

Rationales Design von effizienten organischen strukturdirigierenden Reagentien für die Zeolithsynthese

Manuel Moliner, Fernando Rey und Avelino Corma*

Heterogene Katalyse · Molekularsiebe · Organische strukturdirigierende Reagentien (OSDAs) · Zeolithe

Zeolithe sind kristalline mikroporöse Materialien, die über einen großen Anwendungsbereich verfügen, insbesondere in der Katalyse. Ein aktuelles Forschungsinteresse besteht darin, gezielt Zeolithe mit gewünschten physikalisch-chemischen Eigenschaften für eine bestimmte katalytische Anwendung herzustellen. Dies ermöglicht, die Effizienz des gesamten chemischen Prozesses zu steigern, und führt beispielsweise zu höheren Ausbeuten, weniger Nebenprodukten, geringerem Energieverbrauch und Kostenminimierung. Die Steuerung der Kristallisationsprozesse zur Bildung von Materialien mit gewünschter Gerüsttopologie, Kristallgröße oder chemischer Zusammensetzung wird dadurch erschwert, dass etliche Variablen sowohl die Keimbildung als auch den Kristallisationsprozess beeinflussen. Die Kombination aus vorhandenem Wissen sowie Konzeption und Innovation der Synthesestrategien hat in den letzten Jahren einzigartige Zeolithstrukturen hervorgebracht. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Gestaltung der organischen und anorganischen strukturdirigierenden Reagentien (SDA) zutreffend. In diesem Kurzaufsatz erläutern wir die Prinzipien, denen wir bei unseren Studien zur Synthese neuer Zeolithstrukturen gefolgt sind. Die Diskussion wird in den Gesamtkontext literaturbekannter Methoden eingebettet und zu den Fortschritten der letzten Jahre auf dem Gebiet der Zeolith-Forschung in Beziehung gesetzt.

1. Einleitung

Zeolithe und verwandte Zeotypen sind kristalline mikroporöse Materialien mit definierten Poren und Hohlräumen von molekularen Abmessungen. Ihre Struktur setzt sich aus TO_4 -Tetraedern (mit $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}, \text{Ti}, \text{Sn}$) zusammen, die über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind.^[1] Die Möglichkeit, Zeolithe mit unterschiedlichsten

Porensystemen, Porendurchmessern und chemischen Zusammensetzungen zu synthetisieren, ist die Grundlage für ihre Anwendung in Bereichen wie Katalyse, Gasadsorption, Gastrennung, Ionentauschern, Elektronik und Biomedizin.^[2]

Ungeachtet dessen, dass bereits mehr als 200 verschiedene Zeolithe von der International Zeolite Association (IZA) bestätigt sind,^[3] sind die Mechanismen der Keimbildung und

Kristallisation von Zeolithen in vielen Fällen nur unzureichend verstanden.^[4] Bis heute wurden zahlreiche Studien durchgeführt, um grundlegende physikalisch-chemische Kenntnisse über die Anfangsphase des Zeolithwachstums zu erhalten. Allerdings wurden die meisten dieser Studien mit sehr vereinfachten Systemen durchgeführt. Dies führt dazu, dass die daraus resultierenden Erkenntnisse nicht so einfach auf weitere, durchaus komplexere Systeme übertragen werden können.^[5] Dennoch ist anzumerken, dass die Erkenntnisse, die aus den frühen systematischen Arbeiten von Barrer und Breck resultieren,^[6] ein gewisses Verständnis über den Einfluss unterschiedlichster Variablen in der Zeolithsynthese erlauben.

[*] Dr. M. Moliner, Prof. F. Rey, Prof. A. Corma
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas
46022 Valencia (Spanien)
E-Mail: acorma@itq.upv.es

Die Synthese von Zeolithen erfolgt in der Regel unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen im Bereich zwischen 100 und 200 °C. Als Ausgangsmaterialien dienen Synthesegel, welche die benötigten Quellen für die gerüstbildenden Elemente (Si, Al, Ti, Sn, Ge usw.), die Mineralisatoren (wie Hydroxy- oder Fluorid-Anionen) und die anorganischen und/oder organischen Kationen als strukturdirektierende Reagentien (SDAs) beinhalten.^[2a,4]

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass durch eine geeignete Auswahl der anorganischen Gerüstkationen die Bildung von spezifischen sekundären Baueinheiten (SBUs) beeinflusst werden kann, die wiederum die Kristallisation sonst weniger stabiler Zeolithstrukturen begünstigen.^[2a] Die Anwesenheit dieser spezifischen SBUs bestimmt eindeutig die Gerüststruktur und Porentopologie. 1989 sagten Brunner und Meier theoretisch voraus, dass die Stabilität reiner Kiesel säurezeolithe niedriger Gerüstdichte (framework density, FD, Anzahl der tetraedrischen Atome je 1000 Å³) von der Anwesenheit von 3er- und 4er-Ringen in ihrer Gerüststruktur abhängt.^[7] Sie schlossen aus ihren Überlegungen, dass es möglich sein sollte, Zeolithe mit geringer FD und folglich großem Mikroporenvolumen zu erhalten, vorausgesetzt, das Gerüst könne aus einer großen Anzahl von 3er- und 4er-Ringen aufgebaut werden. Allerdings sind 3er- und 4er-Ringe in Zeolithstrukturen weniger stabil als 5er- und 6er-Ringe. Dies hat zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeit zur Herstellung von Zeolithen mit sehr niedrigen Gerüstdichten und hohem Porenvolumen gering ist, wenn mit reinem Siliciumdioxid oder polymorphen Silicoaluminaten gearbeitet wird. Auf der Grundlage dieser theoretischen Arbeit und der Tatsache, dass viele reine Germanate Einheiten aus Doppel-4-Ringen (D4R) enthalten, haben wir die Hypothese aufgestellt, dass der Zusatz von Ge in der Zeolithsynthese die Bildung von D4R-Einheiten begünstigen könnte. Tatsächlich wären die kleineren Ge-O-Ge- oder Si-O-Ge-Winkel besser zur Stabilisierung dieser D4R-Einheiten oder sogar D3R-Einheiten geeignet als Si-O-Si-Winkel. In der Tat konnten wir in theoretische Studien beobachten, dass die Einführung von bis zu drei Ge-Atomen in D4R-Einheiten deren Bildung deutlich stabilisiert. Der Befund konnte auch experimentell bestätigt werden.^[8] Seither waren wir in der Lage, zahlreiche Silicogermanate mit niedrigen Gerüstdichten und vielfältigen und faszinierenden Gerüstarchitekturen zu synthetisieren (Abbildung 1),^[9] die kleine D4R-Einheiten und neuerdings auch D3R-Einheiten aufweisen.^[10] Interessanterweise wurden die Zeolithe mit der niedrigsten je beschriebenen Gerüstdichte sowie den größten Porendurchmessern (im Bereich von Mesoporen) durch Zusätze von Ge im Synthesegel erhalten.^[9b,c,e,11] Zn oder Be stellen weitere Beispiele für Heteroatome da, die zur Bildung von spezifischen kleinen Ringen führen und dadurch die Kristallisation von Zeolithen mit 3er-Ringen begünstigen.^[12] Die Anwendung von Be führte auf diese Weise zur Synthese eines Zeolithen mit sehr großen Poren und einer Porenöffnung aus 14er-Ringen.^[12b] Mit Zn, das ebenfalls die Bildung von 3er-Ringen begünstigt, gelang dagegen die Synthese ähnlicher Zeolithe mit ebenfalls sehr großen Poren bisher nicht.

Das im Synthesegel erhaltene Mineralisierungsmittel ermöglicht die Löslichkeit und Mobilität der Quelle der T-



Avelino Corma wurde 1951 in Moncófar, Spanien, geboren. Er studierte Chemie an der Universidad de Valencia (1967–1973) und promovierte 1976 an der Universidad Complutense de Madrid. Er war Postdoc am Department of Chemical Engineering an der Queen's University, Kanada (1977–1979), und ist seit 1990 Professor am Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) der Universidad Politécnica de Valencia. Sein Forschungsinteresse gilt der Säure-Basen- und Redoxkatalyse, und er ist Coautor von über 900 Veröffentlichungen und 100 Patenten.



Manuel Moliner wurde 1979 in Valencia geboren. Er studierte Chemical Engineering an der Universidad de Valencia (B.S: 2003) und promovierte bei Prof. Avelino Corma und Dr. Maria J. Díaz an der Universidad Politécnica de Valencia. Nach einem Postdoktorat am Caltech bei Mark Davis erhielt er eine Forschungsstelle (Ramón y Cajal Researcher) am Instituto de Tecnología Química (ITQ). Seine Forschung liegt an der Schnittstelle von Materialdesign und heterogener Katalyse.



Fernando Rey (1963) promovierte 1992 bei Prof. Vicente Fornés und war anschließend Postdoc bei Prof. John M. Thomas an der Royal Institution, wo er über Synchrotroncharakterisierungsmethoden für die Untersuchung von mikro- und mesoporösen Katalysatoren forschte. 1995 kehrte er an das ITQ zurück, und 2007 wurde er am CSIC zum Professor ernannt. Seine Forschungen gelten der Synthese und Charakterisierung von Zeolithen mit Anwendungen in der Katalyse und Adsorption. Er ist Coautor von über 120 Veröffentlichungen und 40 Patenten.

Atome im Gel durch Lösungs- und Fällungsprozesse.^[13] Am häufigsten verwendet werden Hydroxy-Anionen, was dazu führt, dass die Kristallisation der Zeolithe unter alkalischen Bedingungen (pH > 10) abläuft. Es gibt jedoch Fälle, in denen es hilfreich sein kann, die Synthese von Zeolithen bei neutralem pH-Wert durchzuführen. Das trifft vor allem dann zu, wenn das organische Templat bei hohen pH-Werten und der notwendigen Synthesetemperatur nicht stabil ist. In diesen Fällen können Fluorid-Anionen als Mineralisatoren verwendet werden. Allerdings kann der Einfluss der F⁻-Ionen über die Mineralisierung hinausgehen, genau dann, wenn ein Einschluss von F⁻ in die SBUs erfolgt und dadurch deren Stabilität erhöht.^[14]

Forscher des Instituto de Tecnología Química (ITQ) berichteten, dass unter Verwendung von Fluorid-haltigen konzentrierten Gelen offene, hydrophobe Silica-Zeolithe wie Beta,^[15] ITQ-4,^[16] ITQ-7,^[17] ITQ-17^[18] und ITQ-24 synthetisiert werden konnten.^[19] Insbesondere die Synthese eines stark hydrophoben reinen SiO₂-Beta-Zeolithen in F⁻-haltigem Medium war eine wichtige Errungenschaft, da dies die isomorphe Substitution durch direkte Methoden mit verschiedenen isolierten Metallen wie Titan,^[20] Zinn,^[21] Tantal

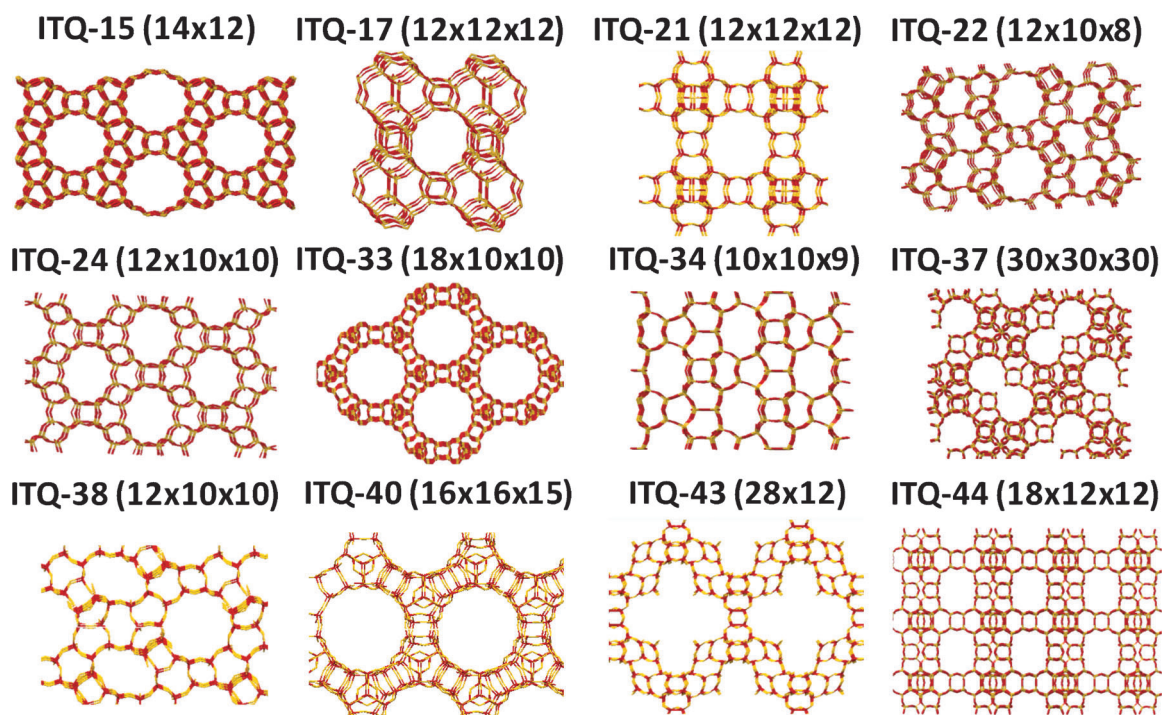


Abbildung 1. Neue Germanosilicate (synthetisiert am ITQ).

oder Niob^[22] in der Struktur ermöglicht. Diese metallhaltigen Beta-Zeolithe wurden als wasserstabile Säure-Katalysatoren in der Feinchemikaliensynthese und in Biomasse-Prozessen eingesetzt.^[23]

Neben Gerüstkationen wurden zunächst auch andere anorganische Kationen wie Alkali- oder Erdalkalimetall-Kationen als strukturdirigierende Reagentien (SDAs) in der Zeolithsynthese verwendet, welche die Synthese der ersten synthetischen Silicoaluminat mit sehr geringen Si/Al-Verhältnissen ermöglichten.^[6] Neben dem strukturdirigierenden Effekt erhöht die Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetall-Kationen im Gel die Keimbildungsgeschwindigkeit und reduziert erheblich die Kristallisationszeit.^[24] Wurden vorher nur Zeolithe mit geringen Si/Al-Verhältnissen unter Verwendung von Alkali- oder Erdalkalimetall-Kationen erhalten, so ist es heute möglich, eine Reihe von silicareichen Zeolithen in Anwesenheit von ausschließlich anorganischen Kationen zu kristallisieren. In diesen Fällen ist eine hohe Anzahl an Keimen für das Wachstum silicareicher Zeolithe zwingend erforderlich.^[25]

Des Weiteren konnten Barrer^[26] und Kerr^[27] zeigen, dass durch die Anwendung von organischen Molekülen, wie beispielsweise quartären Ammoniumkationen oder Aminen, die Synthese einer großen Anzahl neuartiger Zeolithstrukturen möglich ist. Diese weisen einzigartige Strukturen und chemische Zusammensetzungen auf und finden Anwendung beispielsweise als industrielle Säure-Katalysatoren.^[28]

In diesem Kurzaufsatz soll der Fokus nun auf den organischen strukturdirigierenden Reagentien (OSDAs) liegen. Wir werden zeigen, wie es möglich war, verschiedene Familien von OSDAs, jede von ihnen mit besonderen Eigenschaften bezüglich der Synthese einer Vielzahl von Zeolithen,

zu entwickeln. Dennoch soll an dieser Stelle noch einmal auf die Abhängigkeit von weiteren Syntheseparametern hingewiesen werden, welche in der Literatur bereits ausgiebig diskutiert worden ist.^[4,29]

2. Strukturdirigierende Funktion unterschiedlicher OSDAs

2.1. Erste Ammonium-OSDAs und systematische Untersuchungen in der Zeolithsynthese

Wie vorangehend genannt, wurde die Synthese von Zeolithen unter Verwendung organischer Moleküle (z. B. Tetraalkylammoniumkationen) erstmals 1961 von Barrer et al. beschrieben.^[26a] Ihnen gelang die Herstellung verschiedener Ethylammoniumalumosilicate in Analogie zu Alkalimetallaluminium-Zeolithen wie Sodalith, Faujasit oder Linde Molekularsieb A. Die Autoren gingen davon aus, dass diese Zeolithe, die organische Kationen enthalten, höhere Anteile an SiO₂ aufweisen sollten als ihre Analoga mit nur anorganischen Kationen. Dies ist leicht dadurch zu erklären, dass die relativ großen organischen Moleküle eine geringere Anzahl an positiven Ladungen in die Zeolith-Käfige einführen als kleine anorganische Kationen (d. h. Na⁺ oder K⁺), sodass wiederum weniger Gerüstatome zum Ladungsausgleich und folglich eine geringere Anzahl an T^{III}-Elementen erforderlich sind. Somit bestimmt die Größe des quartären organischen Ammonium-OSDA die Konzentration des dreiwertigen Elements im Zeolithgerüst, d. h. die Anzahl der Aluminiumatome. Dies war eine sehr bedeutende Entdeckung, da die Synthese von Zeolithen mit hohem Siliciumdioxidgehalt, in der

Regel mit einem Si/Al-Verhältnis >10 , hydrothermal sehr beständige Materialien mit starker Brønsted-Acidität liefert. Nach dem Entfernen der organischen Gruppen durch Kalzinierung befinden sich die Protonen nahe an den Aluminiumatomen. In der Tat wurden zwei der industriell erfolgreichsten sauren Zeolithe, ZSM-5 und Beta, unter Verwendung von Tetrapropylammonium- und Tetraethylammoniumkationen als OSDAs bereits in den 60er Jahren in den Mobil-Laboratorien synthetisiert.^[30]

Im Anschluss an diese Untersuchungen widmeten sich viele Studien der Variation von Form, Größe, Hydrophobie und Anzahl der Ladungen der OSDAs mit dem Ziel, die Porengröße und Hohlräume der synthetisierten Zeolithe zu variieren. In diesem Sinne führten beispielsweise Gies und Zonen systematische Untersuchungen von unterschiedlichen OSDAs durch. Gies et al. untersuchten die Synthese von Clathrasilen (Zeolithe mit Öffnungen kleiner als 8er-Ringe) mit verschiedenen OSDAs. Dabei verwendeten sie OSDAs mit unterschiedlicher Größe und konnten zeigen, dass die Größe des Hohlraums des Clathrasils mit der Größe des OSDA korreliert.^[31]

In den Studien von Zones et al. wurde deutlich, dass durch Verwendung von größeren OSDAs offenere Strukturen erhalten werden können.^[32] Des Weiteren untersuchten sie auch mögliche Templat-Effekte der OSDAs und fanden dabei heraus, dass die Selektivität der OSDAs beim Übergang von kleinen, flexiblen Molekülen zu großen, starren organischen Resten steigt.^[28] Bis zum heutigen Zeitpunkt sind eine Reihe von Studien zu unterschiedlichen Familien von organischen Molekülen in der Literatur zu finden. Unter diesen finden sich Studien zu polycyclischen Molekülen, welche durch Diels-Alder-Reaktion synthetisiert werden^[33] und als rigide OSDAs die Synthese von Zeolithen mit großen Poren oder Hohlräumen in ihrem Gerüst ermöglichen.^[19,34] Wie in Abbildung 2 A dargestellt, konnten wir neue Zeolith-Strukturen

durch Variation der Größe und Form der polycyclischen OSDAs synthetisieren. So gelang durch eine Vergrößerung der OSDAs in der Regel eine Erhöhung der Porengröße und der Hohlräume.

Darüber hinaus wurde auch der Einfluss der Methylenkettenlänge von flexiblen linearen diquartären Ammoniumkationen (diquats) intensiv untersucht.^[35] Deren hohe Flexibilität ermöglichte die Synthese einer Vielzahl von Zeolithen mit unterschiedlichen Topologien, darunter Zeolithe mit sehr kleinen oder sehr großen Poren. Der Vorteil bei der Verwendung dieser flexiblen Moleküle liegt darin, dass eine höhere Wahrscheinlichkeit besteht, dass die Zeolithe bereits unter mehr oder weniger konventionellen Synthesebedingungen kristallisieren. Dieser positive Effekt kann allerdings auch zum Nachteil werden, wenn durch die geringe Spezifität für eine bestimmte Struktur die Synthese in einer Mischung unterschiedlicher Strukturen resultiert. Aus diesem Grund wurden von unserer Arbeitsgruppe Hochdurchsatzmethoden (HT) angewendet, die statistische Versuchsplanung mit leistungsfähiger Datensammlung verbinden.^[36] Dadurch ist es möglich, in relativ kurzer Zeit die optimalen Synthesebedingungen für die Bildung eines bestimmten Zeolithen aus einer Mischung unterschiedlicher Zeolithstrukturen zu finden.

Auf diese Weise und durch die Verwendung des flexiblen Hexamethoniumkations als OSDA haben wir die Synthese einer Reihe von neuen mikroporösen Materialien erreicht. Unter diesen befinden sich klein- oder großporige (18er-Ring) Zeolithe, z.B. ITQ-13, ITQ-22, ITQ-24 und ITQ-33 (Abbildung 2 B).^[9b,19,35d] Von diesen Strukturen ist besonders ITQ-33 interessant. Dieses Material besitzt eine interessante Struktur aus 18er- und 10er-Poren und zeigt eine einzigartige katalytische Aktivität für das Cracken von Vakuum-Gasöl, da es eine gleichzeitige Erhöhung der Ausbeuten an Diesel und Propylen ermöglicht.^[9b]

Des Weiteren wurden bereits andere organische Moleküle, die ebenfalls als OSDAs fungieren können (z.B. Azoniaspiroalkane, Kronenether, Fluoramine), systematisch untersucht und in der Literatur beschrieben. An dieser Stelle verweisen wir auf einen ausgezeichneten Übersichtsartikel von Burton und Zonen, in dem Syntheseprotokolle verschiedener OSDA-Familien und ihre Rolle in der Zeolithsynthese zusammengefasst sind.^[37]

Die systematische Untersuchung der verschiedenen OSDA-Familien ermöglichte die Entdeckung neuartiger Zeolithe und gab Aufschluss darüber, welchen fundamentalen Einfluss Größe und Form der organischen Additive auf die Gerüsttopologie haben. Dennoch sind bis zu diesem Zeitpunkt wenige Berichte bekannt, die, trotz vorhandener theoretischer Modellierungen, geeignete Voraussagen über eine bestimmte Gerüsttopologie unter Anwendung eines spezifischen OSDA treffen.^[38] So wurde beispielsweise von Lewis et al. ein De-novo-Design für die Vorhersage möglicher OSDAs zur Synthese bekannter oder hypothetischer Zeolithe entwickelt,^[39] welches noch Raum für Verbesserungen besitzt.

Trotz der Komplexität bei der Vorhersage der genauen Interaktionen zwischen OSDAs und Zeolithen wäre es interessant, systematische Modifikationen von bekannten organischen Molekülen zur Generierung neuartiger OSDAs

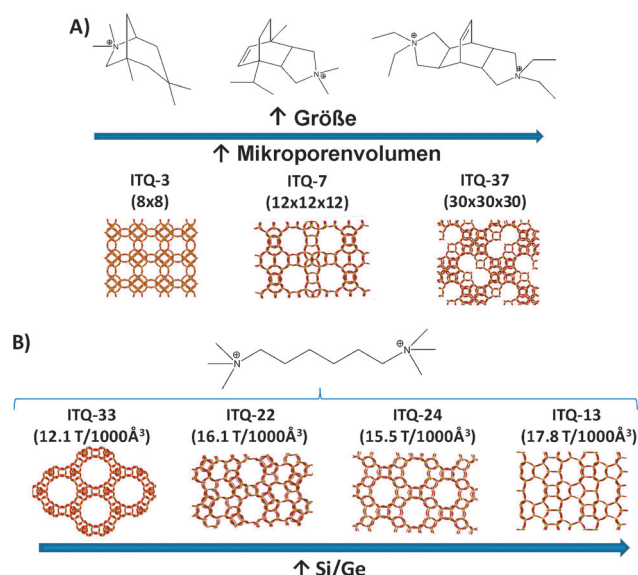


Abbildung 2. Neue Zeolithe, synthetisiert durch systematische Studien mit A) Diels-Alder-OSDAs und B) flexiblen linearen diquartären Ammoniumkationen (diquats).

durchzuführen, eine Art Ab-initio-Design des organischen Teils. Dies sollte die Synthese einer gewünschten Struktur aus den tausenden durch Molecular Modeling vorhergesagten Strukturen ermöglichen.^[40] Dahingehend haben sich in den letzten Jahren verschiedene Arbeitsgruppen, und insbesondere unsere, bemüht, spezifische und neuartige OSDAs für anspruchsvolle Zeolithsynthesen herzustellen.

In der Tat erlaubte die Verwendung gezielt entworfener Moleküle mit wohlüberlegter Struktur und chemischer Funktionalisierung: die Rückgewinnung und Wiederverwendung des OSDA-Moleküls ohne Kalzinierung;^[41] die Verwendung neuer Ammonium-freier Kationen, welche Synthesebedingungen erlauben, bei denen andere OSDAs abgebaut werden;^[42] die Synthese von Zeolithen unter Atmosphärendruck;^[43] die supramolekulare Selbstorganisation der OSDAs für das Templating von Käfig-basierten Zeolithen;^[44] die Verwendung modularer organischer Moleküle mit hoher Basizität für die Synthese von Zeolithen mit Porensystemen unterschiedlichster Porengrößen und -strukturen;^[45] die Synthese von extra großporigen Zeolithen unter Verwendung voluminöser Protonenschwämme;^[46] die Verwendung multifunktionaler OSDAs zur Herstellung von Zeolithen mit unterschiedlichen Porensystemen^[47] und die Synthese zeolithischer Nanoschichten.^[48]

Dies sind unserer Meinung nach einige der wichtigsten Errungenschaften im Zusammenhang mit dem Design organischer Moleküle für ihre Anwendung in der Zeolithsynthese. All diese organischen Moleküle sind neuartige Ammoniumkationen, Protonenschwämme, Phosphoniumkationen und Phosphazene.

2.2. Neue quartäre Ammoniumkationen

Davis et al.^[41] und Morris et al.^[43] haben sowohl das Design als auch die Verwendung von neuen Ammoniumkationen als OSDAs optimiert und damit maßgeblich zu einer Verbesserung der Zeolithsynthese beigetragen. Sie berichteten über eine Gruppe von organischen Molekülen, die sich leicht durch Umsetzung zweier Komponenten unter Bildung einer kovalenten Bindung zwischen eben diesen herstellen lassen. Als ein Beispiel sei die Synthese von Acetalen als unter Zeolithsynthesebedingungen stabile OSDAs genannt.^[41] Sobald der Zeolith kristallisiert ist, kann das als OSDA dienende Acetal in saurem Medium hydrolysiert werden. Die kleinen organischen Fragmente können wieder aus dem Gitter entfernt und für ihre Wiederverwendung rekombiniert werden. Diese Methode vermeidet die Kalzinierung der eingeschlossenen OSDA-Moleküle, die in der Regel die teuerste Komponente in der Zeolithsynthese darstellen. Dieses Synthesekonzept wurde bereits unter Verwendung eines cyclischen Ketals für die Herstellung eines der industriell relevantesten Zeolithe, ZSM-5, angewendet. Dieses Ketal ist, abhängig vom pH-Wert, leicht auf- bzw. abzubauen (Abbildung 3 A). Des Weiteren berichteten Morris et al. über die Synthese von Molekularsieben unter atmosphärischem Druck in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten als OSDAs.^[43] Da Zeolithsynthesen in der Regel in verschlossenen Autoklaven unter erhöhtem Druck durchgeführt werden,^[49] ist die

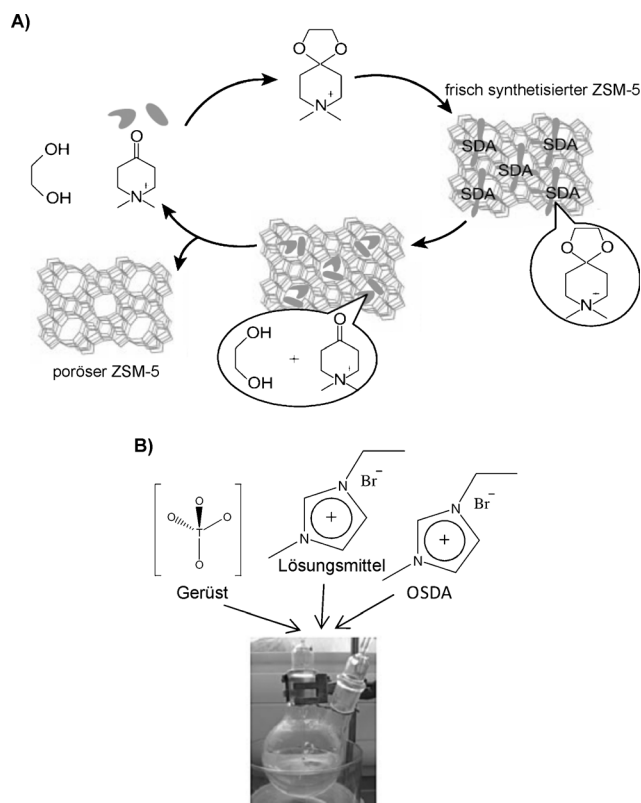


Abbildung 3. A) Cyclisches Ketal für die verbrennungsfreie Methode nach Davis et al. Übernommen aus Lit. [41]. B) Ionothermale Zeolithsynthese bei Umgebungsdruck. Übernommen aus Lit. [50].

Herstellung von zeolithischen Materialien unter atmosphärischem Druck allein aus Sicherheitsgründen schon von großem Interesse (Abbildung 3 B). Sie verwendeten eine Reihe von Imidazoliumsalzen, welche die gebräuchlichsten ionischen Flüssigkeiten darstellen. Aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes und den passenden Eigenschaften können diese sowohl als OSDA als auch als Lösungsmittel fungieren.^[50] Unter Verwendung dieser Ionothermalsynthese gelang die Synthese neuer Zeotyp-Strukturen mit unterschiedlichen Porensystemen.^[43,51] Die Herstellung von Aluminosilicaten unter Verwendung dieser Methode verlangt allerdings die Anwesenheit geringer Mengen an Wasser im Reaktionsmedium.

Kürzlich wurde über ein neues Konzept unter Verwendung von gezielt entworfenen OSDAs berichtet. Dieses basiert auf der supramolekularen Selbstorganisation von zwei aromatischen Anilinderivaten durch π - π -Wechselwirkungen (Abbildung 4).^[44] Da die π - π -Abstände deutlich länger sind als C-C-Bindungen, resultiert dies in einem sterisch anspruchsvollen organischen Baustein, welcher für ein geeignetes Zeolithtemplat genau das richtige C/N-Verhältnis besitzt. Mithilfe dieser Methode kann das Größe/Ladungsverhältnis der OSDAs maximiert werden. Dies ist generell erforderlich für die Synthese von hydrophoben Zeolithen mit hohem SiO_2 -Gehalt und großen Hohlräumen im Besonderen.^[28] In der Tat sind Zeolithe mit hohem SiO_2 -Gehalt und dazu großen Poren und kleinen Porenöffnungen von Interesse für Reaktionen wie die Methanol-zu-Olefin(MTO)-Reaktion

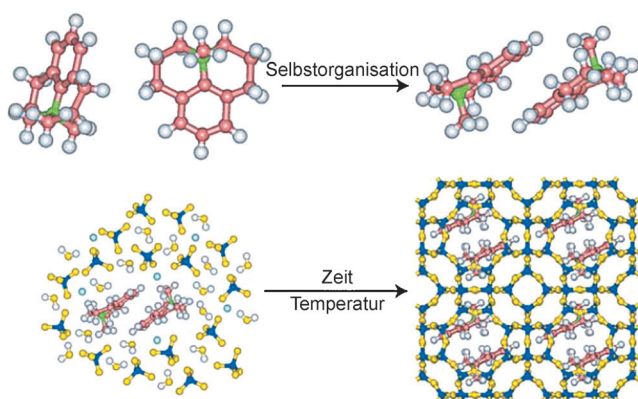


Abbildung 4. Supramolekulare Selbstorganisation von OSDA-Molekülen für die Zeolithsynthese. Übernommen aus Lit. [44].

(MTO)^[52] und die selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden (NO_x)^[53] oder für die Trennung von Kohlenwasserstoffen.^[54] Von allen beschriebenen Zeolithen mit kleinen Porenöffnungen ist LTA mit seinem großen Porenvolumen wahrscheinlich eines der interessantesten Molekularsiebe. Leider ist dieses Molekularsieb wegen seines geringen Si/Al-Verhältnisses (< 3), welches in einer niedrigen hydrothermalen Stabilität, einer geringen Acidität und einer hohen Hydrophilie resultiert, als Katalysator und Adsorbens weniger geeignet. Um das Si/Al-Verhältnis in LTA zu erhöhen, muss ein sperriges OSDA entworfen werden, das in die sehr großen Hohlräume des LTA passt. Interessanterweise passt das in Abbildung 5 dargestellte supramolekulare OSDA

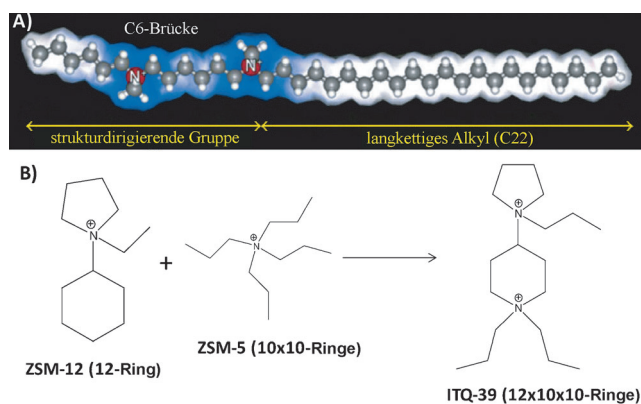


Abbildung 5. A) Multifunktionelles OSDA für die direkte Synthese von Zeolith-Nanoschichten nach Ryoo et al. Übernommen aus Lit. [48] B) Multifunktionelles OSDA nach Corma et al. für die Synthese von Zeolithen mit unterschiedlichen Porensystemen.

perfekt in die kugelförmigen Hohlräume des LTA und entwickelt dadurch eine einzigartige dirigierende Wirkung gegenüber den LTA-Hohlräumen. Mit diesem supramolekularen Ansatz konnten erstmals LTA-Proben mit hohem SiO_2 -Anteil und auch das reine Siliciumdioxid-Polymorph ITQ-29 synthetisiert werden.^[44] Dieses Material zeigt eine hervorragenden Trennung von Kohlenwasserstoffen wie C_3 - und C_4 -Olefinen und Paraffinen, ohne dass unerwünschte Oligomerisierungsreaktionen auftraten.^[44]

Zwei wichtige Syntheseverfahren unter Verwendung von multifunktionellen quartären Ammoniumkationen zur Herstellung von ultradünnen und Multiporen-Zeolithen wurden durch Ryoo et al.^[48] und unsere Gruppe^[47] vorgestellt. Auf der einen Seite ist bekannt, dass große Diffusionsprobleme innerhalb des Zeolithkristalls auftreten können, wenn voluminöse Reaktanten oder Produkte am chemischen Prozess beteiligt sind. Um dennoch die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren zu verbessern, wurden von uns ultradünne Zeolithe (ITQ-2, ITQ-6) durch Delamination aus Zeolith-Vorstufen hergestellt.^[55] Unsere Methode, welche auf einem zweistufigen Verfahren basiert, ermöglicht die Synthese von ultradünnen Zeolithen mit Dicken unter 3 nm und sehr hohen Oberflächen, die den Reaktanten den Zugang zum aktiven Zentrum erlauben. Ryoo et al. gelang unter Verwendung spezifischer multifunktionaler OSDAs die direkte Synthese von ultradünnen Zeolithen, den sogenannten Nanoblättern.^[48] Die verwendeten OSDAs besitzen eine langkettige Alkylgruppe sowie zwei quartäre Ammoniumgruppen, die durch eine kurze Alkylkette (typischerweise C_6 , Abbildung 5 A) separiert sind. Die Diammoniumgruppe ermöglicht die Bildung von kristallinen Zeolithschichten, während die lange hydrophobe Kette das Zeolithwachstum durch die Bildung einer micellaren Struktur als Resultat der normalen Ausrichtung des Blattes verhindert. Nach dieser Methode wurden 2 nm dicke MFI-Nanoblätter synthetisiert, die neben unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen große externe Oberflächen ($> 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) aufweisen.^[48] Die gleichen Autoren haben auch gezeigt, dass die Anzahl der Schichten, welche das Nanoblatt bilden, durch Modifikation der Anzahl der quartären Ammoniumgruppen in den multifunktionellen OSDAs gesteuert werden kann.^[56] Kürzlich gelang es Ryoo et al., dieses Konzept der multifunktionellen OSDAs auf andere zeolithähnliche Nanoblätter wie Aluminosilicate (Beta-, MTW- und MRE-Strukturen)^[57] oder Aluminophosphate (AEL-, AEI- und ATO-Strukturen) zu übertragen.^[58]

Auf der anderen Seite ist es sinnvoll, von der Existenz der Porensysteme in Zeolithen Gebrauch zu machen, wenn wichtige Formselektivität erwünscht ist. Die Synthese von Zeolithen mit miteinander verbundenen diskreten Poren mit unterschiedlichen Ringgrößen kann daher für katalytische Anwendungen sinnvoll sein, weil dadurch einzigartige Diffusionswege von Reaktionspartnern und Produkten ermöglicht werden. Des Weiteren können Molekularsiebe mit verbundenen großen und mittleren Poren für industriell relevante Verfahren interessant sein, da sie beispielsweise das katalytische Verhalten von Beta und ZSM-5, zwei der erfolgreichsten Industrie-Zeolithe, kombinieren können. So wurde dies bereits durch die Verwendung eines neuen dikationischen Piperidin-Analogons gezeigt, welches durch seine geeigneten Funktionalitäten die Kristallisation von Molekularsieben steuert und dadurch Materialien mit miteinander verbundenen großen und mittelgroßen Poren bildet.^[59] Das in Abbildung 5 B dargestellte OSDA besitzt zum einen eine ausreichende Stabilität, um die Kristallisation in Richtung großporiger Zeolithe zu lenken, wie es bereits für die Synthese von ZSM-12 gezeigt wurde.^[60] Zum anderen besitzt es auch genügend Flexibilität, um das Zeolithwachstum in Richtung mittelgroßer Poren zu lenken, wie es für

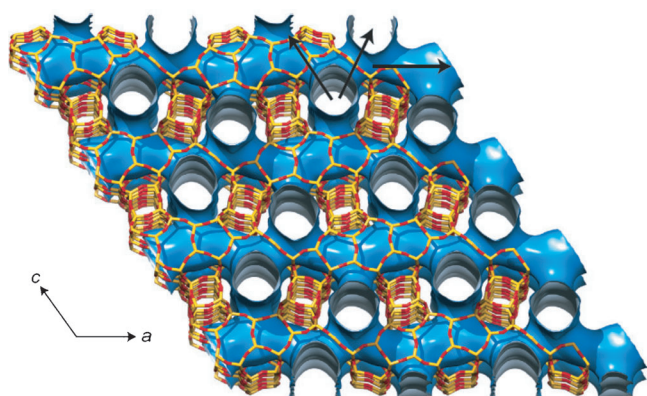


Abbildung 6. Struktur von ITQ-39 mit unterschiedlichen Poren. Übernommen aus Lit. [47].

ZSM-5^[61] beschrieben wurde. Unter Verwendung dieses dikationischen Moleküls gelang die Synthese eines neuen Zeolithen (ITQ-39, Abbildung 6) unter unterschiedlichsten Synthesebedingungen.^[47,59,62] Dank seiner einzigartigen Porentopologie kombiniert dieser Zeolith große und mittlere Poren und zeigt ein außergewöhnliches katalytisches Verhalten in der Alkylierung von aromatischem Naphtha zu Diesel.^[47] Ein ähnliches dikationisches OSDA ermöglichte die Synthese von ITQ-38, einem neuen Zeolith, der ebenso große und mittlere Poren in seiner Struktur kombiniert.^[63]

2.3. Protonenschwämme

Die Herstellung von stabilen Zeolithen mit extragroßen Poren stellt aufgrund ihrer Anwendung in der Petrochemie eines der wichtigsten Ziele in der Zeolithsynthese dar. Diese Zeolithe zeigen beispielsweise in katalytischen Crackverfahren oder Hydrocracken einen positiven Einfluss auf die Erhöhung der katalytischen Aktivität und Selektivität hin zu Destillaten. In diesem Sinne wurden einige großporige Zeolithe mit Porenöffnungen aus 14er-Ringen (UTD-1, CIT-5, SSZ-53, SSZ-59) unter Verwendung eines relativ großen und stabilen OSDA synthetisiert.^[64] Die Zeolithe mit den größten Porenöffnungen wurden in den letzten Jahren allerdings durch die Einführung von Germanium in der Zeolithsynthese erzielt.^[2a] Der effiziente dirigierende Effekt des Germaniums hin zu kleinen Ringen sowie Käfigen, primär gebildet von 3er- und 4er-Ringen,^[8,9b,10] ermöglicht die Synthese von sehr offenen Silicogermanaten (Abbildung 1). Allerdings zeigen diese Silicogermanate eine niedrige hydrothermale Stabilität, die, zusammen mit weiteren ökonomischen Gründen, ihre potenzielle industrielle Anwendung verhindert hat.^[65] In den letzten Jahren konnten einige Fortschritte gemacht werden, die Stabilität dieser Materialien durch postsynthetische Verfahren zu erhöhen. Dies gelang beispielsweise durch das Ersetzen von Germanium durch andere Heteroatome im Zeolithgerüst^[65] oder durch die Umwandlung der so vorbereiteten Silicogermanate zu Schichten aus SiO₂-reichen Zeolithen^[66] und anderen verwandten Zeolithen.^[67] Für die große Anzahl an Silicogermanaten und Silicoaluminogermanaten eröffnen diese Verfahren damit eine Reihe von neuen Möglichkeiten.

Des Weiteren haben wir versucht, Protonenschwämme als geeignete sterisch anspruchsvolle OSDAs für die Synthese von Zeolithen mit extra großen Poren zu verwenden.^[46] Bei diesen Protonenschwämmen handelt es sich um sterisch anspruchsvolle aromatische Diamine. Sie besitzen zum einen Amingruppen in sehr kurzem Abstand zueinander (Abbildung 7) und zum anderen eine ungewöhnlich hohe Basizität

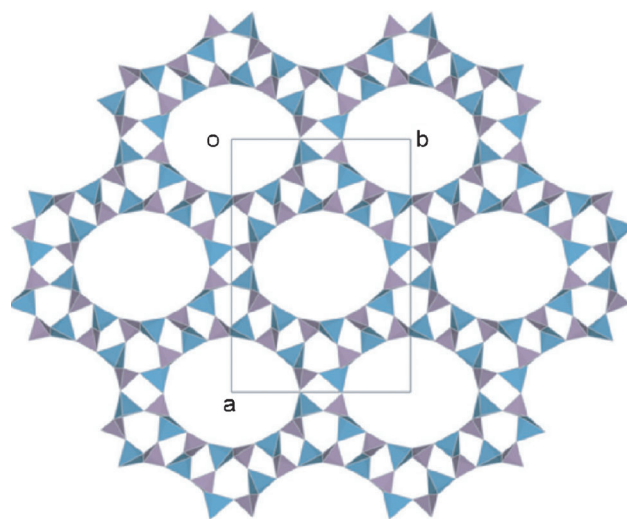
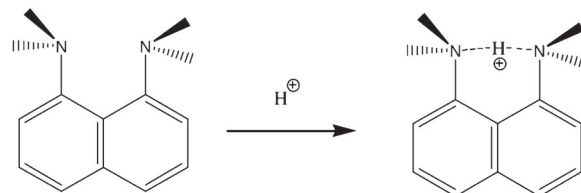


Abbildung 7. Sterisch anspruchsvolle Protonenschwämme als OSDAs zur Synthese stabiler extragroßer Zeotypen. Übernommen aus Lit. [46].

($pK_a > 12.1$), die aus der Abstoßung der freien Elektronenpaare resultiert.^[68] Die hohe Basizität kann ihre Protonierung im Synthesemedium begünstigen und dadurch organisch-anorganische Wechselwirkungen während der Keimbildung ermöglichen. Die Größe und Rigidität sorgen dafür, dass Protonenschwämme die ideale Struktur als Template für großporige Zeolithe besitzen.

Das Potenzial der Protonenschwämme als OSDAs für die Synthese großporiger Zeolithe wurde durch Verwendung des kommerziell erhältlichen 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Synthese des ITQ-51-Zeotypen (Abbildung 7) gezeigt.^[46] Dieser Zeolith stellt das einzige bisher beschriebene Molekularsieb mit Poren aus 16er-Ringen dar.

2.4. Phosphoniumkationen

Alkylammoniumkationen sind die am häufigsten verwendeten OSDAs. Sie haben allerdings den Nachteil, dass sie durch Hoffman-Reaktion in wässrigem Medium sowie bei hohen pH-Werten und hohen Temperaturen abgebaut werden, wodurch eine Reihe von Abbauprodukten wie Amine,

Alkene oder Alkohole entstehen.^[37] In den letzten Jahren haben wir die Verwendung von Tetraalkylphosphoniumkationen als organische strukturdirigierende Reagentien in der Zeolithsynthese weiterentwickelt. Im Gegensatz zu den vorher genannten Ammoniumkationen zersetzen sich die Phosphoniumkationen nicht durch Hoffman-Abbaureaktionen, und des Weiteren ermöglichen sie das Arbeiten unter weniger drastischen Bedingungen.^[42]

Wir konnten durch die Synthese von ITQ-27 zeigen, dass eine Verwendung dieser Phosphoniumkationen als Template möglich ist.^[42] ITQ-27, synthetisiert unter Verwendung von Diphenyldimethylphosphonium als OSDA (Abbildung 8), ist

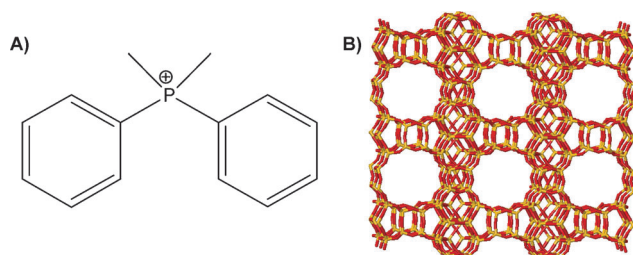


Abbildung 8. A) Phosphoniumkation, das als OSDA für die Synthese von ITQ-27 verwendet wurde. B) Struktur des ITQ-27-Zeolithen.

ein neuer zweidimensionaler großporiger Zeolith mit hohem SiO_2 -Anteil. In Kombination mit Ge-Atomen konnte ebenso die Synthese des ersten dreidimensionalen Zeolithen mit sich kreuzenden extragroßen Kanälen mit $16\text{er} \times 16\text{er} \times 15\text{er}$ -Ringgen realisiert werden.^[10] Die Zuhilfenahme von Molecular Modeling hat zudem zur Synthese des neuen ITQ-34-Zeolithen geführt. Dieser besitzt strukturverbindende Poren aus 9er- und 10er-Ring-en und wurde durch Verwendung von Propan-1,3-bis(trimethylphosphonium)-Kationen als OSDAs synthetisiert.^[69]

Kürzlich gelang es Tsapatsis et al., in einer einstufigen Synthese einen hierarchischen MFI-Zeolithen mit einer „self-pillared“-Struktur durch Verwendung von Tetrabutylphosphonium als OSDA zu synthetisieren.^[70] Dieser Zeolith setzt sich aus einzelnen Lamellen mit etwa 2 nm Dicke zusammen, welche wiederum eine „Kartenhaus“-Anordnung mit 2–7 nm großen Mesoporen bilden. Im Falle von sterisch anspruchsvollen organischen Molekülen führt dies zu einer geringeren Diffusionslimitierung im Vergleich zu herkömmlichen Zeolithen. Die Autoren berichten, dass diese MFI-Nanoschichten in der Synthese von 5,5'-Oxy(bismethylen)-2-furaldehyd (OBMF) durch Veretherung von 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (HMF) aktiver sind als konventionelle kristalline Zeolithe.^[70,71]

2.5. Superbasische Phosphazene

Wir haben superbasische Phosphazene als eine neue Art von OSDAs für die Zeolithsynthese eingeführt.^[45] Diese Moleküle können Kieselsäure und andere Heteroatome in den präparativen Gelen dank ihrer hohen Basizität mobilisieren. Des Weiteren können diese organischen Moleküle

sehr leicht aus verschiedenen Bausteinen, in Anlehnung an eine Art „Lego-Chemie“, hergestellt werden und so Moleküle mit sehr unterschiedlichen Formen und Volumina ergeben (Abbildung 9A). So ist es möglich, Phosphazene mit einer großen Vielzahl von Substituenten herzustellen, wodurch nahezu unbegrenzte Flexibilität erreicht wird (Abbildung 9B). Interessanterweise ist es möglich, das Potential der Phosphazene-Strukturen mit ausreichend dirigierender Wirkung hin zur Synthese von Zeolithen mit miteinander verbundenen großen und mittleren Poren durch Molecular Modeling zu berechnen. Wie bereits vorangehend beschrieben, sind diese Zeolithstrukturen für katalytische Anwendungen wünschenswert, weil sie die Diffusion von Reaktanten und Produkten unterschiedlicher Größen durch ihre unterschiedlich großen Kanäle ermöglichen und so einzigartige katalytische Eigenschaften aufweisen. *tert*-Butyliminotris(dimethylamino)phosphoran ist ein potentielles OSDA für die Synthese von Bogsit-Zeolithen. Dieses Molekularsieb, welches aus miteinander verbundenen großen und mittleren Poren besteht, konnte bisher im Labor nicht synthetisiert und daher auch nicht als Katalysator verwendet werden. Die erstmalige Herstellung gelang durch die Anwendung von *tert*-Butyliminotris(dimethylamino)phosphoran im Reaktionsmedium.^[45] Bogsit zeigt eine außergewöhnliche katalytische Aktivität bei der Herstellung des technisch relevanten Cumol durch Alkylierung von Benzol mit Propylen.^[45]

3. Perspektiven

In diesem Kurzaufsatz haben wir die jüngsten Fortschritte in der Zeolithsynthese durch die Anwendung neuartiger OSDAs aufgezeigt. Es wird deutlich, dass durch die Auswahl des OSDA die gezielte Herstellung von Zeolithen mit spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften möglich ist und nach ähnlichen Prinzipien neuartige oder verbesserte Zeolithe in sehr naher Zukunft synthetisiert werden können.

So ist beispielsweise die Herstellung neuer stabiler großporige Zeolithe mit großen Hohlräumen und ihre Anwendung als Katalysatoren ein sehr attraktives Ziel. In diesem Zusammenhang können die supramolekularen OSDAs bzw. deren Selbstorganisation hilfreich sein. Eines der anspruchsvollsten und relevantesten Ziele wäre die Synthese von Zeolithen mit großen Poren und Hohlräumen, die gleichzeitig ein hohes Si/Al-Verhältnis haben.

Die Verwendung eines einzelnen Enantiomers eines chiralen Zeolithen wäre eine weitere wissenschaftliche Herausforderung, die zu Materialien mit Anwendungen für die Trennung, Katalyse und Photokatalyse führen kann.^[72] Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurden mehrere chirale Zeotypen in der Literatur beschrieben, z.B. Zinkphosphat CZP,^[73] Borsilicat OSB-1,^[12b] Germanosilicat SU-32a,^[74] der mesoporöse Zeolith ITQ-37^[9c] und HPM-1-Silicat.^[75] Allerdings wurde bisher nicht über ein einzelnes Enantiomer berichtet. Es ist erwähnenswert, dass in den meisten dieser Fälle die bei der Synthese verwendeten OSDAs achirale Template waren. Daher ist es schwer zu verstehen, welche strukturdirigierende Rolle diese achiralen OSDAs bei der Bildung chiraler Strukturen wirklich spielen. Möglicherweise bilden sich diese

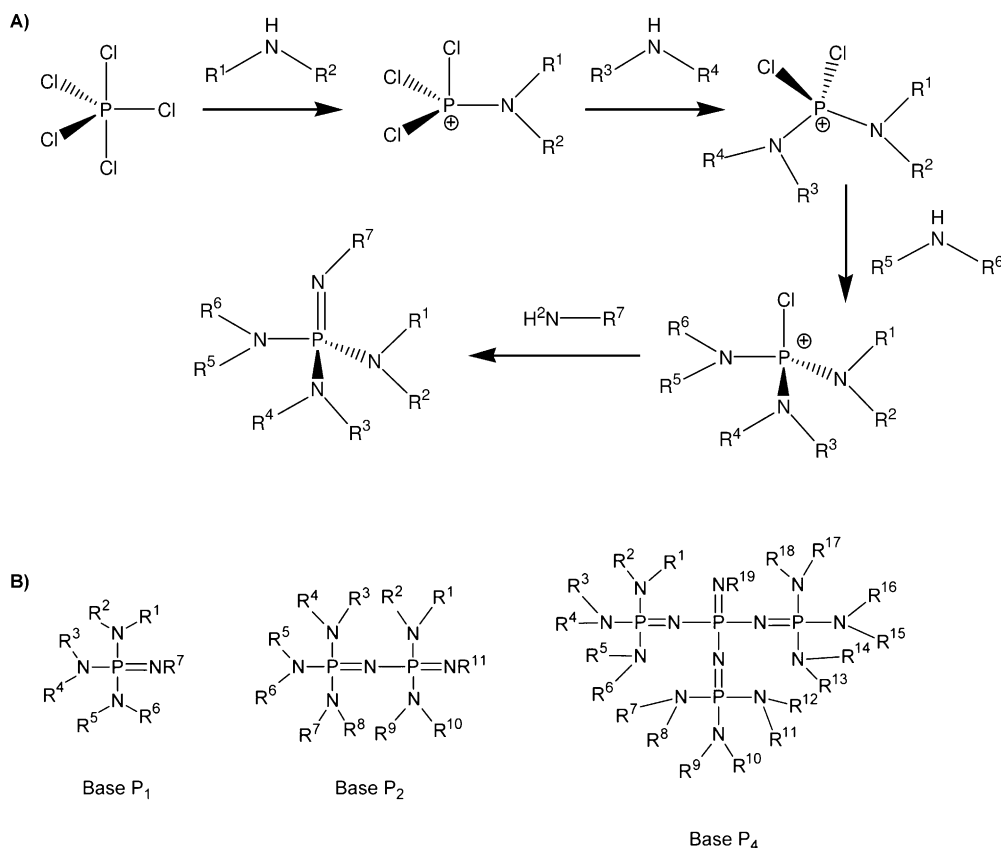


Abbildung 9. A) Herstellung von Phosphazenen nach dem Prinzip der „Lego-Chemie“. B) Einige Beispiele modularer OSDAs basierend auf superbasischen Phosphazenen. Übernommen aus Lit. [45].

chiralen Strukturen durch Selbstorganisation der achiralen Verbindungen zu chiralen Einheiten durch nichtkovalente Wirt-Gast-Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrücken.[76] Auf der anderen Seite wurden chirale Template verwendet, die allerdings nur achirale SiO₂-reiche Zeolithe lieferten.[77] Davi postuliert, dass die hohe Mobilität der OSDAs unter den verwendeten Reaktionsbedingungen die nichtkovalente Wechselwirkungen zur Fixierung der chiralen organischen Template im dreidimensionalen Raum reduziert. Dies führt dazu, dass ein Chiralitätstransfer von OSDAs auf das anorganische Gerüst nicht möglich ist.[77] Wird allerdings ein Anstieg der nichtkovalenten Wechselwirkungen während der Keimbildung hervorgerufen, beispielsweise durch den Zusatz von Fluoridionen, so kann die Anordnung und Fixierung der organischen Moleküle in der porösen Matrix unterstützt werden. Diese fixierten Molekül-Fluorid-Komplexe liefern die Möglichkeit, chirale Molekularsiebe herzustellen, wenn das organische Molekül ebenfalls chiral ist.[77] Eine andere Möglichkeit ist die Verankerung des chiralen organischen Moleküls während der Keimbildung durch kovalente Bindungen an die anorganische Matrix, z.B. unter Verwendung chiraler Organosilane als OSDAs.[78] Diese würden die „freie Rotation“ der chiralen organischen Moleküle verhindern. Auf diese Weise würde die Synthese stabiler chiraler anorganischer Molekularsiebe mit Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse und Trennprozessen neue Chancen in der Biochemie und Pharmazie eröffnen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass originelle und innovative Fortschritte im rationalen Design von OSDAs in der Zukunft dazu führen werden, dass neue oder verbesserte Zeolithe mit einzigartigen Strukturen und chemischen Zusammensetzungen sowie bedeutenden Auswirkungen in relevanten chemischen Prozessen konstruiert werden.

Wir danken der spanischen Regierung (MAT2012-37160, Consolider Ingenio 2010-Multicat, Severo Ochoa Program) für finanzielle Unterstützung. M.M. dankt für die Unterstützung durch das „Subprograma Ramon y Cajal“ (RYC-2011-08972).

Eingegangen am 31. Mai 2013
Online veröffentlicht am 2. Oktober 2013

- [1] E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 13–34.
- [2] a) A. Corma, M. E. Davis, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 304–313; b) M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417, 813–821; c) A. Corma, *J. Catal.* **2003**, 216, 298–312.
- [3] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [4] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82, 1–78.
- [5] a) G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 1047–1050; b) E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, *Appl. Catal.* **1981**, 1, 201–224; c) C. D. Chang, A. T. Bell, *Catal. Lett.* **1991**, 8,

- 305–316; d) S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4647–4653.
- [6] a) R. M. Barrer, D. A. Ibbittson, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 195–206; b) R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1948**, 127–132; c) D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* **1964**, *41*, 678–689.
- [7] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146–147.
- [8] T. Blasco, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J. A. Vidal-Moya, C. M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2634–2642.
- [9] a) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya, *Chem. Commun.* **2004**, 1356–1357; b) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842–845; c) J. Sun, C. Bonneau, A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* **2009**, *458*, 1154–1157; d) J. Jiang, J. L. Jorda, M. J. Díaz-Cabañas, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5106–5108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4986–4988; e) J. Jiang, J. L. Jorda, J. Yu, L. A. Baumes, E. Mugnaioli, M. J. Diaz-Caban, U. Kolb, A. Corma, *Science* **2011**, *333*, 1131–1134.
- [10] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D. L. Dorset, S. L. Soled, K. G. Strohmaier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 11935–11940.
- [11] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3186–3212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3120–3145.
- [12] a) M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1175–1176; b) A. K. Cheetham, H. Fjellvg, T. E. Gier, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud, G. D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 05-O-05; c) L. McCusker, R. W. Grosse-Kunstleve, C. Baerlocher, M. Yoshikawa, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 295–309.
- [13] J. L. Guth, H. Kessler in *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* (Hrsg.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer, Berlin, **1999**.
- [14] a) E. Flanigen, R. L. Patton, US Patent 4,073,865, **1978**; b) H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Daric, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 75–113.
- [15] M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2365–2366.
- [16] P. A. Barrett, M. A. Camblor, A. Corma, R. H. Jones, L. A. Villaescusa, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1713–1715.
- [17] L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Camblor, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2164–2167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1997–2000.
- [18] A. Cantín, 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.
- [19] A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Caban, J. L. Jorda, M. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4216–4217.
- [20] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2367–2368.
- [21] A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* **2001**, *412*, 423–425.
- [22] A. Corma, F. X. L. I. Ximena, C. Prestipino, M. Renz, S. Valencia, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11306–11315.
- [23] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [24] M. Goepper, H. X. Li, M. E. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1665–1666.
- [25] a) T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, T. Tatsumi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10068–10071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9884–9887; b) B. Xie, H. Zhang, C. Yang, S. Liu, L. Ren, L. Zhang, X. Meng, B. Yilmaz, U. Muller, F. S. Xiao, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3945–3947; c) K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11542–11549.
- [26] a) R. M. Barrer, P. J. Denny, *J. Chem. Soc.* **1961**, 971–982; b) R. M. Barrer, P. J. Denny, E. M. Flanigen, US Patent 3,306,922, **1967**.
- [27] a) G. T. Kerr, US Patent 3,314,752, **1967**; b) G. T. Kerr, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1537–1539.
- [28] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 47–78.
- [29] V. Valtchev, S. Mintova, *Nano-Microporous Materials: Hydrothermal Synthesis of Zeolites (Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry)*, **2011**.
- [30] a) R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, US Patent 3,308,069, **1967**; b) R. J. Argauer, G. R. Landolt, US Patent 3,702,886, **1972**.
- [31] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1992**, *12*, 42–49.
- [32] Y. Nakagawa, S. I. Zones, *Molecular Sieves (Synthesis of Microporous Materials, Vol. 1)* (Hrsg.: M. L. Ocelli, H. Robson), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, S. 222–239.
- [33] Y. Nakagawa, US Patent 5,281,407, **1994**.
- [34] a) P. Wagner, Y. Nakagawa, G. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. Medrud, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 263–273; b) D. Dorset, S. Weston, S. Dhinra, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2045–2050.
- [35] a) M. J. Díaz-Cabañas, M. A. Camblor, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 249–257; b) A. Moini, K. D. Schmitt, E. W. Valyocsik, R. F. Polomski, *Zeolites* **1994**, *14*, 504–511; c) A. Jackowski, S. I. Zones, S. J. Hwang, A. W. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1092–1100; d) M. Moliner, M. J. Díaz-Cabañas, V. Fornés, C. Martínez, A. Corma, *J. Catal.* **2008**, *254*, 101–109.
- [36] a) M. Moliner, J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *78*, 73–81; b) A. Corma, M. Moliner, J. M. Serra, P. Serna, M. J. Díaz-Cabañas, L. A. Baumes, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3287–3296; c) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, C. Martínez, *J. Catal.* **2006**, *241*, 312–318.
- [37] A. W. Burton, S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *168*, 137–179.
- [38] a) R. G. Bell, D. W. Lewis, P. Voigt, C. M. Freeman, J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2075–2082; b) D. W. Lewis, C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11194–11202; c) M. Moliner, P. Serna, A. Cantín, G. Sastre, M. J. Díaz-Cabañas, A. Corma, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19547–19554.
- [39] D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. J. Hutchings, *Nature* **1996**, *382*, 604–606.
- [40] a) M. M. J. Treacy, K. H. Randall, S. Rao, J. A. Perry, D. J. Chadi, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 768–791; b) M. M. J. Treacy, I. Rivin, E. Balkovsky, K. H. Randall, M. D. Foster, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *74*, 121–132; c) M. M. J. Treacy, M. D. Foster, K. H. Randall, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *87*, 255–260; d) J. Yu, R. Xu, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 481–490; e) J. Yu, R. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 593–604.
- [41] H. Lee, S. I. Zones, M. E. Davis, *Nature* **2003**, *425*, 385–388.
- [42] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8862–8867.
- [43] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. M. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012–1016.
- [44] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature* **2004**, *431*, 287–290.
- [45] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantin, J. L. Jorda, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science* **2010**, *330*, 1219–1222.
- [46] R. Martínez-Franco, M. Moliner, Y. Yun, J. Sun, W. Wan, X. Zou, A. Corma, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 3749–3754.
- [47] T. Willhammar, J. Sun, W. Wan, P. Olevnikov, D. Zhang, X. Zou, M. Moliner, J. Gonzalez, C. Martínez, F. Rey, A. Corma, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 188–194.
- [48] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2009**, *461*, 246–249.

- [49] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663–701.
- [50] R. M. Morris, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 450–452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 442–444.
- [51] E. R. Parnham, R. M. Morris, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3682–3684.
- [52] a) U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5910–5933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5810–5831; b) Y. Bhawe, M. Moliner-Marin, J. D. Lunn, Y. Liu, A. Malek, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2490–2495.
- [53] a) S. T. Korhonen, D. W. Fickel, R. F. Lobo, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 800–802; b) M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8264–8266.
- [54] a) M. Palomino, A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, S. Valencia, *Chem. Commun.* **2007**, 1233–1235; b) M. Palomino, A. Corma, J. L. Jordá, F. Rey, S. Valencia, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 215–217.
- [55] a) A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **1998**, *396*, 353–356; b) A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, V. Fornes, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1559–1561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1499–1501.
- [56] W. Park, D. Yu, K. Na, K. E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5131–5137.
- [57] W. Kim, J. C. Kim, J. Kim, Y. Seo, R. Ryoo, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 192–195.
- [58] Y. Seo, S. Lee, C. Jo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8806–8809.
- [59] M. Moliner, J. Gonzalez, M. T. Portilla, T. Willhammar, F. Rey, F. J. Llopis, X. Zou, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9497–9505.
- [60] A. Burton, S. Elomari, R. C. Medrud, I. Y. Chan, C. Y. Chen, L. M. Bull, E. S. Vittoratos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1633–1642.
- [61] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature* **1978**, *272*, 437–438.
- [62] M. Moliner, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 44–48.
- [63] M. Moliner, T. Willhammar, W. Wan, J. González, F. Rey, J. L. Jorda, X. Zou, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6473–6478.
- [64] a) C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295–298; b) P. Wagner, M. Yoshikawa, K. Tsuji, M. E. Davis, M. Lovallo, M. Tsapatsis, *Chem. Commun.* **1997**, 2179–2180; c) A. W. Burton, S. A. 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.
- [65] F. Gao, M. Jaber, K. Bozhilov, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valtchev, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16580–16586.
- [66] W. J. Roth, O. V. Shvets, M. Shamzhy, P. Chlubná, M. Kubu, P. Nachtigall, J. Cejka, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6130–6133.
- [67] E. Verheyen, L. Joos, K. Van Havenbergh, E. Breynaert, N. Kasian, E. Gobechiya, K. Houthoofd, C. Martineau, M. Hinterstein, F. Taulelle, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, S. Bals, G. Van Tendeloo, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 1059–1064.
- [68] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895–909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865–879.
- [69] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K. G. Strohmaier, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16482–16483.
- [70] X. Zhang, D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K. A. Cychosz, K. V. Agrawal, Y. Al Wahedi, A. Bhan, S. Al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, M. Tsapatsis, *Science* **2012**, *336*, 1684–1687.
- [71] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *J. Catal.* **2010**, *275*, 236–242.
- [72] M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 111–115.
- [73] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, R. W. Broach, R. A. Bedard, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 145–151.
- [74] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B. L. Lee, M. Kritikos, R. G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 381–385.
- [75] A. Rojas, M. A. Camblor, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3920–3922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3854–3856.
- [76] J. Yu, R. Xu, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4021–4030.
- [77] M. E. Davis, *Top. Catal.* **2003**, *25*, 3–7.
- [78] L. W. Beck, P. Lu, W. P. Weber, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1997**, *12*, 361–368.