

Defektmodelle in siliciumreichen Zeolithen: Cluster von Wasserstoffbrücken und ihre Wechselwirkungen mit organischen Strukturdirigenten aus ^1H -Doppel- und Tripelquanten-NMR

Gunther Brunklaus, Hubert Koller* und Stacey I. Zones

Professor Günter Engelhardt zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Interne SiOH - und SiO^- -Defektgruppen werden in Si-reichen Zeolithen während der Synthese unter dem Einfluss organischer Kationen („structure-directing agent“, SDA) als negative Ladungszentren gebildet. Diese Arbeit untersucht die Defektcluster und ihre Lokalisierung in den Porenwänden von vier Zeolithen. ZSM-12, ZSM-5 und SSZ-74 zeigen drei SiOH -Gruppen in einem Defektcluster, in dem sie Wasserstoffbrücken zu einer SiO^- -Gruppe bilden, wohingegen SSZ-24 nur zwei solche Wasserstoffbrücken aufweist. Die Defekte wechselwirken mit quartären Ammoniumkationen vorzugsweise in der Nähe des Ladungszentrums des SDA, wenn keine sterische Behinderung vorliegt. Die Gerüste von ZSM-12, ZSM-5 und SSZ-24 enthalten verbundene Sechsringe an den Stellen, wo das organische Kation mit den Defekten wechselwirkt. Es wird vorgeschlagen, dass diese Sechsringmuster in den Materialien Si-O-Si-Brückendefekte bilden. SSZ-74 ist ein Sonderfall, da dieser Zeolith keine ausgedehnten Sechsringmuster enthält.

Die Bedeutung von Zeolithen ist einzigartig im Bereich von katalytischen Materialien in den letzten 50 Jahren.^[1] Defekte leisten hierbei einen großen Beitrag zu den hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften und Stabilitäten von Si-reichen Zeolithen.^[2] Rein silicatische, defektfreie Zeolithe (Zeosile) sind hydrophob, und Silanoldefekte erhöhen die hydrophilen Eigenschaften enorm.^[3] Hydrophobe Zeolithe werden zum Beispiel zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen während ihrer Emission in der Kaltstartphase von Automobilen verwendet.^[4] Defektsilanolgruppen werden auch für den nachträglichen Einbau von Al genutzt, um starke Säurezentren zu bilden,^[5] oder der Einbau von Ti-Zentren führt zu Oxidationskatalysatoren.^[6] Defekte haben einen starken Einfluss auf die katalytische Leistungsfähigkeit von Zeolithen durch lokale Wechselwirkungen mit den Porenwänden.^[3,7] Dies wurde zum Beispiel kürzlich bei der Isomerisierung von Zu-

ckern an Lewis-Zentren (Ti oder Sn) für Zeolith Beta gezeigt.^[7b] Gerüstdefekte werden in Si-reichen Zeolithen benötigt, wenn SiO^- -Gruppen für die Ladungskompensation organischer SDAs vorhanden sein müssen.^[8] Diese Defekte bilden $\text{SiOH}\cdots\text{OSi}$ -Wasserstoffbrücken mit einer charakteristischen ^1H -NMR-chemischen Verschiebung bei 10 ppm.^[8,9]

Basierend auf zunehmend mehr Untersuchungen zu diesen Defekten und ihren chemischen Eigenschaften wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Modelle für die Gerüstdefekte diskutiert.^[9,10] Ein geeignetes Defektmodell ist eine Leerstelle („T vacancy“) mit einer SiO^- - und drei SiOH -Gruppen in einem so genannten Silanolnest. Die chemische Verschiebung von 10 ppm entspricht einem O···O-Abstand der Wasserstoffbrücken von 2.70 Å, der für Abstände zwischen Sauerstoffatomen in einem Tetraederzentrum von Silicaten typisch ist. Ein alternatives Defektmodell geht von zwei hydrolysierten Si-O-Si-Brücken aus (Brückendefekte ohne Leerstellen), wobei zwei Silanolgruppen zu einer SiO^- -Gruppe eine Wasserstoffbrücke bilden.^[8] Eine dritte Silanolgruppe bildet eine schwächere Wasserstoffbrücke ($\delta_{1\text{H}} = 6.5$ ppm) zu einem Si-O-Si-Brückensauerstoffatom (Abbildung S1a).

Shantz et al.^[9a] konnten zeigen, dass die Linie bei 10 ppm für ZSM-12 durch einen Defekt mit drei Silanolgruppen in Wasserstoffbrücken zu einer SiO^- -Gruppe hervorgerufen wird (Abbildung S1b). In Zeolith SSZ-74 wurden durch Pulverröntgenbeugung geordnete Leerstellendefekte nachgewiesen,^[11] die jedoch als ein Cluster von zwei SiOH - und zwei SiO^- -Gruppen beschrieben wurden. Die beiden Ladungen wurden durch zwei SDA-Kationen begründet, die sich in benachbarten Kanälen befinden. Allerdings enthält dieses Defektmodell zwei gleiche Ladungen in geringem Abstand zueinander (Abbildung S1c), und man erwartet daher eine destabilisierende Coulomb-Abstoßung. In der Tat fanden Bushuev und Sastre^[12] anhand von Kraftfeldsimulationen, dass dieses Leerstellenmodell nicht stabil war. Sie haben in ihren Rechnungen daher zusätzlich Wassermoleküle an die Defekte adsorbiert, welche die Struktur stabilisieren konnten. Es stellt sich nun die Frage, ob solche Wassermoleküle experimentell nachweisbar sind oder ein anderes Defektmodell existiert.

Die Defekte konnten zu einem frühen Zeitpunkt in der Hydrothermalsynthese nachgewiesen werden.^[8] Daher wird angenommen, dass sie beim Mechanismus der Strukturbildung von Zeolithen auf molekularer Ebene eine Rolle spielen, wenn der Strukturdirigent („structure-directing agent“),

[*] Dr. G. Brunklaus, Dr. H. Koller

Institut für Physikalische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 28/30, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: hubert.koller@uni-muenster.de

Dr. S. I. Zones
Chevron Energy Technology Company
Richmond, CA 94802 (USA)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201607428> zu finden.

SDA) mit der anorganischen Oberfläche während der Keimbildung und im Kristallwachstum eine Wechselwirkung eingeht. Durch Entfernen des organischen SDA aus dem kristallinen Produkt fällt die Notwendigkeit der Ladungskompensation weg, und die Zahl von Defekten nimmt stark ab. Allerdings ist dieser Abbau der Defekte nicht vollständig, und es bleiben hydrophile Defektstellen zurück. Einige Materialien enthalten Silanolgruppen, die stabil sind, während andere SiOH-Gruppen beim Kalzinieren kondensieren.^[13] Interessanterweise zeigt der kalzinierte Zeolith SSZ-74 keinerlei Abnahme von Q³-Defekten nach dem Kalzinieren,^[11] was unter allen bisher untersuchten Systemen einzigartig ist. Generell stabilisiert das Entfernen von Defekten eine Struktur, sodass ein tieferes Verständnis von Natur und Eigenschaften von Defekten zur Kontrolle der Robustheit von Zeolithkatalysatoren von hoher Relevanz ist.^[14]

Hier wurden vier Si-reiche Zeolithe mit organischen Strukturdirektanten untersucht: ZSM-12 mit Benzyltrimethylammonium-Kationen, ZSM-5 mit einer konventionellen Synthese in Gegenwart von Tetrapropylammonium-Kationen anstatt den kürzlich vorgestellten Untersuchungen an Nanokristallen durch Dib et al.,^[15] SSZ-24 mit Trimethyl(adaman-tyl)ammonium-Kationen und SSZ-74 mit 1,6-Bis(*N*-methylpyrrolidinium)hexan. Robuste Doppel- und TripelquantennMR-Techniken wurden mit Varianten der „Back-to-back“-(BaBa)-Pulssequenz verwendet.^[16]

Alle Materialien zeigen die typische ¹H-NMR-Linie bei 10 ppm (Abbildung S2) für SiOH...OSi-Wasserstoffbrücken (O...O-Abstand von 2.7 Å). ZSM-5, SSZ-24 und SSZ-74 weisen eine zweite Linie bei 12 ppm auf, die bereits früher beobachtet und kleineren O...O-Abständen von 2.62 Å in anderen kristallographischen Positionen zugeordnet worden war.^[8,9b]

Die Doppelquanten- (DQ) und Tripelquantenkohärenzen (TQ) dieser Materialien werden durch Anregung von zwei oder drei Protonen hervorgerufen, die miteinander in dipolarem Kontakt stehen. Die Beobachtung von Multiquantenumübergängen ist eigentlich quantenmechanisch verboten, aber sie können in einem 2D-Experiment sichtbar gemacht werden, wobei die chemische Verschiebung des Einquantenumübergangs (SQ, für „single quantum“) in einer und die DQ- oder TQ-chemische Verschiebung in der anderen Dimension aufgetragen ist. Um ein DQ-Signal zu erhalten, muss mindestens ein Paar von Protonen vorhanden sein, und für eine TQ-Kohärenz sind drei Protonen in einem Cluster erforderlich. Die chemischen Verschiebungen der DQ- oder TQ-Dimension setzen sich aus den chemischen Verschiebungen der Protonen zusammen, die zu diesen Kohärenzen beitragen. Schwache Signalintensitäten weisen auf große Abstände oder auf molekulare Bewegung hin.^[17]

Abbildung 1 zeigt die Daten für ZSM-12 und ZSM-5. Die wasserstoffbrückengebundenen Protonen bei 10.3 ppm zeigen ein DQ-Signal (bei 2×10.3 ppm = 20.6 ppm; Abbildung 1a) und ein TQ-Signal (bei 3×10.3 ppm = 30.9 ppm; Abbildung 1b), was ein klarer Beweis für die Existenz von drei solchen SiOH...OSi-Wasserstoffbrücken in lokaler Nachbarschaft ist. Die Beobachtung einer TQ-chemischen Verschiebung bei 30 ppm kann nur durch drei Protonen mit chemischen Verschiebungen bei 10 ppm erklärt werden, da

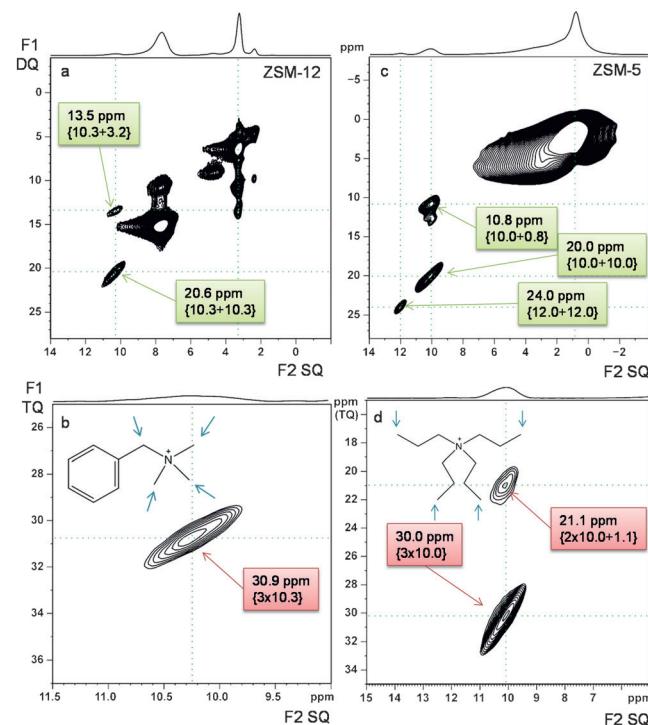


Abbildung 1. a) ¹H-DQ- und b) ¹H-TQ-Analyse von ZSM-12; c) ¹H-DQ- und d) ¹H-TQ-Analyse von ZSM-5. SDA-Strukturen zeigen die Gruppen (Pfeile), die mit den Defektprotonen wechselwirken.

alle anderen Protonen kleinere chemische Verschiebungen aufweisen. Diese Ergebnisse an ZSM-12 sind in vollständiger Übereinstimmung mit einem früheren Bericht.^[9a] Allerdings war das SDA in der früheren Arbeit deuteriert, was hier nicht der Fall ist. Dies belegt, dass Deuterierung des SDA die Clustergröße der Wasserstoffbrücken nicht beeinflusst. Die Wechselwirkung zwischen dem SDA und den Defekten ist durch ein DQ-Signal bei 13.5 ppm belegt, was durch die Methyl- (und möglicherweise Methylen-)Protonen (3.2 ppm) und die Silanolgruppen (10.3 ppm) erzeugt wird.

Wir finden ein eindeutiges TQ-Signal für ZSM-5 (Abbildung 1d), das die Nachbarschaft von drei SiOH-Gruppen nachweist (Abbildung S1b). Dieser Befund weicht von einer früheren Studie an ZSM-5-Nanokristallen ab, die eindeutig nur ein Cluster von zwei Silanolgruppen finden konnte.^[15] Unsere Beobachtung stimmt mit der Arbeit von Parker und Millini überein,^[9b,18] die durch quantitative Analyse von NMR-Intensitäten ein Verhältnis von 3:1 bezüglich der Zahl der Silanolgruppen und der Ladung im organischen SDA nachweisen konnte. Aus diesen unterschiedlichen Befunden an ZSM-5 wird gefolgert, dass beide Clustergrößen möglich sind (Abbildung S1a,b). Wir glauben, dass die Synthesebedingungen einen Einfluss auf die Bildung der Clusterstruktur von wasserstoffbrückengebundenen Silanolgruppen haben. Die Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen der Propylkette und den Defektsilanolgruppen kann durch die DQ-Kohärenz bei 10.8 ppm beobachtet werden (Abbildung 1c), was mit der Arbeit von Dib et al. übereinstimmt.^[15]

SSZ-24 enthält lineare 12-Ring-Kanäle. Über die enthaltene Stabilisierung der Struktur durch das starr eingebaute

SDA in Nachbarschaft zu den Defekten wurde kürzlich berichtet.^[19] Eine DQ-Kohärenz bei 13.6 ppm belegt die Wechselwirkung zwischen den Defekten (10.4 ppm) und den Methylgruppen (3.2 ppm) des SDA (Abbildung 2a). Nur zwei dieser Defektsilanolgruppen befinden sich in Nachbarschaft

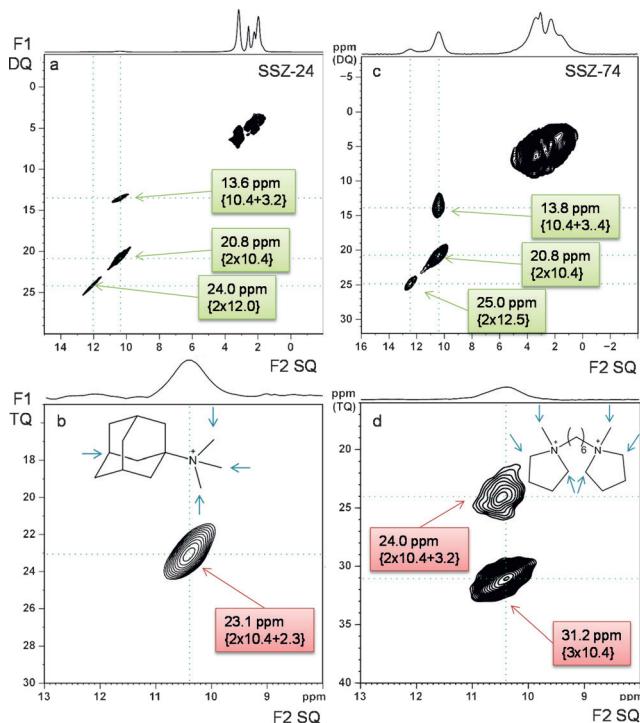


Abbildung 2. a) ^1H -DQ- und b) ^1H -TQ-Analyse von SSZ-24; c) ^1H -DQ- und d) ^1H -TQ-Analyse von SSZ-74. SDA-Strukturen zeigen die Gruppen (Pfeile), die mit den Defektprotonen wechselwirken.

zueinander, was durch die DQ-Kohärenzen bei 20.8 und 24.0 ppm nachgewiesen wird. Das TQ-Signal bei 23.1 ppm wird durch die Wechselwirkung zwischen zwei Silanolgruppen und dem C-H-Proton der Adamantylgruppe erzeugt (Abbildung 2b).

Zum Abschluss zeigt SSZ-74 wieder ein Cluster von drei Silanolgruppen bei 10.4 ppm (TQ-Signal bei 31.2 ppm, Abbildung 2d). Die Defekte bei 12.5 ppm zeigen kein TQ-Signal, was möglicherweise an ihrer geringen Anzahl liegt, aber eine DQ-Kohärenz wird bei 24.9 ppm beobachtet (Abbildung 2c). Die Wechselwirkung zwischen dem SDA (3.2–3.4 ppm) und den Defekten bei 10.4 ppm wird durch ein DQ-Signal bei 13.8 ppm und eine TQ-Kohärenz bei 24.0 ppm dokumentiert. Das überraschendste Ergebnis ist die Beobachtung eines Clusters aus drei Silanolgruppen für SSZ-74 (Modell in Abbildung S1b). Dieser Befund deckt sich nicht mit dem früher vorgeschlagenen Ladungsmodell, welches aus einem Cluster mit zwei SiO^- - und zwei SiOH -Gruppen besteht, um zwei SDA-Ladungen zu neutralisieren (Abbildung S1c).^[11] Das TQ-Signal bei 31.2 ppm (Abbildung 2d) zeigt eindeutig, dass nur eine Ladung in der Defektfehlstelle existieren kann, die aus einer SiO^- - und drei SiOH -Gruppen besteht. Allerdings fehlt dann eine negative Ladung, um die beiden SDA-Ladungen zu kompensieren. Diese könnte durch

ungeordnete Fehlstelleneffekte bereitgestellt werden, oder F^- -Ionen, die in der Synthese eingesetzt wurden, tragen zur Ladungskompensation bei.

Chemische Analysen ($\text{F}: 0.589\%$, $\text{N}: 1.52\%$, $\text{Si}: 38.2\%$) zeigen einen substantiellen Gehalt an F^- in den Kristallen. Die Elementarzelle enthält 92 Si-Atome,^[11] und demnach tragen 2.1 F^- -Ionen zur Kompensation von 7.3 positiven Ladungen in den quartären Ammoniumkationen bei. Außerdem existieren vier Fehlstellen mit jeweils einer negativen Ladung ($1\text{SiO}^- + 3\text{SiOH}$, anstatt $2\text{SiO}^- + 2\text{SiOH}$). Dies ergibt in der Bilanz 6.1 negative Ladungen, die fast den geforderten Ladungsausgleich gewährleisten. Die noch fehlende negative Ladung könnte durch fehlgeordnete Defekte erzeugt werden.

Das ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum von SSZ-74 zeigt eine Reihe von Linien (Abbildung S3). Die beiden Linien bei -67.6 und -77.1 ppm (einschließlich einer Schulter bei -82.5 ppm) liegen in einem Bereich, der typischerweise für F^- -Ionen in fünfach koordinierten Si-Zentren in Si-reichen Zeolithen gefunden wird.^[10b, 20] Diese Linien sind relativ breit (800–900 Hz, FWHH), was darauf hindeutet, dass diese Fluoridionen nicht in wohldefinierten Positionen eingebaut sind. Sie sind eher über mehrere ähnliche Plätze verteilt. Die chemische Verschiebung von ^{19}F bei -67.6 ppm ist vergleichbar mit der in Zeolithen (ZSM-5, ITQ-13), die Fluoridionen in $4^15^26^2$ -Käfigen (t-mel) enthalten, und dieser Käfig existiert auch in SSZ-74 (Abbildung 3a).^[10b] In ZSM-5 tauschen die Fluoridionen in diesem Käfig zwischen zwei Si-Atomen aus.^[21] Chemische Verschiebungen bei -77.1 ppm

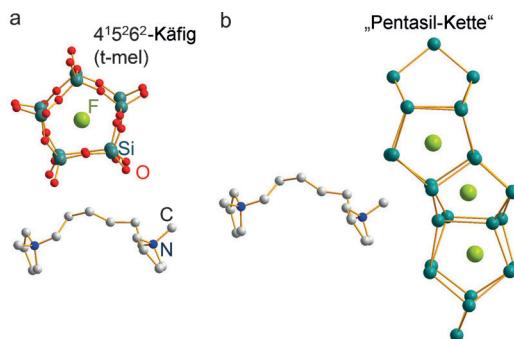


Abbildung 3. Strukturmotive, in denen Fluoridionen in SSZ-74 erwartet werden: a) t-mel-Käfig und relative Position des SDA; b) Pentasil-Kette (Sauerstoffatome sind weggelassen) und relative Position des SDA.

wurden auch in anderen Zeolithen gefunden, aber sie haben keine Käfige gemeinsam mit SSZ-74. Eine mögliche Lokalisierung wäre innerhalb der Kette von Pentasil-Einheiten zu vermuten (Abbildung 3b), die in der Nähe der Ladung im SDA liegen. Die ^{19}F -chemische Verschiebung korreliert mit der Käfiggröße, in der F^- lokalisiert ist.^[22] Es gibt drei mögliche Positionen für Fluoridionen in Hohlräumen von ähnlicher Größe (Abbildung 3b) und diese sind etwas größer als der t-mel-Käfig (Abbildung 3a). Wir erwarten, dass von den möglichen Hohlräumen aus Ladungsgründen nur einer statistisch besetzt ist, was zu Fehlordnung führt. Auch wenn die Fluoridionen in Abbildung 3 im Zentrum des Käfigs dargestellt sind, erwarten wir eine Bindung in $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Zentren an

der Käfigwand.^[20,23] Ein möglicherweise stattfindender Austausch zwischen verschiedenen Plätzen und die Existenz mehrerer optionaler Hohlräume wird die Lokalisierung der Fluoridionen durch eine Rietveld-Verfeinerung schwierig machen. Solche Probleme in der Lokalisierung von F⁻ in mehreren Positionen mit dynamischem Austausch und/oder Besetzungsfehlordnung wurden auch im Zeolith MTT (ZSM-23) beschrieben, wovon Einkristallbeugungsdaten vorlagen.^[24]

Die DQ- und TQ-Kohärenzen liefern Informationen zur Wechselwirkung zwischen den organischen Strukturdirigenten und den Defektsilanolgruppen. Die SDA-Protonen, für die eine solche Wechselwirkung in ZSM-12 und SSZ-74 gefunden wurde, liegen in Nachbarschaft zum quartären Stickstoffzentrum, wohingegen ZSM-5 eine Wechselwirkung zwischen den Defekten und den Methylgruppen am Ende der Propylkette zeigen, also der am weitesten vom Ladungszentrum entfernten Gruppe. Zeolith SSZ-24 weist zwei solche Wechselwirkungen auf: die Methylgruppe am quartären Stickstoffzentrum und die C-H-Gruppe an der Adamantyl-Einheit wechselwirken mit den Defektstellen. Die zuletzt genannte Wechselwirkung weist auf eine Kopf-Schwanz-Stapelung des SDA im eindimensionalen Kanal der AFI-Topologie hin.

Das Ladungszentrum in TPA⁺ ist sterisch abgeschirmt und daher wechselwirken die Methylgruppen mit dem negativen Ladungszentrum im Zeolithgerüst. Die Nachbarschaft zwischen Defektsilanolgruppen und den Ladungszentren in den organischen Kationen in den anderen Zeolithen ist in voller Übereinstimmung mit der Arbeit von Shantz und Lobo,^[25] die diese Wechselwirkung mittels zweidimensionaler ²H-¹H-NMR-Spektroskopie studierten. Wir schließen daraus, dass die Gerüstdefekte vorzugsweise mit dem Ladungszentrum im Strukturdirigenten wechselwirken, vorausgesetzt dies ist sterisch möglich. Eine analoge Wechselwirkung zwischen dem kationischen Strukturdirigenten und anderen Ladungszentren wie BO_{4/2}⁻ und AlO_{4/2}⁻ wurde ebenfalls am quartären Stickstoffzentrum beobachtet.^[10b,26]

Abbildung 4 zeigt Strukturmodelle (ohne Defekte) des linearen Kanals von ZSM-5,^[27] die eine Anordnung von vier Sechsringen verdeutlichen. Interessanterweise sind die Methylgruppen des TPA⁺-Kations in direkter Nachbarschaft zu diesen Sechsringen. Das ist deshalb bemerkenswert, da ZSM-5 der Prototyp eines mit Fünfringen angereicherten Zeolithen ist. Der Umstand, dass die Sechsringe in dieser Struktur an der Stelle konzentriert sind, wo die Defekte gefunden werden, ist ein klarer Hinweis, dass Sechsringe von den Defekten bevorzugt werden. Es gäbe jedoch keinen Grund, weshalb Leerstellen vorzugsweise in Sechsringen konzentriert sein sollten. Daraus begründet sich die Existenz von Brückendefekten, die aus sterischen Gründen in Vier- oder Fünfringen nicht möglich sind.^[8,9] Sechsringe sind allgemein in den Kanalwänden von ZSM-12 und SSZ-24 (Abbildung S4). Alle diese Zeolithe (ZSM-5, ZSM-12 und SSZ-24) zeigen eine deutliche Abnahme der Intensität der Q³-Gruppen in ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren nach dem Kalzinieren (Entfernen des SDA).^[8] Dies wurde durch die Kondensation von Brückendefekten erklärt, wenn die Ladung der SiO⁻-Gruppen durch den Abbau des SDA protoniert werden. SSZ-

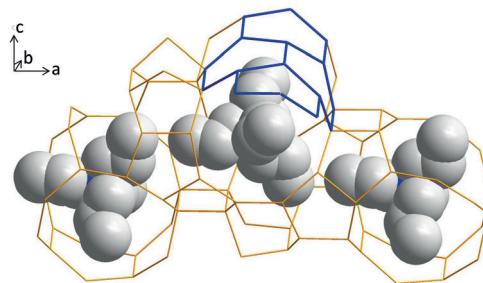


Abbildung 4. Drahtmodell des linearen Kanals in ZSM-5 in unterschiedlichen Orientierungen; unten ist das TPA⁺-Kation gezeigt.

74 ist jedoch einzigartig, da dieser Zeolith keine solchen kondensierten Sechsringe enthält. Sechsringe und Vierringe sind in dieser Struktur selten, was diesen Zeolith außergewöhnlich macht. Wir folgern daraus, dass die in kondensierten Sechsringen vorgeschlagenen Brückendefekte^[8,9] in ZSM-5, ZSM-12 und SSZ-24 existieren, aber sie können sich in SSZ-74 nicht bilden. Das ist offensichtlich die Ursache, weshalb SSZ-74 stattdessen Leerstellendefekte enthält.

Die Ergebnisse dieser Studie sind für das Verständnis des Mechanismus der Strukturbildung von Zeolithen von Bedeutung, vor allem in Bezug auf die lokale Wechselwirkung zwischen SDA und Zeolithgerüst bei Keimbildung und Kristallwachstum. Sechsringe werden in geeigneten Positionen in der Nähe des SDA bevorzugt, damit sich Brückendefekte bilden können. Computersimulationen sollten in zukünftigen Untersuchungen zur Strukturbildung von Zeolithen ein entsprechend geeignetes Ladungsmodell basierend auf den hier vorgestellten Ergebnissen verwenden. Die Koexistenz von Sechsringen in (defektfreien) Zeolith-Topologien und typischen Defekten in der Nähe des SDA für drei der hier untersuchten Zeolithe ist ein deutlicher Hinweis, dass Brückendefekte vorliegen. Leerstellen sollten nicht auf Sechsringe beschränkt sein, und diese wurden auch in SSZ-74 nicht in einem entsprechenden Sechsringmuster gefunden. Um einen Katalysator mit hoher Defektkonzentration zu vermeiden, sind Brückendefekte gegenüber Leerstellen bevorzugt, da erstere beim Kalzinieren zu einem großen Teil entfernt werden können. Diese Ergebnisse bilden ein neues Kriterium, um in der Syntheseplanung gezielt nach Zeolithen unter den vielen Millionen theoretisch vorhergesagten Strukturen^[28] zu filtern. Die Reaktivitäten und Eigenschaften von Zeolithdefekten sind von überragender Bedeutung für die Eigenschaften dieser wichtigen Materialklasse in Katalyse und Adsorption. Daher trägt diese Arbeit auch zum Verständnis der Rolle von Defekten in Anwendungen von Zeolithen bei.

Danksagung

S.I.Z. dankt dem Management der Katalyseabteilung der Energy and Technology Company Chevron für die Unterstützung der Materialforschung.

Stichwörter: Defekte · Festkörper-NMR-Spektroskopie · Strukturbildung · Wirt-Gast-Wechselwirkung · Zeolith

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14459–14463
Angew. Chem. **2016**, *128*, 14675–14679

- [1] J. Čejka, A. Corma, S. I. Zones, *Zeolites and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [2] a) J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *22*, 1–8; b) R. Gläser, J. Weitkamp in *Handbook of Porous Solids, Vol. 1* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; c) D. Fodor, A. B. Redondo, F. Krumeich, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5447–5453; d) E. E. Mallon, M. Y. Jeon, M. Navarro, A. Bhan, M. Tsapatsis, *Langmuir* **2013**, *29*, 6546–6555.
- [3] C. B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.* **1994**, *149*, 195–205.
- [4] a) Y. P. Li, Y. Y. Wang, X. H. Liu, X. F. Li, R. L. Pan, P. D. Han, T. Dou, *J. Porous Mater.* **2015**, *22*, 807–815; b) T. Mathew, S. P. Elangovan, T. Yokoi, T. Tatsumi, M. Ogura, Y. Kubota, A. Shimojima, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 126–135; c) G. Cavataio, J. A. Lupescu, M. Sharma, US Pat. 20150209769 A1, **2015**.
- [5] a) S. I. Zones, A. Benin, S. J. Hwang, D. Xie, S. Elomari, M. F. Hsieh, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1462–1471; b) X. Y. Ouyang, S. J. Hwang, R. C. Runnebaum, D. Xie, Y. J. Wanglee, T. Rea, S. I. Zones, A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1449–1461.
- [6] X. Y. Ouyang, Y. J. Wanglee, S. J. Hwang, D. Xie, T. Rea, S. I. Zones, A. Katz, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10417–10429.
- [7] a) A. Bhan, A. D. Allian, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4919–4924; b) R. Bermejo-Deval, R. S. Assary, E. Nikolla, M. Moliner, Y. Roman-Leshkov, S. J. Hwang, A. Palsdottir, D. Silverman, R. F. Lobo, L. A. Curtiss, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 9727–9732.
- [8] H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12588–12596.
- [9] a) D. F. Shantz, J. Schmedt auf der Günne, H. Koller, R. F. Lobo, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6659–6663; b) W. O. Parker, R. Millini, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1450–1451.
- [10] a) X. L. Liu, U. Ravon, A. Tuel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5900–5903; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6022–6025; b) H. Koller, M. Weiβ in *Topics in Current Chemistry, Vol. 306* (Hrsg.: J. C. C. Chan), Springer, Berlin, **2012**, S. 189–227; c) B. Marler, H. Gies, *Z. Krist. - Cryst. Mater.* **2015**, *230*, 243–262; d) T. Ikeda, S. Inagaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19641–19648.
- [11] C. Baerlocher, D. Xie, L. B. McCusker, S. J. Hwang, I. Y. Chan, K. Ong, A. W. Burton, S. I. Zones, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 631–635.
- [12] Y. G. Bushuev, G. Sastre, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10877–10886.
- [13] a) Y. Koyama, T. Ikeda, T. Tatsumi, Y. Kubota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1042–1046; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1058–1062; b) N. D. Hould, S. Senapati, H. Koller, R. F. Lobo, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 1332–1343.
- [14] A. Vjunov, J. L. Fulton, D. M. Camaiori, J. Z. Hu, S. D. Burton, L. Arslan, J. A. Lercher, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3533–3545.
- [15] E. Dib, J. Grand, S. Mintova, C. Fernandez, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7577–7579.
- [16] a) M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1996**, *122*, 214–221; b) I. Schnell, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **2001**, *151*, 153–227.
- [17] J. P. Bradley, C. Tripion, C. Filip, S. P. Brown, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6941–6952.
- [18] R. Millini, G. Perego, D. Berti, W. O. Parker, A. Carati, G. Bellussi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35–6*, 387–403.
- [19] D. Wu, S. J. Hwang, S. I. Zones, A. Navrotsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 1720–1725.
- [20] H. Koller, A. Wölker, L. A. Villaescusa, M. J. Diaz-Cabanias, S. Valencia, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3368–3376.
- [21] C. A. Fyfe, D. H. Brouwer, A. R. Lewis, J. M. Chezeau, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6882–6891.
- [22] M. A. Cambor, P. A. Barrett, M. J. Diaz-Cabanias, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Perez, H. Koller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 11–22.
- [23] H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2823–2825; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2939–2940.
- [24] a) S. I. Zones, R. J. Darton, R. Morris, S. J. Hwang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 652–661; b) R. M. Shayib, N. C. George, R. Seshadri, A. W. Burton, S. I. Zones, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18728–18741.
- [25] a) D. F. Shantz, R. F. Lobo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2482–2483; b) D. F. Shantz, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4015–4024.
- [26] a) C. Fild, H. Eckert, H. Koller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12590–12591; b) D. F. Shantz, C. Fild, H. Koller, R. F. Lobo, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10858–10865.
- [27] H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J. C. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1987**, *43*, 127–132.
- [28] R. Pophale, P. A. Cheeseman, M. W. Deem, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12407–12412.

Eingegangen am 1. August 2016
 Online veröffentlicht am 14. Oktober 2016