-5 findet dieser bimolekulare Prozess nicht statt.^[176a] Die Isomerisierung und Disproportionierung von *meta*-Xylol diente auch als Testreaktion^[177] für die Porenarchitekturen einer Reihe von 1D-12R- oder 1D-14R-Zeolithen. Anders als Zeolithe mit 12R-Poren und mehrdimensionalen Kanalsystemen, die eine *para*/*ortho*-Selektivität $p/o > 1$ ergaben, lagen die p/o -Werte für die 1D-Zeolithe nur knapp über 1. Der Grund hierfür ist in der beschriebenen bimolekularen Isomerisierung unter Beteiligung von Xylol und Trimethylbenzol zu sehen.^[176]

Die Daten in Abbildung 12a zeigen einen interessanten Trend für die p/o -Selektivität in Katalysatoren mit (sehr) großen Poren und 1D-Kanalsystemen wie CIT-5, SSZ-24, SSZ-31 und UTD-1. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen lieferten diese Katalysatoren p/o -Verhältnisse unter 1 – wahrscheinlich weil die *ortho*-selektive bimolekulare Isomerisierung überwog.^[176] Während Zeolithe mit verschiedenen großen Poren in einigen Arbeiten nicht anhand des Verhältnisses i/d von Isomerisierung zu Disproportionierung unter-

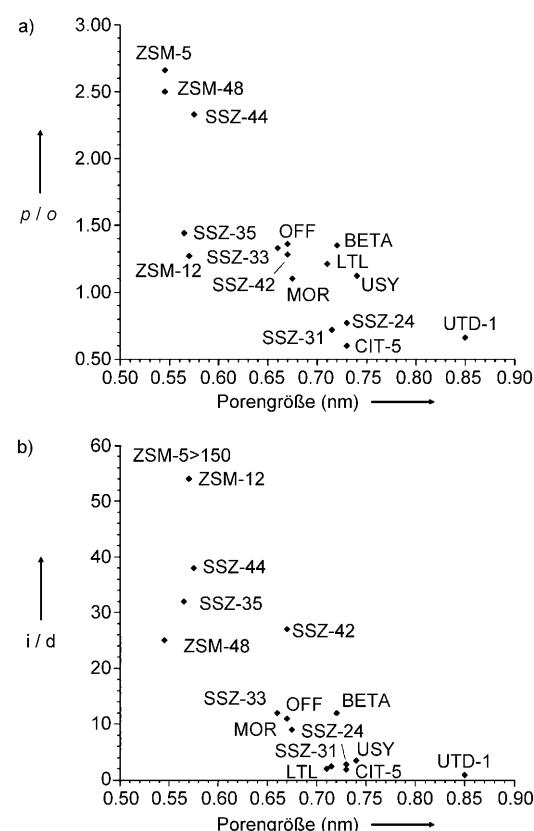


Abbildung 12. a) *para*/*ortho*-Selektivität und b) Selektivität zwischen Isomerisierung und Disproportionierung (i/d) bei der Umwandlung von *m*-Xylol, aufgetragen gegen den Durchmesser der größten Poren bei einem Umsatz von $(10 \pm 2)\%$ (nach Lit. [177]).

schieden werden konnten,^[178] war es in diesem Fall möglich. In Abbildung 12b zeigen die Katalysatoren mit den größten Poren die geringsten Selektivitäten zugunsten der Isomerisierung, was mit den Ergebnissen früherer Studien zur Umwandlung von *meta*-Xylol in Zeolithen übereinstimmt.^[179] UTD-1 hat mit 0.9 den niedrigsten i/d -Wert. Im betrachteten Beispiel ließen sich die Zeolithe gemäß ihres i/d -Verhältnisses in drei Gruppen einteilen: 0–4 für Zeolithe mit (sehr) großen Poren, 8–14 für Zeolithe mit 12er-Ringen und kleineren Poren und >20 für Zeolithe mit 10er-Ringen. Dabei traten drei Ausnahmen auf: SSZ-42, Zeolith-Beta und ZSM-12. Wegen seiner ungewöhnlichen Porenarchitektur ist SSZ-42

Tabelle 8: Selektivitäten für Isomerisierung und Disproportionierung von 1,3-Diisopropylbenzol in Zeolithen (nach Lit. [175]).

Zeolith	Porengröße [Å]	Kanal- system	Anteil am Produkt [Mol-%]				Molverhältnis		
			1,4-DIPB ^[a]	TIPBs ^[b]	Cumol	Propen	1,4-DIPB/ TIPBs	1,3,5-/ 1,2,4-TIPB	Cumol/ TIPBs
SSZ-53	8.7 × 6.4	1D-14R	33.2	14.2	32.5	19.6	2.3	12.8	2.3
SSZ-59	8.5 × 6.4	1D-14R	33.4	13.3	31.2	21.4	2.5	12.0	2.3
UTD-1	8.2 × 8.1	1D-14R	29.9	20.0	34.3	15.8	1.5	11.7	1.7
CIT-5	7.5 × 7.2	1D-14R	39.0	0.0	31.7	29.3	∞	∞	∞
Y	7.3	3D-12R	33.4	8.8	33.9	23.9	3.8	8.0	3.9
SSZ-24	7.3	1D-12R	38.4	0.6	31.5	29.3	69.7	0.0	56.9

[a] DIPB: Diisopropylbenzol. [b] TIPBs sind die Isomere von Triisopropylbenzol.

vergleichsweise selektiv für die Isomerisierung, und ZSM-12 ist zwar ein 12R-Zeolith, seine Poren sind aber nur etwa so groß wie diejenigen in 10R-Zeolithen.

Nicht nur Xylole, sondern auch Ethylbenzol^[180,181] und *n*-Decan^[181,186] können verwendet werden, um die effektiven Porengrößen saurer Zeolithe zu ermitteln. Ernst et al.^[181] untersuchten die katalytische Disproportionierung von Ethylbenzol in SSZ-53, eine Reaktion, die Karge et al.^[182] zur Unterscheidung zwischen Zeolithen mit mittleren und großen Poren eingeführt haben.^[183] Abbildung 13a zeigt die Ergebnisse dieser Disproportionierung von Ethylbenzol in HSSZ-53. Schon bei 150 °C wurde ein Umsatz von 15% erzielt. Nach einer Induktionsperiode steigt der Umsatz dabei an, bis ein quasistationärer Zustand erreicht ist. Dieses Verhalten ist typisch für Zeolithen mit großen Poren. Bei Temperaturerhöhung steigt der Ethylbenzol-Umsatz, und die Induktionsperiode wird kürzer oder verschwindet ganz. Abbildung 13b zeigt den Umsatz an Ethylbenzol und die Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Betriebsdauer bei 200 °C. Es wird nicht das ideale Benzol/Diethylbenzol-Verhältnis von 1:1 beobachtet, sondern ein etwas höherer Wert, weil aus den Diethylbenzolen auch Triethylbenzole gebildet werden.

Ernst et al.^[181] betrachteten zudem die Isomerisierung und das Hydrocracken von *n*-Decan in einer difunktionellen Form von SSZ-53 (HSSZ-53 mit 0.27 Gew.-% Pd; 0.27Pd/HSSZ-

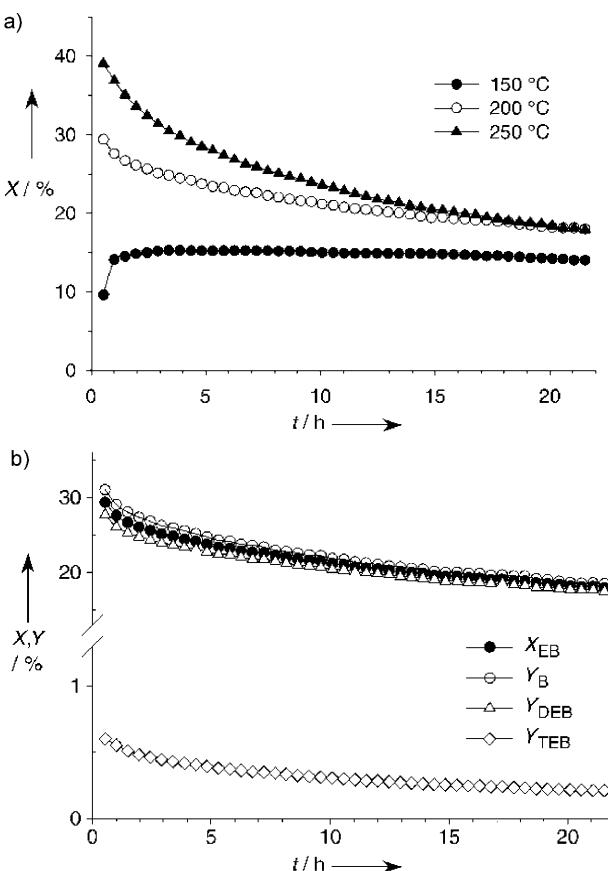


Abbildung 13. a) Umsatz X bei der Disproportionierung von Ethylbenzol in HSSZ-53 bei verschiedenen Temperaturen. b) Umsatz X und Produktausbeuten Y bei der Disproportionierung von Ethylbenzol in HSSZ-53 bei 200 °C (nach Lit. [181]).

53). Diese Reaktion wurde häufig angewendet, um die effektive Porengröße von Zeolith-Katalysatoren zu ermitteln. Der Umsatz an *n*-Decan und die Ausbeuten der Isomeren und der durch Hydrocracken erzeugten Produkte bei unterschiedlichen Temperaturen sind Abbildung 14a zu entnehmen. Wie üblich wird bei geringen Umsätzen ausschließlich

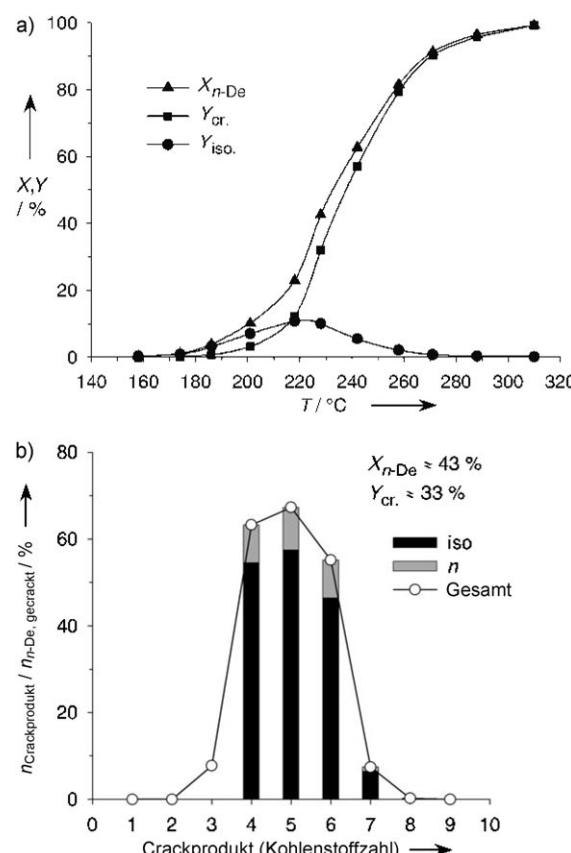


Abbildung 14. a) Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz von *n*-Decan (*n*-De) und auf die Ausbeuten an Isomerisierungs- und Hydrocrack-Produkten mit HSSZ-53 (0.27% Pd) als Katalysator. b) Verteilung der Produkte beim Cracken von *n*-Decan an HSSZ-53 (0.27% Pd) bei X_{n-Dec} ≈ 43% und Y_{cr.} ≈ 33% (nach Lit. [181]).

die Isomerisierung von *n*-Decan zu verzweigten Alkanen beobachtet. Erwähnenswert ist, dass große Mengen einfach verzweigter Isomerisierungsprodukte mit längeren Seitenketten als Methylgruppen entstehen, namentlich 3- und 4-Ethyloctan (20 bis 30%) sowie 4-Propylheptan (bis ca. 1%). Dies könnte einen Vorteil im Hinblick auf das Entparaffinieren durch Isomerisierung darstellen. Bei höheren Temperaturen (und Umsätzen) setzt dann auch das Hydrocracken ein (Abbildung 14b). Das Fehlen von C₁- und C₂- sowie C₈- und C₉-Kohlenwasserstoffen deutet darauf hin, dass die Hydrogenolyse, speziell das Hydrocracken nur am Edelmetall, ausbleibt und statt dessen ein difunktioneller Mechanismus vorherrscht.^[184] Die leicht unsymmetrische Verteilungskurve der Hydrocrack-Produkte lässt auf ein geringes Ausmaß an sekundären Crackprozessen schließen. Weil die C₄- bis C₇-Fraktionen vorwiegend aus den verzweigten Isomeren bestehen, kann man davon ausgehen, dass beim Hydrocracken

hoch verzweigte Intermediate gespalten werden. Der Grund hierfür könnte wiederum in den sehr großen Poren von Zeolith SSZ-53 zu sehen sein.

Ein weiterer Parameter ist der Geräumigkeitsindex (spaciousness index, SI),^[185] der das Verhältnis von Isobutan zu *n*-Butan beim Hydrocracken eines C₁₀-Cycloalkans wie *n*-Butylcyclohexan angibt (wie oben für den difunktionellen Zeolith ausgeführt). Dieses Verhältnis steigt mit zunehmender Porengröße des Zeoliths. Burton et al.^[47] haben SI-Werte für SSZ-53, SSZ-59 und andere Zeolithe verglichen. Gemäß Abbildung 15 sollten die Hohlräume in SSZ-53 und SSZ-59 effektiv kleiner sein als die größten Hohlräume in Zeolith Y und ZSM-20, aber größer als diejenigen in 12R-Zeolithen wie Beta und L.

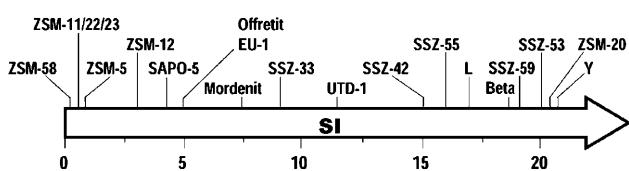


Abbildung 15. Vergleich des Geräumigkeitsindex (SI) für SSZ-53, SSZ-59 und andere Zeolithe (nach Lit. [47]).

Corma et al.^[186] verglichen die Acidität und das katalytische Verhalten der Zeolithe CIT-5 und UTD-1 mit 14R-Kanälen und SSZ-24 mit 12R-Kanälen. Zunächst wurden die sauren Zentren der Zeolithe charakterisiert. Das IR-Spektrum von CIT-5 weist auf zwei kristallographisch verschiedene verbrückende Hydroxygruppen hin, während für UTD-1 nur eine beobachtet wird (Abbildung 16a). Die relative Intensität der IR-Bande bei 1550 cm⁻¹ nach der Adsorption von Pyridin in den Zeolithen diente als Maß für die relative Anzahl saurer Zentren. Die Spektren in Abbildung 16b zeigen eine Intensitätsabnahme gemäß SSZ-24 > CIT-5 > UTD-1, die mit dem Si/Al-Verhältnis in den Gerüsten konform geht. Messungen zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD) von NH₃ ergaben Maxima bei 595, 623 und 610 K für SSZ-24, CIT-5 bzw. UTD-1 (Abbildung 16c) – deutlich unterhalb der Temperaturen für Mordenit (745 K) und ZSM-5 (683 K), aber ähnlich denjenigen für Y-Zeolith (Si/Al = 15–50; Maximum bei ca. 623 K). Das spricht für ähnliche Eigenschaften von 14R- und USY-Zeolithen bei etwas schwächerer Acidität als ZSM-5 und Mordenit.

Abbildung 17 vergleicht die Aktivitäten von drei 14R-Zeolithen beim Cracken des relativ kleinen *n*-Decan, des etwas größeren 1,3,5-Triisopropylbenzol und von leichtem Vakuumgasöl. Die Reaktivität von *n*-Decan, das leicht durch die Poren der drei Zeolithe wandern kann, sollte ein Maß für die relative Zahl an sauren Zentren sein. Daher gilt für die Reaktivität beim Cracken von *n*-Decan dieselbe Reihenfolge wie für die durch Pyridin-Adsorption ermittelte Acidität: SSZ-24 > CIT-5 > UTD-1 (Abbildung 17a). Zum Vergleich bestimmten die Autoren auch die Reaktivität von Zeolith-Beta (3D-12R), der über eine größere Zahl saurerer Zentren verfügt – und erwartungsgemäß auch über eine höhere Crack-Aktivität. Das größere Substrat 1,3,5-Triisopropylbenzol (1,3,5-TIPB) mit einem dynamischen Durchmesser von

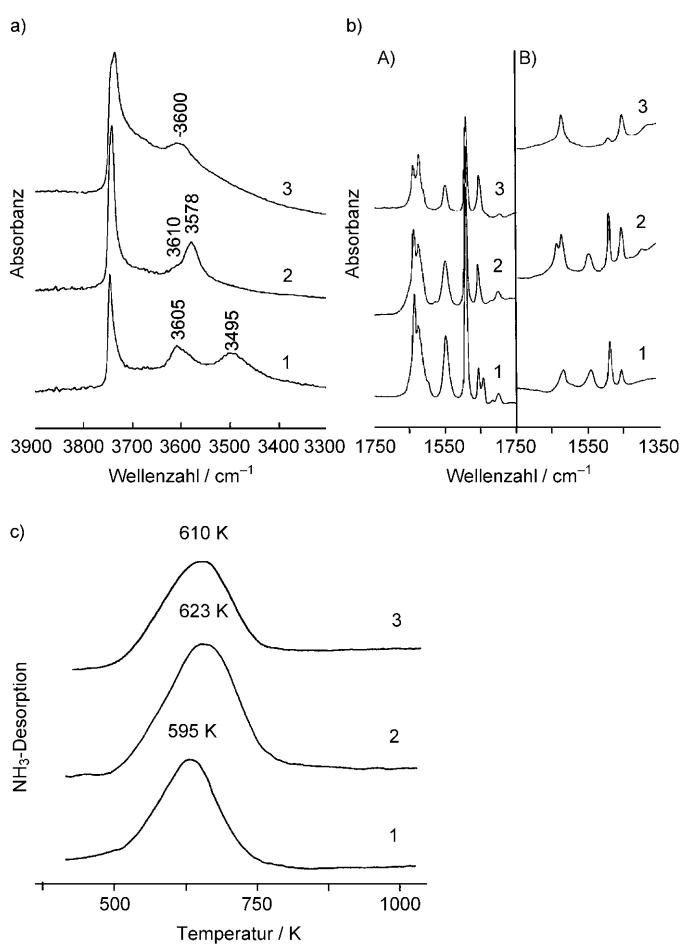


Abbildung 16. a) OH-Region der IR-Spektren von 1) SSZ-24, 2) CIT-5 und 3) UTD-1. b) IR-Spektren nach Adsorption von Pyridin und Desorption im Vakuum bei A) 523 K und B) 673 K. c) Normierte NH₃-TPD-Spektren von 1) SSZ-24, 2) CIT-5, 3) UTD-1. Die Spektren sind jeweils gegeneinander verschoben. Nach Lit. [186].

0.85 nm kann die 14R-Öffnungen durchqueren und in die elliptischen Poren von UTD-1 eindringen. Dagegen kann es die Poren von CIT-5 und SSZ-24 nicht passieren (Abbildung 17b), sodass diese Zeolithe in ihrer katalytischen Aktivität hinter UTD-1 zurückbleiben. UTD-1 übertrifft in dieser Hinsicht sogar kleinere Kristalle von Zeolith-Beta, deren größere äußere Oberfläche zusätzlich zur katalytischen Aktivität beiträgt.

Die in Abbildung 17c präsentierten Resultate belegen, dass die Aktivität beim Gasöl-Cracken für USY und Zeolith-Beta mit 3D-Kanalsystemen deutlich höher ist als für jeden der drei 1D-Zeolithe. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die 3D-Kanalsysteme nicht so leicht durch Verkokungsprodukte verstopft werden wie 1D-Kanalsysteme. Anscheinend sind auch die sehr großen Poren von UTD-1 gerade einmal groß genug, um die größten Moleküle in Vakuumgasöl aufzunehmen, und überdies verbessern sie nicht die Widerstandsfähigkeit gegen Verkokung. Aufgrund dieser Resultate sind Zeolithe mit sehr großen Poren und 1D-Kanalsystemen von begrenztem Interesse für FCC-Prozesse (fluid catalytic cracking), sie kommen aber für Prozesse mit

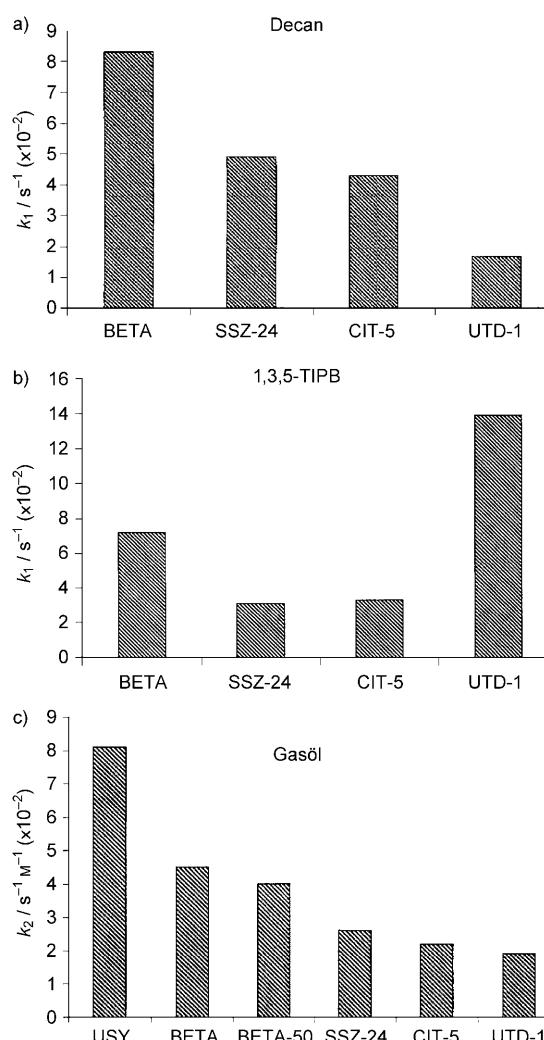


Abbildung 17. a,b) Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung (k_1) für das Cracken von *n*-Decan (a) und 1,3,5-Triisopropylbenzol (b) sowie c) Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (k_2) für das Cracken von Gasöl in SSZ-24, CIT-5, UTD-1 und anderen Zeolithen. Nach Lit. [186].

geringerer Verkokungstrend in Betracht, wie die Dehydrocyclisierung, die Hydroisomerisierung und das Hydrocracken von *n*-Paraffinen oder die Alkylierung von Naphthalin.

Zeolithe mit sehr großen Poren und eindimensionalen Kanalsystemen sind äußerst nützlich für selektive chemische und petrochemische Transformationen. Sugi et al.^[187] untersuchten die Alkylierung von Biphenyl in 1D-12R- (Mordenit, ZSM-12, SSZ-24, SAPO-5, SSZ-31, SSZ-42) und 1D-14R-Zeolithen (UTD-1, CIT-5, SSZ-53) als formselektive Katalysatoren. Hier konzentrieren wir uns auf ihre Arbeiten zu Zeolithen mit 14R-Poren.^[187e] Mehrere saure Formen von CIT-5, UTD-1 und SSZ-53 wurden als Katalysatoren verwendet und mit Mordenit (1D-12R) verglichen. Die Isopropylierung, *sec*-Butylierung und *tert*-Butylierung von Biphenyl (BP) in diesen Zeolithen wurden bei 150–350°C analysiert (Abbildung 18). Die hohe Selektivität für das am wenigsten sperrige Diisopropylbiphenyl (DIPB)-Isomer betrug 85–90% in Mordenit (unter 250°C) und 50–60% mit CIT-5 (bis

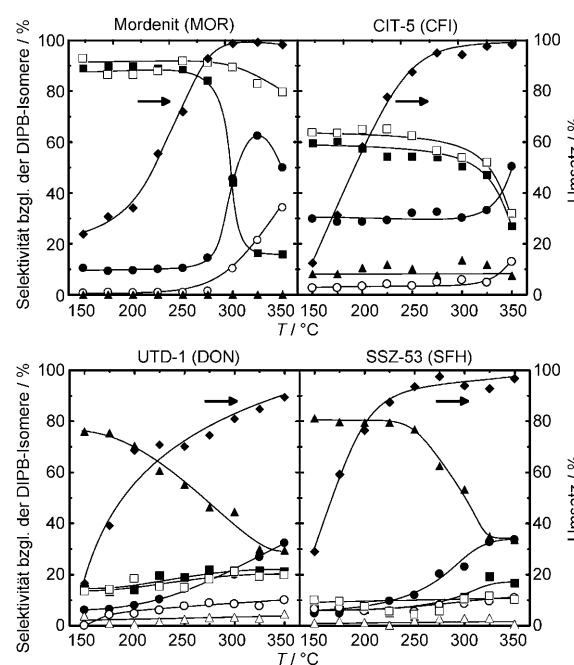


Abbildung 18. Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Isopropylierung von Biphenyl in Mordenit, CIT-5, UTD-1 und SSZ-53. Symbole: Produkte: ■ 4,4'-DIPB; ● 3,4'-DIPB; ○ 3,3'-DIPB; ▲ 2,x'-DIPB. ◆ Umsatz. Eingeschlossene Produkte: □ 4,4'-DIPB; △ 2,x'-DIPB, DIPB = Diisopropylbiphenyl. Nach Lit. [187e].

300°C). Diese Ergebnisse weisen auf eine formselektive Katalyse in den Kanälen von Mordenit und CIT-5 hin, bei der die sperrigen DIPB-Isomere aus sterischen Gründen nicht gebildet werden. Die abnehmende Selektivität für 4,4'-DIPB in Mordenit und CIT-5 oberhalb einer bestimmten Temperatur ergibt sich aus der Isomerisierung von 4,4'-DIPB an externen sauren Zentren. Wenn man nur die eingeschlossenen Produkte betrachtet, dann bleibt die Selektivität von Mordenit für 4,4'-DIPB aber bis 350°C hoch. Bei der Isopropylierung von Biphenyl in UTD-1 und SSZ-53 betrug der Anteil des linearen DIPB-Isomers am Produkt dagegen weniger als 20%. Diese Zeolithe lieferten in kinetisch kontrollierten Reaktionen bei tieferen Temperaturen die sperrigen, thermodynamisch instabilen Isomere 2,2'-DIPB, 2,3'-DIPB und 2,4'-DIPB (2,x'-DIPB) als Hauptprodukte, wohingegen die Ausbeuten an den thermodynamisch stabileren Isomeren 3,4'-DIPB, 3,3'-DIPB und 4,4'-DIPB mit steigender Temperatur zunahmen. Die geringen Ausbeuten an linearem Isomer mit diesen beiden Zeolithen bedeuten, dass die Kanäle in UTD-1 und SSZ-53 zu groß sind, um selektiv dieses am wenigsten sperrige Produkt zu erhalten. Reaktionen mit größeren Alkylierungsmitteln wie 1-Buten und 2-Methylpropan zeigten eine ähnliche Tendenz. Aus Abbildung 19 geht aber hervor, dass die Selektivität für alle vier Zeolithe beim Einsatz sperrigerer Alkylierungsmittel ansteigt.

CIT-5, UTD-1 und SSZ-53 haben 14R-Poren, aber unterschiedliche Kanalstrukturen: CFI (CIT-5) enthält leicht gewellte 1D-Kanäle mit 16R-Hohlräumen (Porengröße: 0.72 nm × 0.75 nm),^[45,69] DON (UTD-1) gerade 1D-Kanäle (Porengröße: 0.74 nm × 0.95 nm)^[44,69] und SFH (SSZ-53) stark gewellte 1D-Kanäle mit 22R-Hohlräumen (Porengröße:

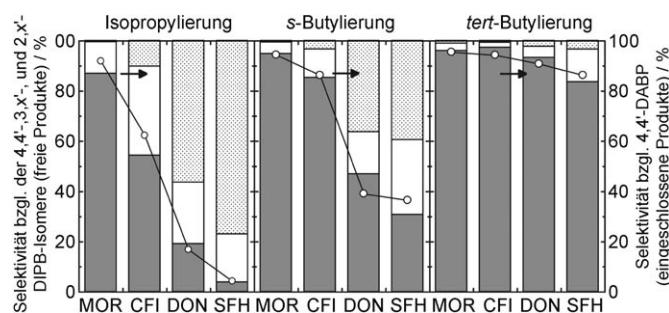


Abbildung 19. Selektivität für Dialkylbiphenyl (DABP)-Isomere bei der Alkylierung von Biphenyl mit Zeolithen bei 250°C. Symbole: graue Balken 4,4'-DABP; weiße Balken 3,x'-DABP (3,4-, 3,3- und 3,5-); gepunktete Balken 2,x'-DABP (2,2-, 2,3- und 2,4) (freie Produkte); ○ 4,4'-DABP (eingeschlossene Produkte). Nach Lit. [187e].

0.66 nm \times 0.88 nm).^[47,69] Der Reaktionsraum in den Kanälen nimmt in der Reihe CFI \ll DON \ll SFH zu, während die Größe der Poren gemäß CFI $<$ SFH $<$ DON steigt. Dieser Reihung zufolge verlieren räumliche Einschränkungen in den Kanälen von CFI \gg DON $>$ SFH an Bedeutung. Diese Betrachtung sollte das abweichende Verhalten beim Ausschluss sperriger DABP-Isomere im Zuge der Alkylierung erklären.

Neben Brönsted-sauren Zentren wurden auch Lewis-saure Ti⁴⁺-Zentren, die Oxidationen mit Peroxiden katalysieren können, in UTD-1 eingeführt. Balkus et al. nutzten Ti-UTD-1 zur effektiven Oxidation von Alkanen, Alkenen und Phenolen mit Wasserstoffperoxid oder dem sperrigeren *tert*-Butylhydroperoxid. Mit der 14R-Kanalstruktur gelang auch die Umwandlung größerer Substrate wie 2,6-Di-*tert*-butylphenol.^[188]

Betrachtet man Zeolithe mit großen Porendurchmessern als mögliche Träger für katalytisch aktive Zentren, so lieferte ECR-34 bemerkenswerte Resultate.^[48] Ein difunktioneller Metall-Säure-Katalysator zeigte ein interessantes Verhalten bei der Hydroisomerisierung und dem Hydrocracken von *n*-Alkanen, das auf seine Porenabmessungen und seine milde Acidität zurückzuführen ist.

Die Synthese von Zeolithen wie ITQ-15 (IM-12) und ITQ-33 mit sehr großen Poren und 3D-Kanal-systemen kann der Katalyse neue Perspektiven eröffnen, besonders auf den Gebieten der Ölraffinierung und der Feinchemikaliensynthese. Das katalytische Cracken (FCC) überführt sperrige Kohlenwasserstoffe in wertvollere leichte Olefine und Flüssigtreibstoffe. Dieses Verfahren beruht derzeit auf Zeolith Y, die Einführung neuer Zeolithe mit größeren Poren und stabileren Strukturen wäre aber wünschenswert. Ersten Studien^[52] zufolge kann ITQ-33 ein Vakuum-

gasöl mit ähnlicher Aktivität umwandeln wie ein USY-Zeolith. Weil seine Struktur 18R- und 10R-Kanäle in sich vereint, ist ITQ-33 außerdem gleichermaßen hoch selektiv für Diesel (LCO) und Propen (Tabelle 9).

Die Acidität des Germanoalumosilikats ITQ-33 könnte ebenfalls interessant sein. Um diese Eigenschaft zu studieren, wurde ein freitragender Al-ITQ-33-Wafer ($T^{VI}/T^{III} = 20$) in einer IR-Zelle bei 673 K und 10^{-2} Pa kalziniert. Nach dem vollständigen Entfernen des OSDA wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, das in der Region für OH-Streckschwingungen drei Banden bei 3740, 3675 und 3608 cm⁻¹ für Silanole, Germanole bzw. verbrückende Hydroxygruppen aufwies (Abbildung 20a, oberes Spektrum). Nach der Adsorption von Pyridin bei Raumtemperatur und anschließender Desorption physikalisch adsorberter Moleküle bei 423 K im Vakuum hatte sich das IR-Spektrum etwas verändert (Abbildung 20a, unteres Spektrum). Die Intensität der Banden für die Silanol- und Germanolgruppen (3740 bzw. 3675 cm⁻¹) stieg; folglich bewirkte die Behandlung mit Pyridin zu einem gewissen Ausmaß die Hydrolyse von Si-O-Ge-Brücken. Die Adsorption von Pyridin führte auch zum Verschwinden der Bande für verbrückende OH-Gruppen, weil diese die Base protonieren. Im IR-Spektrum nach dem Evakuieren bei 423 K finden sich deutliche Banden bei 1545 und 1638 cm⁻¹ für protoniertes Pyridin (Abbildung 20b, unteres Spektrum). Dasselbe Spektrum enthält auch Banden bei 1452, 1610 und 1622 cm⁻¹, die an Lewis-saure Zentren gebundenes Pyridin anzeigen. Die Bande bei 1622 cm⁻¹ sollte dabei Pyridinmolekülen entsprechen, die an Lewis-saure Aluminiumzentren außerhalb des Gerüsts koordinieren, und die Bande bei 1610 cm⁻¹, die wir nur in Ge-haltigen Zeolithen beobachteten, deutet auf die Koordination von Pyridin an schwächer Lewis-saure Germaniumzentren hin. Hierbei ist zu beachten, dass nach Evakuieren bei 523 K (Abbildung 20b, mittleres Spektrum) alle an Brönsted- (verbrückende Hydroxygruppen) und Lewis-saure Zentren gebundenen Pyridinmoleküle verbleiben, außer solchen, die an die schwächer Lewis-sauren

Tabelle 9: Katalytisches Cracken von arabischem leichtem Vakuumgasöl bei 500°C und 60 s Kontaktzeit (aus Lit. [52]).

Katalysator	Umsatz [%]	Ausbeuten [%]			Molverhältnis	
		Diesel	Benzin	Propen	Propen/ Propan	Isobutene/ Isobutan
USY^[a]						
Kat./Öl = 0.62	92.5	15.7	40.4	4.7	1	0.1
Kat./Öl = 0.47	88.3	19.5	39.5	4.4	1.3	0.1
ITQ-33						
Kat./Öl = 0.70	89.2	22.6	34.5	4.2	1.9	0.4
Beta						
Kat./Öl = 0.70	84	14.1	32.3	7.5	1.9	0.5
USY + 20% ZSM-5	87	17	33.2	7.2	1.5	0.3
ITQ-33 + 20% ZSM-5	86.1	23.3	25.1	9	3.7	1.1

[a] Die Elementarzelle des USY-Katalysators misst 2.432 nm. Das höhere Katalysator-Öl-Verhältnis bei den Einträgen für USY ist ähnlich demjenigen für ITQ-33 und Zeolith-Beta, sodass man die Aktivität der Katalysatoren vergleichen kann. Das geringe Verhältnis führt zu Umsätzen, die auch mit anderen Katalysatoren erreicht werden; dieser Wert eignet sich viel besser, um Selektivitäten zu vergleichen. Der Umsatz errechnet sich aus Diesel + Benzin + Gase + Verkokungsprodukte. Die Siedebereiche für Diesel und Benzin betragen 216.1–359.0°C bzw. 36.0–216.1°C.

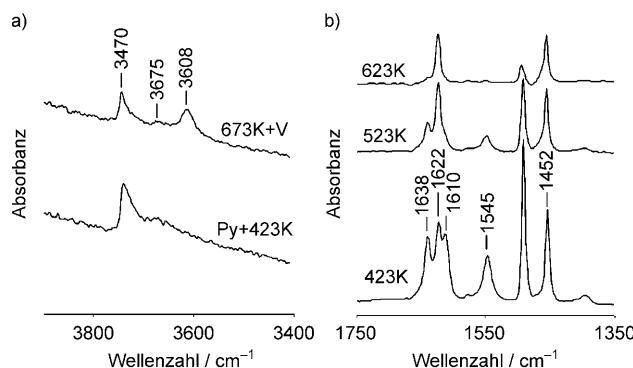


Abbildung 20. Acidität des Zeoliths Al-ITQ-33, ermittelt durch IR-spektroskopische Untersuchung der Adsorption und schrittweisen Desorption von Pyridin. a) Bereich der OH-Streckschwingungen nach Erhitzen auf 673 K unter Vakuum (oberes Spektrum) und nach Adsorption von Pyridin mit anschließendem Erhitzen auf 423 K (unteres Spektrum). b) Bereich der C-C-Streckschwingungen von adsorbiertem Pyridin nach Erhitzen auf 423 (unten), 523 (Mitte) und 623 K (oben). Die Spektren sind jeweils horizontal gegeneinander verschoben. Nach Lit. [145].

Ge-Zentren gebunden sind. Die relative Intensität der Bande bei 1545 cm^{-1} nach der Desorption bei 423 und 523 K (Abbildung 20b) zeigt deutlich, dass ein beträchtlicher Teil der Brönsted-sauren Zentren das adsorbierte Pyridin bei der höheren Temperatur nicht halten kann; folglich stellt ITQ-33 ein mäßig bis stark Brönsted-saures Medium dar. Schon nach der Desorption bei 623 K bleibt nur eine sehr geringe Menge an protoniertem Pyridin an den stark sauren Zentren zurück. Abbildung 21 vergleicht die katalytische Desalkylierung von

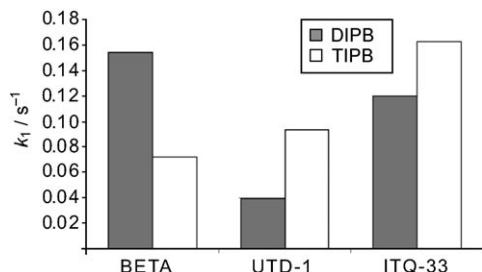


Abbildung 21. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung (k_1) für das Cracken von 1,3-Diisopropylbenzol (DIPB) und 1,3,5-Triisopropylbenzol (TIPB) in Zeolith-Beta, UTD-1 und ITQ-33. Nach Lit. [145].

Diisopropylbenzol (DIPB) in ITQ-33, UTD-1 und Zeolith-Beta. Die Resultate belegen, dass die Aktivität pro Al^{III} -Zentrum für die Alumosilicate Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 30$) und UTD-1 ($\text{Si}/\text{Al} = 80$) höher ist als für ITQ-33 ($\text{T}^{\text{IV}}/\text{T}^{\text{III}} = 20$), weil sie elektronegativer sind. Im Fall des sperrigeren 1,3,5-Triisopropylbenzol (TIPB) war UTD-1 mit 14R-Poren aktiver als Beta, obwohl es ein deutlich höheres Si/Al -Verhältnis aufweist. Doch die höchste Aktivität beim Cracken des sperrigsten Substrats hatte ITQ-33 mit 18R-Poren.

Somit scheint sich ITQ-33 als ein ausgezeichneter Katalysator für Prozesse anzubieten, in denen eine milde Acidität und sehr große Poren gefragt sind. Den Effekt dieser beiden Eigenschaften belegen die Resultate der Alkylierung von Benzol mit Propen. Wie Abbildung 22 zeigt, ist ITQ-33 nicht

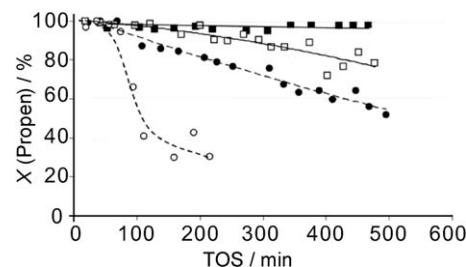


Abbildung 22. Propenumsatz an den Zeolithen ITQ-33 (Quadrat) und Beta (Kreise) bei 398 K, 3.5 MPa, einem Molverhältnis Benzol/Propen = 3.5 und WHSV = 12 (schwarz) und 24 h^{-1} (weiß). WHSV = gewichtsbezogene Raumgeschwindigkeit, TOS = Reaktionsdauer („time-on-stream“). Nach Lit. [145].

nur sehr aktiv, sondern auch weniger empfindlich gegen Desaktivierung als Zeolith-Beta. In kommerziellen Prozessen löst man dieses Problem durch Zyklen aus Reaktion und Regeneration, doch um die Lebenszeit der Katalysatoren zu verlängern, müssen Olefinoligomerisierung und Verkokung zurückgedrängt werden. Die mikroporöse Struktur von ITQ-33 begünstigt die Bildung und Diffusion der Alkylierungsprodukte und drängt zugleich die unerwünschte Propenoligomerisierung zurück.

Zur hohen Aktivität von ITQ-33 kommt eine hohe Selektivität für die Alkylierungsprodukte. Allerdings werden in den 18R-Poren auch mehrfach alkylierte Produkte wie Di- und Triisopropylbenzol in größeren Anteilen gebildet als in Zeolith-Beta (Tabelle 10).

Tabelle 10: Umsatz X und Produktselektivität S [Gew.-%] bei der Alkylierung von Benzol mit Propen für die Zeolithe ITQ-33 und Beta (aus Lit. [145]).^[a]

Kat.	X WHSV ^[b] = 12 h^{-1}	S(Cumol)	S(DIPB)	S(TIPB)
ITQ-33	98.6	76.5	17.3	3.7
Beta	95.7	90	6.9	< 0.1
ITQ-33	98.7	63.8	23	7.8
Beta	78.2	86.9	9	0.7

[a] $T = 398\text{ K}$, $P = 3.5\text{ MPa}$, Molverhältnis Benzol/Propen = 3.5, Betriebszeit 1 h. [b] WHSV: gewichtsbezogene Raumgeschwindigkeit.

Der Zeolith Al-ITQ-37 mit den größten bislang bekannten Poren reagiert als Brönsted-Säure bei der Adsorption von Pyridin. Um die für die Feinchemikalienindustrie wichtigen Acetale durch Acetalisierungen zu erhalten, bedarf es mäßig saurer Katalysatoren.^[189] Daher haben wir verschiedene große Aldehyde mit Triethylorthoformiat in ITQ-37 acetalisiert, um die Vorteile der sehr großen Poren dieses Katalysators nachzuweisen. Die Aktivität von ITQ-37 wurde mit derjenigen von Zeolith-Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 50$) bei ähnlicher Kristallitgröße verglichen. Der kleinere Aldehyd Heptanal, der durch die Poren von Zeolith-Beta diffundieren kann, ergab mit beiden Materialien ähnliche Anfangsaktivitäten, der größere Aldehyd Diphenylacetaldehyd wurde in ITQ-37 hingegen mit fast der dreifachen Anfangsaktivität umgesetzt wie in Zeo-

lith-Beta (Tabelle 11), was den Nutzen der größeren Poren in ITQ-37 bezeugt. Außerdem ist die Selektivität für das Acetal bei hohem Umsatz mit dem sperrigeren Aldehyd in ITQ-37 sehr viel besser.

Tabelle 11: Katalytische Acetalisierung unterschiedlich großer Aldehyde mit Triethylorthoformiat für Zeolith-Beta und ITQ-37. Aus Lit. [158].^[a]

	Heptanal TOF ^[b]	Diphenylacetaldehyd TOF ^[b]	X (6 h)	S _A ^[c] (6 h)
Beta (Si/Al=50)	276	18	30	55
ITQ-37 ((Si+Ge)/Al=70)	270	53	49	87

[a] Heptanal: R¹=CH₃(CH₂)₄, R²=H; Diphenylacetaldehyd: R¹=R²=Ph. [b] mol Umsatz/(mol Al h). [c] S_A=Selektivität bezüglich dem Acetal.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Es scheint, dass der Synthese von Zeolithen mit sehr großen Poren aus thermodynamischer Sicht keine Grenzen gesetzt sind. Ein besseres Verständnis der Syntheseparameter – OSDAs, Gelkonzentration, Mineralisierungsmittel und isomorpher Austausch – hat zum Aufbau von SiO₂-Zeolithen mit sehr großen Poren geführt. Die Synthese der Zeolithe mit den bislang größten Poren gelang jedoch nur dank des Zusatzes von Ga, Be und Ge, die in Form ihrer Kationen in das Gerüst eingebaut werden. Dieser Ansatz wird sicher zu weiteren neuen Strukturen führen. Aus praktischer Sicht besteht die größte Herausforderung in der Synthese von Alumosilicat- oder Borosilicat-Zeolithen mit sehr großen Poren und Mesoporen und dreidimensionalen Kanalsystemen wie ITQ-37. Hierbei könnte man hypothetische Zeolithstrukturen aus Datenbanken zu Rate ziehen, die theoretisch am ehesten zugänglichen Strukturen identifizieren und schließlich Template entwerfen, indem man die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen diesen und dem Gerüst maximiert. Das mag logisch klingen, ist in der Praxis aber nicht leicht umzusetzen. Dennoch sind wir davon überzeugt, dass solche Verfahren gründlicher untersucht werden sollten.

Es konnte bereits demonstriert werden, dass sich Zeolithe wie ITQ-33 und ITQ-37 mit sehr großen Poren und 1D- oder 3D-Kanalsystemen für katalytische Prozessen eignen. Wir würden uns wünschen, dass die vielen Forscher, die bei der Untersuchung strukturierter mesoporöser Materialien Erfahrungen gesammelt haben, ihr Wissen auch auf dem Gebiet der Zeolithe und ähnlicher Materialien einbringen. Mit mehr Kreativität und der Hilfe von Hochdurchsatz-Synthesetechniken sollte es möglich sein, viele weitere, potenziell nützliche Zeolithe zu entdecken.

Wir danken der Spanischen Regierung (Mat-2006-14274-C02-01), dem Prometeo-Projekt der Generalitat Valenciana und der Fundación Areces für finanzielle Unterstützung. J.X.J. dankt dem China Scholarship Council und dem ITQ für Stipendien. J.H.Y. bedankt sich für die Unterstützung durch das State Basic Research Project of China (Fördernummern: 2006CB806103

und 2007CB936402) und das Major International Joint Research Project of China. Diese Arbeit entstand als Kooperation zwischen dem ITQ (UPV-CSIC) und dem College of Chemistry der Jilin University.

Eingegangen am 21. Juli 2009
Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Weinheim

- [1] P. B. Venuto, *Microporous Mater.* **1994**, 2, 297.
- [2] A. Corma, *J. Catal.* **2003**, 216, 298–312.
- [3] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559–614.
- [4] M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417, 813–821.
- [5] M. E. Davis, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1745–1750.
- [6] M. E. Davis, *Chem. Ind.* **1992**, 137–139.
- [7] J. L. Casci, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 329–356.
- [8] M. E. Davis, P. E. Hathaway, C. Montes, *Zeolites* **1989**, 9, 436.
- [9] P. B. Moore, J. Shen, *Nature* **1983**, 306, 356.
- [10] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, 331, 698.
- [11] E. T. C. Vogt, J. W. Richardson, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 469.
- [12] Q. S. Huo, R. R. Xu, S. G. Li, Z. G. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 875–876.
- [13] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, 352, 320–323.
- [14] T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 403–415.
- [15] T. Loiseau, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1073–1074.
- [16] C. Sasso, J. Marrot, T. Loiseau, G. Férey, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1340–1347.
- [17] C. Sasso, T. Loiseau, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Commun.* **2000**, 943–944.
- [18] L. Beitone, J. Marrot, T. Loiseau, G. Férey, M. Henry, C. Huguenard, A. Gansmüller, F. Taulelle, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1912–1922.
- [19] S. J. Weigel, R. E. Morris, G. D. Stucky, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1607–1611.
- [20] R. I. Walton, F. Millange, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4726–4729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4552–4555.
- [21] A. M. Chippindale, K. J. Peacock, A. R. Cowley, *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 379–386.
- [22] C. H. Lin, S. L. Wang, K. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4649–4650.
- [23] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubietta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 43–53.
- [24] N. Guillou, Q. Gao, M. Nogues, R. E. Morris, M. Hervieu, G. Férey, A. K. Cheetham, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser.* **1999**, 2, 387–392.
- [25] N. Guillou, Q. Gao, P. M. Forster, J. S. Chang, M. Nogués, S. E. Park, G. Férey, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2831.
- [26] W. T. A. Harrison, *J. Solid State Chem.* **2001**, 160, 4–7.
- [27] W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, T. M. Nenoff, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 1033–1038.
- [28] Z. E. Lin, J. Zhang, S. T. Zheng, G. Y. Yang, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1652–1655.
- [29] W. B. Chen, N. Li, S. H. Xiang, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 3229–3234.
- [30] R. K. Chiang, N. T. Chuang, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3040–3045.
- [31] L. Zhao, J. Y. Li, P. Chen, G. H. Li, J. H. Yu, R. R. Xu, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 17–19.
- [32] a) J. Liang, J. Y. Li, J. H. Yu, P. Chen, Q. R. Fang, F. X. Sun, R. R. Xu, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2608–2610; *Angew. Chem.* **2008**, 119, 2608–2610.

- Int. Ed.* **2006**, *45*, 2546–2548; b) J. Y. Li, L. Li, J. Liang, P. Chen, J. H. Yu, Y. Xu, R. R. Xu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2318–2323.
- [33] Y. L. Lai, K. H. Lii, S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5350–5351.
- [34] J. Zhu, X. H. Bu, P. Y. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11563–11564.
- [35] J. Plévert, T. M. Gentz, A. Laine, H. L. Li, V. G. Young, O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12706–12707.
- [36] Y. M. Zhou, H. G. Zhu, Z. X. Chen, M. Q. Chen, Y. Xu, H. Y. Zhang, D. Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2166.
- [37] M. E. Medina, E. G. Puebla, M. A. Monge, N. Snejko, *Chem. Commun.* **2004**, 2868–2869.
- [38] Z. E. Lin, J. Zhang, J. T. Zhao, S. T. Zheng, C. Y. Pan, G. M. Wang, G. Y. Yang, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6881.
- [39] X. D. Zou, T. Conradsson, M. Klingstedt, M. S. Dadachov, M. O'Keeffe, *Nature* **2005**, *437*, 716–719.
- [40] K. E. Christensen, C. Bonneau, M. Gustafsson, L. Shi, J. L. Sun, J. Grins, K. Jansson, I. Sbille, B. L. Su, X. D. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3758–3759.
- [41] K. E. Christensen, L. Shi, T. Conradsson, T. Z. Ren, M. S. Dadachov, X. D. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14238–14239.
- [42] X. Y. Ren, Y. Li, Q. H. Pan, J. H. Yu, R. R. Xu, Y. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14128–14129.
- [43] M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2796–2801.
- [44] a) C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, Jr., M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295; b) R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C. Y. Chen, K. J. Balkus, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8474–8484; c) T. Wessels, C. Baerlocher, L. B. McCusker, E. J. Creyghton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6242–6247.
- [45] P. Wagner, M. Yoshikawa, M. Lovallo, K. Tsuji, M. Tsapatsis, M. E. Davis, *Chem. Commun.* **1997**, 2179–2180.
- [46] A. K. Cheetham, H. Fjellvåg, T. E. Gier, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud, G. D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 158.
- [47] A. Burton, S. Elomari, C. Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris, S. I. Zones, E. S. Vittoratos, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5737–5748.
- [48] K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16035–16039.
- [49] a) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, Sp. Pat. ES2186487, **2000**; b) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, PCT Int. Appl. WO0203820, **2002**.
- [50] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya, *Chem. Commun.* **2004**, 1356–1357.
- [51] J. L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **2004**, *304*, 990–992.
- [52] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842–845.
- [53] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, Wiley, New York, **1974**.
- [54] R. M. Barrer, H. Villiger, *Z. Kristallogr.* **1969**, *128*, 352.
- [55] J. V. Smith, W. J. Dytrych, *Nature* **1984**, *309*, 607.
- [56] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- [57] a) M. W. Deem, J. M. Newsam, *Nature* **1989**, *342*, 260; b) M. W. Deem, J. M. Newsam, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7189; c) M. Falcioni, M. W. Deem, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1754; d) D. J. Earl, M. W. Deem, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5449.
- [58] a) M. M. J. Treacy, K. H. Randall, S. Rao, J. A. Perry, D. J. Chadi, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 768; b) M. M. J. Treacy, I. Rivin, E. Balkovsky, K. H. Randall, M. D. Foster, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *74*, 121.
- [59] a) O. D. Friedrichs, A. W. M. Dress, D. H. Huson, J. Klinowski, A. L. Mackay, *Nature* **1999**, *400*, 644; b) M. D. Foster, A. Simperler, R. G. Bell, O. D. Friedrichs, F. A. A. Paz, J. Klinowski, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 234; c) M. D. Foster, O. D. Friedrichs, R. G. Bell, F. A. A. Paz, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9769; d) A. Simperler, M. D. Foster, O. D. Friedrichs, R. G. Bell, F. A. A. Paz, J. Klinowski, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2005**, *61*, 263.
- [60] a) C. Mellot-Draznieks, J. M. Newsam, A. M. Gorman, C. M. Freeman, G. Férey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2270; b) C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Férey, J. C. Schön, Z. Cancarevic, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4102; c) C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15326.
- [61] a) Y. Li, J. H. Yu, D. H. Liu, W. F. Yan, R. R. Xu, Y. Xu, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2780–2785; b) Y. Li, J. H. Yu, Z. P. Wang, J. N. Zhang, M. Guo, R. R. Xu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4399–4405; c) Y. Li, J. H. Yu, J. X. Jiang, Z. P. Wang, J. N. Zhang, R. R. Xu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6086–6093.
- [62] S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, P. D. Battle, J. D. Gale, *Chem. Commun.* **2004**, 22.
- [63] M. D. Foster, M. M. J. Treacy, <http://www.hypotheticalZeolitesnet>.
- [64] C. Baerlocher, F. Gramm, L. Massüger, L. B. McCusker, Z. B. He, S. Hovmöller, X. D. Zou, *Science* **2007**, *315*, 1113–1116.
- [65] F. Gramm, C. Baerlocher, L. B. McCusker, S. J. Warrender, P. A. Wright, B. Han, S. B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2006**, *444*, 79–81.
- [66] Y. Li, J. H. Yu, R. R. Xu, C. Baerlocher, L. B. McCusker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4473–4477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4401–4405.
- [67] Y. Li, J. H. Yu, R. R. Xu, <http://mezeopor.jlu.edu.cn/>.
- [68] N. F. Zheng, X. H. Bu, B. Wang, P. Y. Feng, *Science* **2002**, *298*, 2366–2369.
- [69] a) C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2001**; b) C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2007**; c) <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>.
- [70] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146.
- [71] M. A. Zwijnenburg, R. G. Bell, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3008–3014.
- [72] M. M. Helmckamp, M. E. Davis, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1995**, *25*, 161–192.
- [73] P. M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3629–3638.
- [74] I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis, S. I. Zones, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1805–1813.
- [75] P. M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M. A. Camblor, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10001–10011.
- [76] A. Navrotsky, I. Petrovic, Y. Hu, C. Y. Chen, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 95–98.
- [77] G. V. Gibbs, persönliche Mitteilung, **1998**.
- [78] Q. Li, A. Navrotsky, F. Rey, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64*, 127–133.
- [79] a) M. A. Zwijnenburg, S. T. Bromley, J. C. Jansen, T. Maschmeyer, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 12; b) M. A. Zwijnenburg, S. T. Bromley, M. D. Foster, R. G. Bell, O. D. Friedrichs, J. C. Jansen, T. Maschmeyer, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3809.
- [80] G. Sastre, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17949–17959.
- [81] S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh, *Science* **1990**, *247*, 1319.
- [82] R. M. Barrer, P. J. Denny, *J. Chem. Soc.* **1961**, 983.
- [83] R. Aiello, R. M. Barrer, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1470.
- [84] G. T. Kerr, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1537.
- [85] H. Gies, *Inclusion Compounds*, Vol. 5, Academic Press, London, **1995**.
- [86] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1992**, *12*, 42.
- [87] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 47–78.

- [88] S. I. Zones, Y. Nakagawa, J. W. Rosenthal, *Zeoraito* **1994**, *11*, 81.
- [89] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546.
- [90] a) A. B. Schwartz, Ger. Offen. DE 2117117, **1971**; b) D. L. Dorset, K. G. Strohmaier, C. E. Kliewer, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, C. J. Gilmore, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5325–5331.
- [91] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8862–8867.
- [92] M. A. Cambor, C. Corell, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J. M. G. Calbet, M. V. Regí, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2415.
- [93] M. A. Cambor, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 44–51.
- [94] A. Cantín, A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4216–4217.
- [95] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature* **2004**, *431*, 287–290.
- [96] A. W. Burton, S. I. Zones, S. Elomari, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10*, 211–219.
- [97] A. W. Burton, S. I. Zones, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 129–144.
- [98] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [99] R. A. Van Nordstrand, D. S. Santilli, S. I. Zones, *ACS Symp. Ser.* **1988**, *368*, 236.
- [100] a) J. P. Arhancet, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 567; b) M. N. Anderson, K. S. Pachis, F. Prebin, S. W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1660; c) F. Delprato, J. L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546; d) M. J. Annen, D. Young, J. P. Arhancet, M. E. Davis, S. Schramm, *Zeolites* **1991**, *11*, 98.
- [101] P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 263–273.
- [102] Y. Nakagawa, S. I. Zones in *Synthesis of Microporous Materials, Band 1* (Hrsg.: M. L. Occelli, H. Robson), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, S. 222.
- [103] S. I. Zones, R. J. Darton, R. Morris, S. J. Hwang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 652–661.
- [104] S. I. Zones, A. W. Burton, G. S. Lee, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9066–9079.
- [105] S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, T. V. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7558–7567.
- [106] C. David, C. Jane, US Pat 6049018, **2000**.
- [107] G. S. Lee, S. I. Zones, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 289.
- [108] a) G. W. Dodwell, R. P. Denkewicz, L. B. Sand, *Zeolites* **1985**, *5*, 153; b) N. A. Briscoe, D. W. Johnson, M. D. Shannon, G. T. Kokotailo, L. B. McCusker, *Zeolites* **1988**, *8*, 74–76.
- [109] A. Moini, K. D. Schmitt, E. W. Valyocsik, R. F. Polomski, *Zeolites* **1994**, *14*, 504–511.
- [110] a) A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S. J. Teat, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1188–1191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1156–1159; b) J. A. Vidal-Moya, T. Blasco, F. Rey, A. Corma, M. Puche, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3961–3963.
- [111] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2277.
- [112] Y. Mathieu, J. L. Paillaud, P. Caullet, N. Bats, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *75*, 13–22.
- [113] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jordá, J. Rius, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 493.
- [114] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7820.
- [115] M. Afeworki, D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1697–1704.
- [116] M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 219.
- [117] M. H. Kim, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 191–200.
- [118] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. H. P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 77–92.
- [119] W. Y. Xu, J. X. Dong, J. P. Li, J. Q. Li, F. Wu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 755.
- [120] P. R. H. P. Rao, K. Ueyama, M. Matsukata, *Appl. Catal. A* **1998**, *166*, 97–103.
- [121] Y. Koyama, T. Ikeda, T. Tatsumi, Y. Kubota, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1058–1062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1042–1046.
- [122] M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2365–2366.
- [123] M. J. Díaz-Cabañas, P. A. Barrett, M. A. Cambor, *Chem. Commun.* **1998**, 1881.
- [124] E. M. Flanigen, R. L. Patton, US Pat 4073865, **1978**.
- [125] a) J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 121; b) J. L. Guth, P. Caullet, A. Seive, J. Patarin, F. Delprato, *Guidelines in Mastering the Properties of Molecular Sieves*. Plenum, New York, **1990**, S. 69; c) A. Merrouche, J. Patarin, M. Soulard, H. Kessler, D. Anglerot, in *Synthesis of Microporous Molecular Sieves* (Hrsg.: M. L. Occelli, H. Robson), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, S. 384; d) J. L. Guth, H. Kessler, P. Caullet, J. Hazm, A. Merrouche, J. Patarin, *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.*, Montreal, Butterworth-Heinemann, **1993**, S. 215; e) J. L. Guth, H. Kessler, J. M. Higel, J. M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J. M. Chezeau, R. Wey, *ACS Symp. Ser.* **1998**, 398, 176.
- [126] a) J. Song, H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154A*, 295; b) M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 59.
- [127] M. A. Cambor, P. A. Barrett, M. J. Diaz-Cabanas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Perez, H. Koller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 11–22.
- [128] I. Krutskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1998**, *30*, 438.
- [129] R. Millini, G. Perego, G. Bellussi, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 13–34.
- [130] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13891–13898.
- [131] P. Wagner, O. Terasaki, S. Ritsch, J. G. Nery, S. I. Zones, M. E. Davis, K. Hiraga, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8245–8250.
- [132] S. Elomari, A. Burton, R. C. Medrud, R. G. Kunstleve, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 325–333.
- [133] Y. F. Li, X. D. Zou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2048–2051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2012–2015.
- [134] A. Burton, S. Elomari, *Chem. Commun.* **2004**, 2618–2619.
- [135] S. Elomari, A. W. Burton, K. Ong, A. R. Pradhan, I. Y. Chan, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5485–5492.
- [136] J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1175.
- [137] L. B. McCusker, R. W. G. Kunstleve, C. Baerlocher, M. Yoshikawa, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 295–309.
- [138] C. Röhrlig, H. Gies, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 63.
- [139] H. L. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10569.
- [140] T. Conradsson, M. S. Dadachov, X. D. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 183.
- [141] a) T. Blasco, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, J. A. Vidal-Moya, C. M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2634–2642; b) A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, V. Fornés, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2436; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2346; c) L. A. Villaescusa, P. A. Barret, M. A. Cambor, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1997; d) A. Cantín, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, G. Sastre, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154*, 481–488.

- [142] a) A. Cantin, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8181–8183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8013–8015; b) Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. A. Camblor, M. J. Diaz-Cabañas, K. Hiraga, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5370–5371.
- [143] a) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, L. J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514; b) T. Blasco, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J. Rius, G. Sastre, J. A. Vidal-Moya, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13414–13423.
- [144] D. E. W. Vaughan, K. G. Strohmaier, US Pat 5455020, **1995**.
- [145] M. Moliner, M. J. Diaz-Cabañas, V. Fornés, C. Martínez, A. Corma, *J. Catal.* **2008**, *254*, 101–109.
- [146] A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K. G. Strohmaier, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16482–16483.
- [147] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1–45.
- [148] T. Yamada, H. S. Zhou, I. Honma, Y. Ueno, T. Horiuchi, O. Niwa, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 328–329.
- [149] M. Vallet-Regi, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7692–7703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548–7558.
- [150] M. V. Regi, M. Colilla, I. I. Barba, *J. Biomed. Nanotechnol.* **2008**, *4*, 1–15.
- [151] S. N. Kim, W. J. Son, J. S. Choi, W. S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *115*, 497–503.
- [152] J. L. Shen, C. F. Cheng, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7*, 427–433.
- [153] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17–26.
- [154] A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Perezpariente, *J. Catal.* **1994**, *148*, 569–574.
- [155] K. R. Kloetstra, J. C. Jansen, *Chem. Commun.* **1997**, 2281–2282.
- [156] Y. Liu, H. Bekkum, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3–5.
- [157] Z. T. Zhang, Y. Han, F. S. Xiao, S. L. Qiu, L. Zhu, R. W. Wang, Y. Yu, Z. Zhang, B. S. Zou, Y. Q. Wang, H. P. Sun, D. Y. Zhao, Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5014–5021.
- [158] J. L. Sun, C. Bonneau, A. Cantin, A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, M. Moliner, D. L. Zhang, M. R. Li, X. D. Zou, *Nature* **2009**, *458*, 1154–1159.
- [159] M. J. Climent, A. Corma, A. Velty, *Appl. Catal. A* **2004**, *263*, 155–161.
- [160] V. Valtchev, persönliche Mitteilung.
- [161] H. X. Li, M. E. Davis, *Catal. Today* **1994**, *19*, 61–106.
- [162] M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 635–664.
- [163] B. K. Czarnetzki, R. J. Dogterom, W. H. J. Stork, K. A. Emeis, J. P. V. B. Houckgeest, *J. Catal.* **1993**, *141*, 140–147.
- [164] J. A. Martens, H. Geerts, L. Leplat, G. Vanbutsele, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Catal. Lett.* **1992**, *12*, 367–374.
- [165] Y. I. Isakov, K. M. Minachev, R. Tome, A. Tissler, G. Oehlmann, V. P. Kalinin, T. A. Isakova, *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 2004–2010.
- [166] K. Roos, A. Liepold, H. Koch, W. Reschetilowski, *Chem. Eng. Technol.* **1997**, *20*, 326–332.
- [167] B. Y. Hsu, S. Cheng, J. M. Chen, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *149*, 7–23.
- [168] J. Schripsema, C. R. R. Matos, C. R. Oliveira, C. B. Rodella, F. J. Luna, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 229–235.
- [169] T. L. Barr, J. Klinowski, H. Y. He, K. Alberti, G. Müller, J. A. Lercher, *Nature* **1993**, *365*, 429–431.
- [170] A. Janin, J. C. Lavalley, E. Benazzi, C. Schott-Daries, H. Kessler, *Catal. Microporous Mater. Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *94*, 124–130.
- [171] G. Mueller, G. Edermirth, H. Kessler, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12327–12331.
- [172] M. Richter, H. Fischer, M. Bartoszek, H. L. Zubowa, R. Fricke, *Microporous Mater.* **1997**, *8*, 69–78.
- [173] J. Datka, B. Gil, *Catal. Today* **2001**, *70*, 131–138.
- [174] C. Y. Chen, S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 2855–2861.
- [175] C. Y. Chen, S. I. Zones, A. W. Burton, S. A. Elomari, S. Svelle, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *172*, 329.
- [176] a) A. Corma, E. Sastre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 594–596; b) A. Corma, E. Sastre, *J. Catal.* **1991**, *129*, 177–185; c) A. Corma, F. Llopis, J. B. Monton, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 1145.
- [177] C. W. Jones, S. I. Zones, M. E. Davis, *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 289–303.
- [178] a) J. Weitkamp, S. Ernst, *Catal. Today* **1994**, *19*, 107–150; b) B. Adair, C. Y. Chen, K. T. Wan, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 261–270.
- [179] J. A. Martens, J. P. Pariente, E. Sastre, A. Corma, P. A. Jacobs, *Appl. Catal. A* **1988**, *45*, 85–101.
- [180] D. E. De Vos, S. Ernst, C. Perego, C. T. O'Connor, M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *56*, 185–192.
- [181] S. Tontisirin, S. Ernst, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7443–7446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7304–7306.
- [182] a) H. G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak, K. Hatada, *Zeolites* **1982**, *2*, 94–102; b) H. G. Karge, K. Hatada, Y. Zhang, R. Fiedorow, *Zeolites* **1983**, *3*, 13–21.
- [183] J. Weitkamp, S. Ernst, P. A. Jacobs, H. G. Karge, *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem.* **1986**, *39*, 13–18.
- [184] J. Weitkamp, S. Ernst in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves* (Hrsg.: D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich), Plenum, New York, **1990**, S. 343–353.
- [185] J. Weitkamp, S. Ernst, R. Kumar, *Appl. Catal.* **1986**, *27*, 207–210.
- [186] J. Martinez-Triguero, M. J. Diaz-Cabañas, M. A. Camblor, V. Fornés, T. L. M. Maesen, A. Corma, *J. Catal.* **1999**, *182*, 463–469.
- [187] a) Y. Sugi, Y. Kubota, T. A. Hanaoka, T. Matsuzaki, *Catal. Surv. Jpn.* **2001**, *5*, 43–56; b) Y. Kubota, S. Tawada, K. Nakagawa, C. Naitoh, N. Sugimoto, Y. Fukushima, T. Hanaoka, Y. Imada, Y. Sugi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *37*, 291–301; c) Y. Sugi, Y. Kubota, A. Ito, H. Maekawa, R. K. Ahedi, S. Tawada, S. Watanabe, I. Toyama, C. Asaoka, H. S. Lee, J. H. Kim, G. Seo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154*, 2228–2238; d) H. Maekawa, C. Naitoh, K. Nakagawa, A. Iida, K. Komura, K. Yoshihiro, Y. Sugi, J. H. Kim, G. Seo, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *274*, 24–32; e) Y. Sugi, H. Maekawa, S. A. R. Mulla, A. Ito, C. Naitoh, K. Nakagawa, K. Komura, Y. Kubota, J. H. Kim, G. Seo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1418–1428.
- [188] a) K. J. Balkus, A. Khanmamedova, A. G. Gabrielov, S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 1341; b) K. J. Balkus, A. K. Khanmamedova in *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, Vol. *110* (Hrsg.: R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney, J. E. Lyons), Elsevier, Dordrecht, **1997**, S. 1007–1014.
- [189] a) M. J. Climent, A. Corma, A. Velty, *J. Catal.* **2000**, *196*, 345–351; b) M. J. Climent, A. Corma, A. Velty, *Green Chem.* **2002**, *4*, 565–569; c) M. J. Climent, A. Corma, A. Velty, *Appl. Catal. A* **2004**, *263*, 155–161.
- [190] I. D. Williams, J. H. Yu, H. B. Du, J. S. Chen, W. Q. Pang, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 773–776.
- [191] W. T. Yang, J. Y. Li, Q. H. Pan, Z. Jin, J. H. Yu, R. R. Xu, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4900–4905.
- [192] S. Natarajan, S. Neeraj, A. Choudhury, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1426–1433.
- [193] M. Cavellec, J. M. Greeneche, D. Riou, G. Ferey, *Microporous Mater.* **1997**, *8*, 103–112.
- [194] A. Thirumurugan, S. Natarajan, *Dalton Trans.* **2003**, 3387–3391.
- [195] J. A. Rodgers, W. T. A. Harrison, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2853–2856.
- [196] K. H. Lii, Y. F. Huang, *Chem. Commun.* **1997**, 839–840.

- [197] G. Y. Yang, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8389–8390.
- [198] A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1999**, 1305–1306.
- [199] M. A. Camblor, A. Corma, P. Lightfoot, L. A. Villaescusa, P. A. Wright, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2774–2776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2659–2661.
- [200] a) P. A. Barrett, M. A. Camblor, A. Corma, R. H. Jones, L. A. Villaescusa, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1713–1715; b) P. A. Barrett, M. A. Camblor, A. Corma, R. H. Jones, L. A. Villaescusa, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4147–4155.
- [201] L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Camblor, *Chem. Commun.* **1998**, 2329–2330.
- [202] P. A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D. H. Olson, E. Jordan, H. Koller, M. A. Camblor, *Chem. Commun.* **2003**, 2114–2115.
- [203] A. Cantin, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11560–11561.