

Stichwörter: Enzymkatalyse • Glycolipide • Proteine • Sulfatasen

- [1] B. Schmidt, T. Selmer, A. Ingendoh, K. von Figura, *Cell* **1995**, 82, 271–278.
- [2] E. F. Neufeld, J. Muenzer in *The Metabolic Bases of Inherited Disease* (Hrsg.: C. Scriver, A. L. Beaudet, W. S. Sly, D. Valle), McGraw-Hill, New York, **1995**, S. 2465–2494.
- [3] A. Ballabio, L. J. Shapiro in Lit. [2], S. 2999–3022.
- [4] E. H. Kolodny, A. L. Fluharty in Lit. [2], S. 2693–2741.
- [5] J. H. Austin, A. S. Balasubramanian, T. N. Paattabiraman, S. Saraswathi, D. K. Basu, B. K. Bachhawat, *J. Neurochem.* **1963**, 10, 805–816.
- [6] E. Mehl, H. Jatzkewitz, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1964**, 339, 260–276.
- [7] K. Fedde, A. L. Horwitz, *Am. J. Hum. Genet.* **1984**, 36, 623–633.
- [8] A. Ballabio, G. Parenti, E. Napolitano, P. Di Natale, G. Andria, *Hum. Genet.* **1985**, 70, 315–317.
- [9] W. Rommerskirch, K. von Figura, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 2561–2565.
- [10] T. Selmer, A. Hallmann, B. Schmidt, M. Sumper, K. von Figura, *Eur. J. Biochem.* **1996**, 238, 341–345.
- [11] T. Dierks, B. Schmidt, K. von Figura, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 11963–11968.
- [12] G. Lukatela, N. Krauss, K. Theis, T. Selmer, V. Gieselmann, K. von Figura, W. Saenger, *Biochemistry* **1998**, 37, 3654–3664.
- [13] C. S. Bond, P. R. Clements, S. J. Ashby, C. A. Collyer, S. J. Harrop, J. J. Hopwood, J. M. Guss, *Structure* **1997**, 5, 277–289.
- [14] M. Recksiek, T. Selmer, T. Dierks, B. Schmidt, K. von Figura, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 6096–6103.
- [15] C. I. Prosser, A. B. Roy, *Biochim. Biophys. Acta* **1980**, 613, 130–139.
- [16] A. Waheed, R. L. Van Etten, *Arch. Biochem. Biophys.* **1980**, 203, 11–24.
- [17] A. B. Roy, T. J. Mantle, *Biochem. J.* **1989**, 261, 689–697.
- [18] C. Miech, T. Dierks, T. Selmer, K. von Figura, B. Schmidt, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 4835–4837.

Eine rationale Synthese großporiger Zeolith-artiger Materialien?

Duncan E. Akporiaye

Bis vor zehn Jahren suchten die Zeolithforscher hauptsächlich nach Materialien, deren Strukturen große sowie extrem große Poren enthalten, die von zwölf oder mehr T-Atomen begrenzt werden und Durchmesser von 0.75 nm oder mehr aufweisen (T-Atome sind die tetraedrisch koordinierten Kationen des Gerüsts). Diese Suche wurde angeregt durch den Wunsch, ein Ersatzmaterial für den allgegenwärtigen, Zwölferring-Poren aufweisenden Faujasit zu finden und zu neuartigen Anwendungen in der Katalyse, bei der Adsorption und beim Ionenaustausch zu gelangen. Die Strukturbestimmungen von VPI-5 (Achtzehnnerring-Kanäle) und $\text{AlPO}_4\text{-8}^{[1]}$ (Vierzehnnerring-Kanäle) deuteten die Entdeckungen der Alumophosphate mit extrem großen Poren, die in Tabelle 1

Tabelle 1. Porengrößen einiger Zeolith-artiger Materialien mit extrem großen Poren.

Porengröße (Zahl der T-Atome)	Alumophosphat	Alumosilicat
20	Cloverit ^[1]	–
20	JDF-20 ^[13]	–
18	VPI-5 ^[1]	–
16	ULM-16 ^[14]	–
14	$\text{AlPO}_4\text{-8}^{[1]}$	UTD-1 ^[5]
14	–	CIT-5 ^[6]

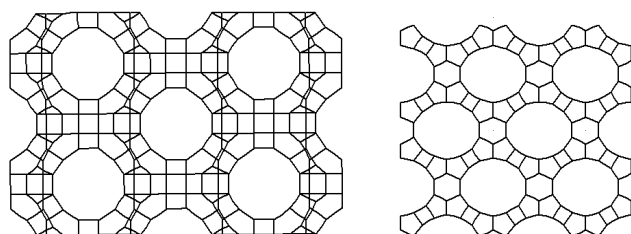
aufgeführt sind, bereits an. Die anschließende Entdeckung einer neuen Gruppe von Materialien mit geordneten Mesoporen, die unter Verwendung von auf oberflächenaktiven Stoffen basierenden strukturdirigierenden Reagentien herge-

stellt wurden,^[2] hat diese Suche nach großporigen Materialien möglicherweise etwas abgewertet, da nun Porengrößen zwischen ungefähr 1.8 und mehr als 20 nm zugänglich wurden. Leider können diese geordneten mesoporösen Materialien nur bei wenigen katalytischen Verfahren eingesetzt werden, da die Säurestärken dieser Alumosilicate zu gering sind.

Die Entwicklung rationaler Synthesestrategien – dies ist der Trend in neueren Arbeiten – könnte eine Schlüsselmethode für die Entdeckung neuer großporiger Zeolith-artiger Strukturen werden. Dies wird durch die umfangreichen Untersuchungen von Zones et al.^[3] zur Synthese von Zeolithen mit hohem Siliciumgehalt gut dokumentiert, die auf dem Verständnis der Rolle des organischen, strukturdirigierenden Reagens (Gast) beim Gelverfahren und der Struktur des kristallinen Endprodukts (Wirt) im Sinne einer Wirt-Gast-Beziehung basieren. So verwendete man bei der Jagd nach Materialien mit hohem Siliciumgehalt und mehrdimensionalen Kanalsystemen große, sperrige, polycyclische organische Amine, damit die innere hydrophobe Silicatoberfläche der Silicatespezies maximal stabilisiert wird. Großporige Materialien wie SSZ-31^[4] (Zwölferring-Kanäle) sind die Früchte dieser Arbeiten; allerdings wies die vor kurzem durchgeführte Strukturbestimmung auch auf die wahrscheinlichen Grenzen dieses Ansatzes hin. Bei der Wahl großer und sperriger organischer Amine geht der Trend zu niedrigen Ladungsdichten am organischen Molekül und am Gerüst (hohes Si/Al-Verhältnis). Bei dieser Strategie wird das organische Molekül offensichtlich hauptsächlich als inerter Raumfüller verwendet, und der Synthetiker ist herausgefordert, den Einfluß zu maximieren, den die Form des strukturdirigierenden Reagens auf die Zeolithstruktur hat. Die Folge davon ist die Tendenz zur Bildung von Systemen mit eindimensionalen Kanälen, die gemeinsam mit Mischungen stark verwachsener, strukturell sehr ähnlicher Polymorphe entste-

[*] Dr. D. E. Akporiaye
Sintef Applied Chemistry
P.O. Box 124 Blindern, N-0314 Oslo (Norwegen)
Fax: (+47) 2206-7350
E-mail: duncan.akporiaye@chem.sintef.no

hen. Diese Tendenz tritt sogar bei den neuartigen Synthesebedingungen zutage, die zur Herstellung der beiden bisher einzigen Zeolithe mit Vierzehnnerringen verwendet wurden, UTD-1^[5] (Abb. 1) und CIT-5.^[6] Bei der Synthese von UTD-1 wird ein Biscyclopentadienylcobalt-Komplex verwendet, und die Herstellung von CIT-5 hängt neben der Gegenwart des polycyclischen Amins empfindlich von der Gegenwart von Lithiumionen ab.



UCSB-8

UTD-1

Abb. 1. Schematische Darstellungen der Strukturen von UCSB-8 und UTD-1. Gezeichnet sind die Verbindungslinien zwischen T-Atomen; die Sauerstoffatome befinden sich ungefähr in der Mitte dieser Verbindungslinien.

Trotz dieser spürbaren Einschränkungen könnte das Zusammenführen der experimentell erarbeiteten Ansätze mit kürzlich entwickelten rechnergestützten Strategien zu weiteren Durchbrüchen führen. So erhält man durch die Analyse der Form des Gasts und des Wirts^[7] und nachfolgende Energieminimierungen des organischen Moleküls in vielen verschiedenen Zeolithstrukturen Einblicke in die Beziehung zwischen Form und Größe. Die konsequente Weiterentwicklung dieses Konzepts ist die revolutionäre Entwicklung des De-novo-Designs des Gastmoleküls.^[8] Durch die verwendeten Algorithmen werden die stabilisierenden Überlappungen der van-der-Waals-Oberflächen des Wirts und des Gasts durch räumlich gerichtetes „Wachstum“ des organischen Moleküls in den vom Porensystem vorgegebenen Grenzen maximiert. In einer vor kurzem erschienenen interessanten Arbeit von Stucky et al.^[9] wurden nach einer Alternativstrategie zur Herstellung von mehrdimensionalen Strukturen mit großen Poren einige Metalloalumophosphate mit neuartigen Strukturen hergestellt. Dieser Ansatz ist von den bisher bei Alumosilicatsystemen verwendeten grundsätzlich verschieden, und ersten Ergebnissen zufolge scheint sich ein gewisses Maß an rationalem Design zu bestätigen. In einem Ansatz, bei dem nicht die Verminderung der Ladungsdichte am organischen, strukturdirektierenden Reagens durch Verwenden großer und sperriger Moleküle verfolgt wird und die daraus resultierende Schwächung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast, führte man das Konzept der passenden Ladungsdichte von Wirt und Gast ein. Man griff die Untersuchungen bekannter Zeolithsysteme auf, die große mehrdimensionale Poren und niedrige Si/Al-Verhältnisse aufweisen, was zu hohen Ladungsdichten am Gerüst führt, und verwendete organische Moleküle mit den gewünschten hohen Ladungsdichten. Diamine der allgemeinen Formel $H_2N(CH_2)_nNH_2$ haben sich dabei als nützlich erwiesen, und

drei Metalloalumophosphate mit neuartigen Strukturen, UCSB-6, UCSB-8 (Abb. 1) sowie UCSB-10, konnten hergestellt werden. Dabei wurden erstmals in großem Ausmaß Cobalt, Magnesium, Mangan und Zink als Ersatz für Aluminium in die Struktur eingebaut.

Ein besonderes Merkmal, das bei der Verwendung dieser Diamine als wichtig angesehen wird, ist das hydrophobe Kohlenwasserstoffrückgrat, das die Trennung der geladenen anorganischen Porenwand vom Inhalt der Poren ermöglicht. Dies deutet auf eine Selbstorganisation bei der Kristallisation dieser Systeme hin, wobei die starken Wechselwirkungen zwischen den anorganischen Baueinheiten und den protonierten terminalen Aminogruppen an den Enden der langen Kohlenwasserstoffketten zur Bildung der großen Poren führen. Wenn die Reaktion tatsächlich nach diesem Mechanismus verläuft, wäre dies eine interessante Analogie zum Konzept der passenden Ladungsdichte, das zur Erklärung des Reaktionsmechanismus bei Synthesen von MCM- und ähnlichen Materialien verwendet wurde.^[10, 11]

Die konsequente Weiterentwicklung dieses Ansatzes bei der Herstellung der UCSB-(x)-Materialien ist die Rückübertragung auf die Alumosilicatsysteme, bei denen nur wenige Strukturen mit extrem großen Poren bekannt sind (Tabelle 1). Dies ist wichtig im Hinblick auf industrielle Anwendungen dieser bedeutenden Gruppe von sauren Katalysatoren und Sorbentien, da nur wenige der Alumophosphat-artigen mikroporösen Materialien thermisch ausreichend stabil sind, um in kommerziell wichtigen Verfahren verwendet werden zu können.^[12] Dies steht im Gegensatz zur hohen thermischen Stabilität und häufigen Verwendung von Zeolithen in der Petrochemie.

Stichwörter: Kristall-Engineering • Mikroporosität • Zeolithe

- [1] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, Boston, MA, **1996**.
- [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.
- [3] S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, T. V. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7558–7567.
- [4] R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, I. Chan, C.-Y. Chen, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3732–3744.
- [5] 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.
- [6] P. Wagner, M. Yoshikawa, M. Lovallo, K. Tsuji, M. Tsapatsis, M. E. Davis, *Chem. Commun.* **1997**, 22, 2179–2180.
- [7] R. E. Boyett, A. P. Stevens, M. G. Ford, P. A. Cox, *Zeolites* **1996**, 17, 505–512.
- [8] D. J. Willock, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, G. J. Hutchings, J. M. Thomas, *J. Mol. Catal.* **1997**, 119, 415–424.
- [9] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, 278, 2080–2085.
- [10] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, 268, 1324–1327.
- [11] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 561–564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 515–518.
- [12] B. V. Vora, T. L. Marker, P. T. Barger, H. E. Fullerton, H. R. Nilson, S. Kvisle, T. Fuglerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 107, 87–98.
- [13] R. H. Jones, J. M. Thomas, J. S. Chen, R. R. Xu, Q. S. Huo, S. G. Li, Z. Ma, *J. Solid State Chem.* **1993**, 102, 202–208.
- [14] T. Loiseau, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1073–1074.