



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

# **Organski kationi kao usmjerivači strukture u sintezi zeolita**

## **Kemijски seminar 1**

Nikol Bebić

Studentica 1. godine Poslijediplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Smjer: Anorganska i strukturna kemija

Prema radu: E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. Paris, A. L. Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, “*Ab initio*” synthesis of zeolites for preestablished catalytic reactions, *Science* **355** 1051–1054 (2017).

Zagreb, 2022.

## Sadržaj

<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Zeoliti .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Definicija, strukturni tipovi i svojstva.....	3
2.1.2. Metode sinteze zeolita .....	4
2.1.3. Uvođenje organskih usmjerivača strukture u sintezu zeolita .....	5
2.1.4. Pristupi odabiru organskih usmjerivača strukture za sintezu zeolita .....	8
<b>2.2. Korištenje organskog usmjerivača strukture koji nalikuje prijelaznom stanju reakcije kao metoda dobivanja zeolita koji će biti najbolji katalizator za tu reakciju.....</b>	<b>9</b>
<b>§ 3. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>15</b>
<b>§ 4. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XVI</b>

## § 1. UVOD

Sredinom prošlog stoljeća počeli su se koristiti organski kationi kao usmjerivači strukture u sintezi zeolita (OSDA, engl. *organic structure-directing agent*). Do tada su tu ulogu imali isključivo anorganski kationi, najčešće alkalijski i zemnoalkalijski.<sup>1</sup> Prva istraživanja organskih kationa uključivala su jednostavne tetraalkilamonijeve katione i amine<sup>2</sup> nakon čega su se proširila na cikličke amonijeve katione, surfaktante, fosfonijeve ione itd. Korištenje anorganskih kationa za sobom povlači i veliki udio aluminijskih u strukturama pa je upotreba tetraalkilamonijevih kationa omogućila dobivanje materijala većeg omjera Si/Al koji je nužan za katalizu reakcija u kojima sudjeluju hidrofobniji reaktanti i produkti. Pored toga, zbog različitih struktura organski kationi mogu usmjeravati različite oblike i dimenzije šupljina i kanala u zeolitima.

Zbog potrebe za pronalaskom jasne veze između organskog kationa i nastalog strukturnog tipa, broj ispitivanih kationa i posljedično sintetiziranih materijala je sve više rastao. Umjesto jednoznačne povezanosti organskog kationa i strukturnog tipa koji nastaje, dobiveno je sve više materijala različitih strukturnih tipova s istim kationom. Takav odnos ni danas nije potpuno razjašnjen, no usko je povezan s ostalim sintetskim parametrima, a posebice temperaturom provođenja reakcije. Pri većim temperaturama molekule posjeduju veću kinetičku energiju te su im i gibanja drugačija pa zauzimaju različite volumene.<sup>1</sup> To za posljedicu ima i različito organiziranje (alumo)silikatnih oligomera oko kationa pa nastaju različite kompozitne građevne jedinice koje pak daju različite zeolite.

Zeoliti se intenzivno koriste u industriji kao katalizatori u reakcijama kreiranja i izomerizacije molekula. Nastojanje za još većim iskorištenjima tih reakcija, minimizacijom vrsta i količine nusprodukata i štetnosti po okoliš, te ekonomskom isplativošću potiče pronalazak novih zeolitnih materijala kao katalizatora.<sup>3</sup> Ispitivanje svakoga od pripremljenih materijala za upotrebu u industrijski relevantnim procesima je neefikasno. Stoga je potrebno na neki način suziti broj kandidata koji bi mogao katalizirati određenu reakciju. Autori rada “*Ab initio*” *synthesis of zeolites for preestablished catalytic reactions* tome su pristupili tako što su krenuli od pretpostavke kako OSDA i prijelazno stanje reakcije moraju biti slični. Razlog zbog kojeg bi trebali biti slični leži u energiji stabilizacije. Naime, kako katalizator snižava energiju aktivacije stabilizacijom prijelaznog stanja, pretpostavili su kako će maksimalan broj

interakcija između rešetke (engl. *framework*) zeolita i prijelaznog stanja ostvarivati onaj zeolit koji nastane s organskim usmjerivačem strukture koji je nalik prijelaznom stanju reakcije. Reakcije koje su ispitane su industrijski relevantne, a izabrane su tako da je u jednom slučaju prijelazno stanje reakcije veće od reaktanata i produkata (disproporcioniranje toluena) dok je u drugom slučaju prijelazno stanje reakcije usporedive veličine s reaktantima i produktima. Kako bi se ispitala valjanost pretpostavke, provedena su i katalitička istraživanja na tako pripremljenim materijalima.<sup>4</sup>

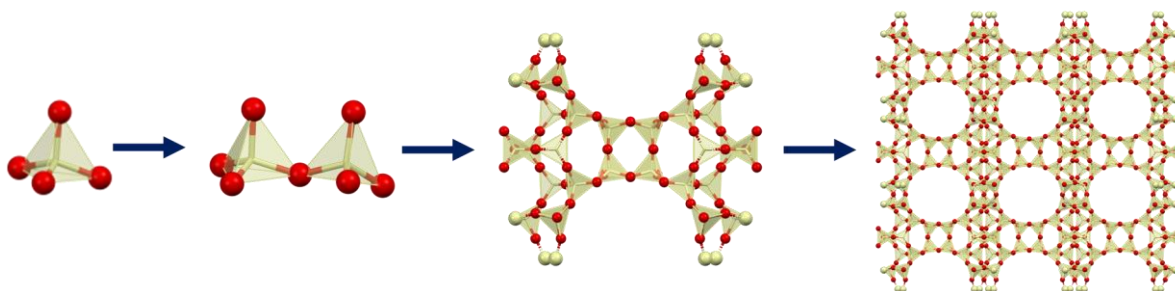
## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Zeoliti

#### 2.1.1. Definicija, strukturni tipovi i svojstva

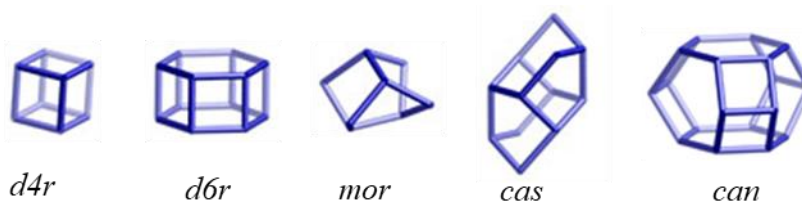
Zeoliti su kristalni materijali koji nastaju premoštenjem  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara preko atoma kisika (slika 1). Umjesto Si i Al, u strukturu se mogu ugraditi i heteroatomi kao što su: B, Sn, Ge, Zn, Be, P, Ga, itd. Odlikuju ih uređeni sustavi kanala i šupljina različitih dimenzija zbog čega su porozni. Pridoda li se k tome i mogućnost variranja sastava rešetke, utječe se i na stupanj hidrofobnosti te na broj i prirodu kiselih mjesta. Zbog navedenih svojstava zeoliti se koriste kao katalizatori, ionski izmjenjivači i adsorbiraju molekule.

Strukturni tip zeolita ne ovisi o kemijskom sastavu već o definiranoj rešetci koja nastaje povezivanjem tetraedara i zasad je poznato 255 strukturnih tipova (engl. *framework type*).<sup>5</sup> Označavaju se troslovnom kraticom forme **ABC**, pa tako kratica strukturnog tipa **IWV** proizlazi iz imena materijala **ITQ-27** (**t**wenty-**seven**), dok ime materijala najčešće, ali ne nužno, nosi kraticu naziva institucije gdje je prvi put sintetiziran (umjesto imena materijala troslovnna kratica često proizlazi i iz imena minerala odgovarajuće strukture, npr. **FAU** iz faujasita). U prethodnom slučaju naziv ITQ potječe od *Instituto de Tecnologia Quimica Valencia*.<sup>6</sup> Zeolitne materijale definiraju kemijski sastav, struktura, veličina i morfologija produkata iz čega proizlazi da različiti materijali mogu imati isti strukturni tip.



Slika 1. Povezivanje tetraedara  $\text{SiO}_4$  preko vrhova u kojima se nalaze atomi kisika. Krajnje desno je prikazana jedinična ćelija strukturnog tipa **IWV** duž kristalografske osi *c*.

Motivi koji se najčešće susreću u strukturnim tipovima zeolita su: *d4r* (dvostruki četveročlani prsten), *d6r* (dvostruki šesteročlani prsten), *mor*, *cas* i *can* prikazani na slici 2. Ovi i ostali motivi koji se javljaju u strukturama zeolita nazivaju se još i kompozitne građevne jedinice (engl. *Composite building unit*).<sup>7</sup>



Slika 2. Najčešće kompozitne građevne jedinice u strukturnim tipovima zeolita i pripadne im oznake. Iz prikaza su izostavljeni atomi kisika, pa brojevi u pojedinim oznakama označavaju broj T atoma u prstenu (T označava tetraedarski koordinirane atome). Preuzeto i prilagođeno iz ref 8.

Pored podjele po tipu strukture zeoliti se mogu podijeliti i s obzirom na omjer Si/Al. Tako visokosilikatni materijali imaju omjer Si/Al u rasponu od 10 do 100, srednjėsilikatni od 2 do 5, a niskosilikatni od 1 do 1,5. Pored raspodjele po tipu strukture i omjeru Si/Al, zeoliti se dijele i prema veličini šupljina na one s malim (8 MR, engl. *eight-membered ring* = 8 T atoma u prstenu), srednjim (10 MR), velikim (12 MR) i ekstra velikim (veće od 12 MR) šupljinama. Promjeri šupljina zeolita kreću se u rasponu od 3 do 20 Å.

### 2.1.2. Metode sinteze zeolita

Iako su otkriveni u prirodi, zeoliti se najčešće sintetiziraju u laboratoriju, i to hidrotermalnom metodom. Zbog ovisnosti svojstava o sastavu i strukturi upotreba zeolita nađenih u prirodi je ograničena. Isti se često javljaju onečišćeni različitim anorganskim kationima (tj. sastav nije stalan), srasli s drugim materijalima, te im oblici i veličina variraju. Poticaj za korištenje hidrotermalne metode sinteze kod zeolita bio je njihov pronalazak u vulkanskim stijinama.<sup>9</sup> Hidrotermalna sinteza podrazumijeva uvjete visokog tlaka i temperature, te prisutnost vode kao medija. Pored vode, potrebni su još i izvori Si i Al, mineralizatori (hidroksidni anioni, fluoridni anioni), a mogu se dodati i usmjerivači strukture (amini, tetraalkilamonijevi kationi, kationi metala, itd.). Mineralizatori pospješuju nastanak silikatnih i polisilikatnih vrsta. Usmjerivači strukture (engl. *structure-directing agents*, SDAs), kako im i samo ime kaže, usmjeravaju oligomerizaciju tetraedara u građevne jedinice željenog zeolita, a o njima će biti riječi u sljedećim poglavljima. Prvi zeolit sintetiziran u laboratoriju bio je levinit 1862. godine, a sintetizirao ga je St. Claire Deville.<sup>10,11</sup>

Zeolite je moguće dobiti i drugim metodama sinteze,<sup>12</sup> primjerice ionotermalnom, mehanokemijskom, mikrovalnom i ultrazvučnom. Kod ionotermalne sinteze umjesto vode za

otapalo se koristi ionska tekućina čiji kation ujedno može i usmjeravati strukturu.<sup>13</sup> Mehanokemijska obrada se najčešće koristi kao metoda aktivacije prekursora koji se potom prebacuju u autoklav i zagrijavaju u pećima.<sup>14</sup> Mikrovalna sinteza zeolita provodi se obradom gelova u mikrovalnim pećima, a ultrazvučna sinteza izlaganjem prekursora ultrazvuku. Mehanokemija, mikrovalna i ultrazvučna sinteza daju uniformnije produkte, tj. veličina i oblik čestica su homogeniji.

### *2.1.3. Uvođenje organskih usmjerivača strukture u sinteze zeolita*

Prve sinteze zeolita provođene su uz dodatak soli alkalijskih ili zemnoalkalijskih kationa kao usmjerivača strukture, te su produkti bili niskosilikatni materijali nastali kao posljedica velikog omjera naboja i radijusa kationa.<sup>1</sup> Barrer i Denny su 1961. godine po prvi put objavili upotrebu organskih kationa (amonijevih) kao usmjerivača strukture. Objavljene sinteze uključivale su mono-, di-, tri- i tetra-metilnom skupinom supstituirane amonijeve katione (danas je jedan od najkorištenijih kationa u tu svrhu tetrametilamonijev, TMA), što je rezultiralo materijalima strukturnih tipova **FAU**, **LTA**, **SOD** i drugih.<sup>2,15</sup> S obzirom na rezultate elementne analize pretpostavili su kako se radi o visokosilikatnim materijalima koje do tada nije bilo moguće dobiti. Uslijedila su istraživanja tetraetilamonijevog (TEA), tetrapropilamonijevog (TPA) i cikličkih amonijevih kationa te su dobiveni visokosilikatni zeolit strukturnog tipa **BEA** uz TEA<sup>16</sup> i zeolit strukturnog tipa **MFI** uz TPA<sup>17</sup> katione kao OSDA. Neki od češće korištenih usmjerivača strukture do 1983. godine i dobiveni strukturni tipovi prikazani su u tablici 1.

Takav pristup sintezi novih zeolita rezultirao je mnoštvom novih materijala, dotad nepoznatih tipova strukture, ali i onih poznatih tipova strukture s omjerima Si/Al koje do tada nije bilo moguće pripremiti. Međutim, otkriveno je i da isti kation usmjerava u više različitih tipova strukture, a faktori koji će u tom slučaju prevagnuti kod nukleacije i kristalizacije određenog strukturnog tipa su ostali uvjeti sinteze (temperatura, duljina zagrijavanja, omjer Si/Al, izvori Si i Al, početni molarni sastav reakcijske smjese).

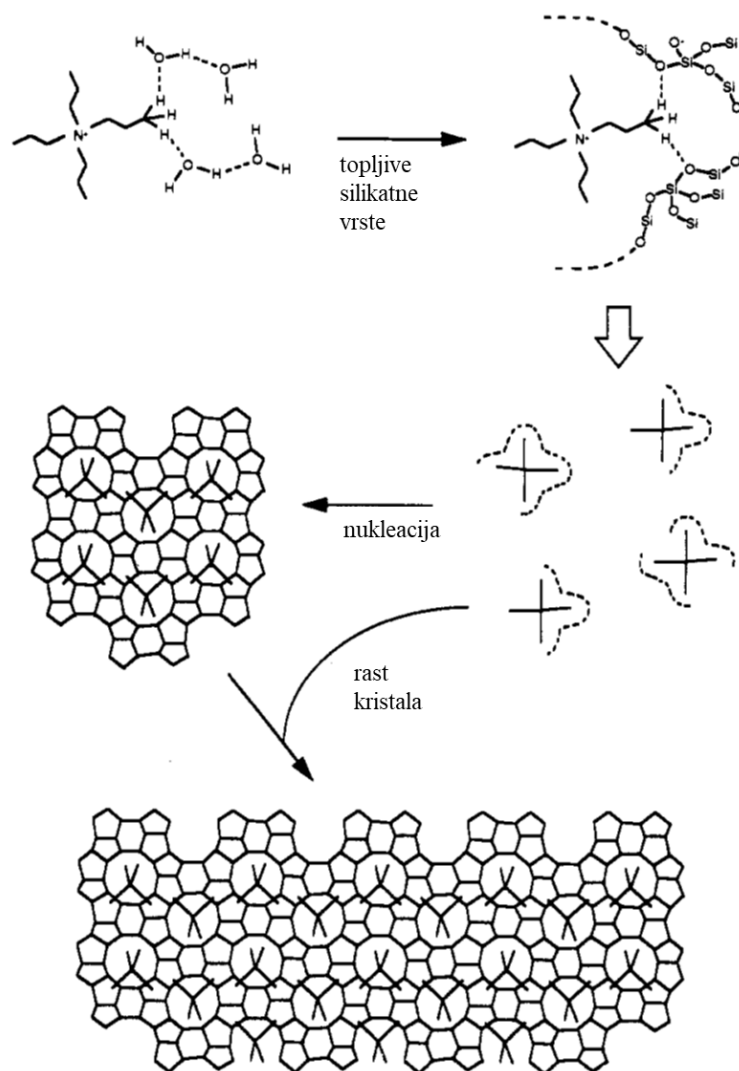
Visokosilikatni materijali postali su nezamjenjivi katalizatori u industriji zbog čega je broj istraživanja na temu usmjeravanja strukture organskim molekulama naglo porastao. Kako bi se smanjio broj potrebnih eksperimenata za otkrivanje OSDA potrebnog za sintezu materijala od interesa počelo se i s istraživanjima procesa koji dovode do toga da organska molekula usmjerava sintezu u željeni materijal.

Tablica 1. Najčešće korišteni usmjerivači strukture i dobiveni strukturni tipovi do 1983. godine. TMA<sup>+</sup> označava tetrametilamonijev, TEA<sup>+</sup> tetraetilamonijev, TPA<sup>+</sup> tetrapropilamonijev, TBA<sup>+</sup> tetrabutilamonijev kation, Et etilnu skupinu, a Me metilnu. Preuzeto i prilagođeno iz ref 15.

usmjerivač strukture	strukturni tip	usmjerivač strukture	strukturni tip
TMA <sup>+</sup>	GIS, SOD	TEA <sup>+</sup>	MFI, FAU, MOR
TMA <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	GIS, SOD, GME, FAU, zeolit E, MTN, LTA, EDI, RUT, MAZ,	(Et) <sub>3</sub> (Me)N <sup>+</sup>	MTW
TMA <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	MAZ	TPA <sup>+</sup>	MFI
TMA <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	OFF, MAZ, CHA, zeolit E, LTL	<i>n</i> -propilamin	MFI
TMA <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup> + TEA <sup>+</sup>	MTN	TBA	MEL
TMA <sup>+</sup> + <i>n</i> -propilamin + TEA <sup>+</sup>	MTN, MRE	kolin	MRT, MTW

Pojednostavljeni shematski prikaz mehanizma usmjeravanja strukture organskom molekulom prikazan je na slici 3. U početku su u reakcijskoj smjesi prisutne topljive silikatne vrste različitog stupnja polimerizacije te organski kationi. Zbog energetske stabilizacije koja nastaje zbog međumolekulskih interakcija između silikatnih vrsta i organskih kationa dolazi do povećanja stupnja polimerizacije silikatnih vrsta oko organske molekule. Iz tako stabiliziranih anorgansko-organskih kompozita nastaju nukleusi koji dalje kristaliziraju.

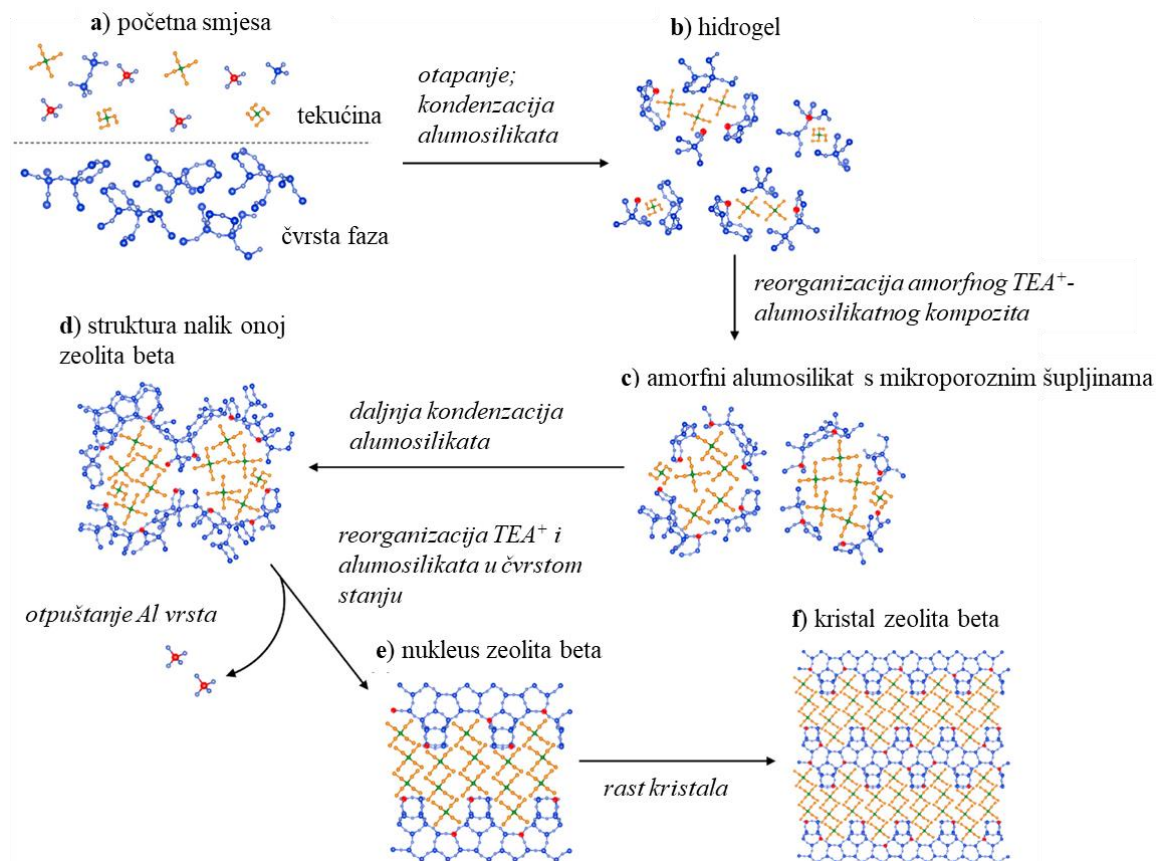




Slika 3. Shematski prikaz mehanizma usmjeravanja struktura organskim kationima. Prikazani slučaj odnosi se na usmjeravanje tetrapropilamonijevim kationom u strukturalni tip **MFI**.

Preuzeto i prilagođeno iz ref 18.

Na slici 4 prikazan je ne tako čest slučaj nastajanja agregata tetraetilamonijevih kationa koji su nađeni na križanju kanala **BEA** zeolita. Početna smjesa se većinom sastoji od otopljenih Al i TEA<sup>+</sup> vrsta, te Si vrsta u čvrstom stanju. U hidrotermalnim uvjetima se otope i Si vrste koje potom kondenziraju s Al vrstama oko TEA<sup>+</sup> kationa pri čemu nastaje hidrogel koji je TEA<sup>+</sup>-alumosilikatni kompozit. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do reorganizacije i formiranja mikrošupljina, koje sve više rastu dok TEA<sup>+</sup> kationi agregiraju u njima. Dolazi do nastanka amorfne strukture koja je nalik strukturalnom tipu **BEA** iz koje potom naglo putem transformacija u čvrstom stanju nastaje **BEA** zeolit.<sup>19</sup>



Slika 4. Shematski prikaz mehanizma usmjeravanja u strukturu **BEA** zeolita tetraetilamonijevim kationima. Crvene kuglice označavaju atome Al, tamnoplave Si, a N zelene. Prikazane su i različite konfiguracije tetraetilamonijeva kationa, kada je samostalan i kada više kationa tvori kluster. Preuzeto i prilagođeno iz ref 19.

#### 2.1.4. Pristupi odabiru organskih usmjerivača strukture za sintezu zeolita

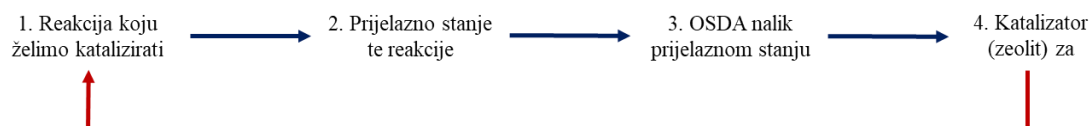
Upotreba organskih usmjerivača strukture (OSDA, engl. *organic structure-directing agents*) započela je korištenjem jednostavnijih kationa te se razvijala prema kompleksnijima u vidu razgranatosti i veličine. Gruba selekcija kandidata koji bi mogli usmjeravati u određeni strukturni tip temeljila se na poznavanju strukture zeolita, a time i dimenzija šupljina i kanala, te se u skladu s tim birao kation. Takav pristup se uvelike zasniva na principu pokušaj-pogreška i zahtjeva veliki broj eksperimenata, ali i kemikalija.

Generalno, za odabir neutralne organske molekule koja bi mogla poslužiti kao usmjerivač strukture izdvojeno je šest uvjeta,<sup>20</sup> koji se mogu primijeniti i na organske katione. Dakle, prvi uvjet da bi neki organski kation mogao usmjeravati sintezu u željeni produkt bio je taj da kation nije ni premali ni preveliki, već da su mu veličina i oblik što sličniji šupljini zeolita.

Dodatno, bitno je uzeti u obzir i naboj kationa, ili pak omjer veličine i naboja, kako bi se dobio materijal željenog omjera Si/Al. Drugi uvjet koji OSDA mora zadovoljiti je to da je stabilan pri temperaturi provođenja reakcije, a treći da ostvaruje što više neveznih interakcija s rešetkom što pridonosi stabilizaciji strukture. Uz spomenuto, kao četvrti uvjet navedeno je kompleksiranje OSDA s molekulama otapala, koje ne smije biti izraženije od tendencije ostvarivanja neveznih interakcija s rešetkom zeolita. Peti uvjet navodi da bi molekula trebala biti što rigidnija dok se šesti odnosi na bazičnost i polarizabilnost molekule. Ako su svi drugi uvjeti zadovoljeni, onda će rigidnija, bazičnija i polarizabilnija molekula biti bolji usmjerivač strukture. Takav pristup dosta se zasnivao na empiriji i intuiciji, međutim razvitkom tehnologije sve više se potencijalne kandidate počelo tražiti računalnim istraživanjima. Sve veći broj eksperimenta i dostupnih podataka teže je pratiti zbog čega se u posljednje vrijeme pribjegava rudarenju podataka (engl. *data mining*) i strojnom učenju (engl. *machine learning*) što su pristupi koji obećavaju brži pronalazak OSDA za željeni zeolit.<sup>21</sup>

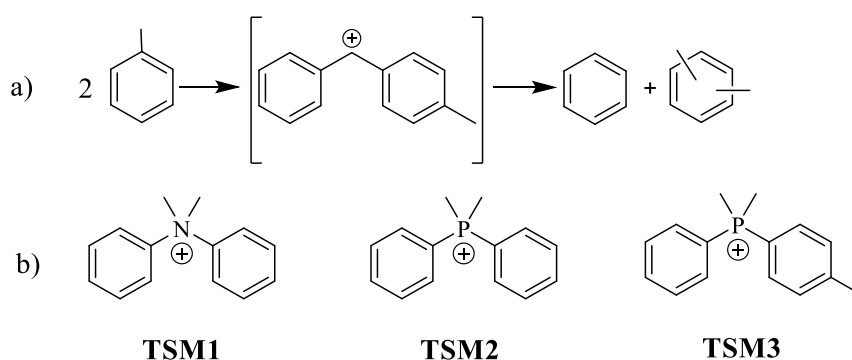
## **2.2. Korištenje organskog usmjerivača strukture koji nalikuje prijelaznom stanju reakcije kao metoda dobivanja zeolita koji će biti najbolji katalizator za tu reakciju**

S ciljem odmicanja od pristupa pokušaj-pogreška sintezi novih zeolitnih materijala autori rada „*Ab initio*” *synthesis of zeolites for preestablished catalytic reactions* su ispitali pristup inspiriran enzimima i biokemijom.<sup>4</sup> Prvi korak bio je pronalazak reakcije za koju se želi pripremiti aktivniji i selektivniji katalizator, zatim proučavanje i pronalazak pretpostavljenog prijelaznog stanja iste reakcije, te u konačnici odabir organskog kationa kao usmjerivača strukture koji će oblikom i nabojem biti sličan prijelaznom stanju (slika 5). Kako je objašnjeno u odjeljku *Error! Reference source not found.*, bitno je da OSDA (organski usmjerivač s trukture) i oligomerne (alumo)silikatne podjedinice ostvaruju što je moguće više interakcija kako bi se struktura stabilizirala. Stoga, ako OSDA nalikuje prijelaznom stanju reakcije za koju se traži katalizator, zeolit koji nastane će ostvarivati i više interakcija s prijelaznim stanjem što će stabilizirati prijelazno stanje i sniziti energiju aktivacije potrebnu za nastanak produkta. Uz spomenuto, potrebno je voditi računa o veličini i vrsti prijelaznog stanja, OSDA, te produkata. Ukoliko je produkt reakcije veći od prijelaznog stanja on neće moći difundirati van iz katalizatora već će se zeolit „začepiti“ što će ga inaktivirati.



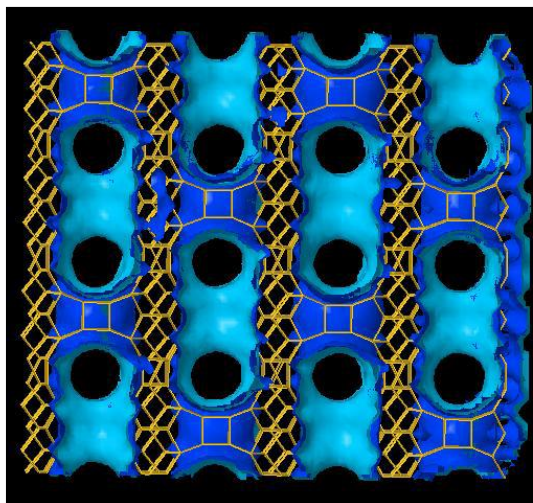
Slika 5. Shematski prikaz pristupa sintezi katalizatora za predodređenu katalitičku reakciju.

Kao prvi primjer nove metode odabira katalizatora za željenu reakciju ispitana je reakcija disproporcioniranja toluena (slika 6a) pri čemu iz dvije molekule toluena nastaju benzen i ksilen (*o*-, *m*- i *p*-izomeri), a zeoliti koji se inače koriste kao katalizatori za tu reakciju su mordenit (**MOR**) i ZSM-5 (**MFI**). Autori su na temelju otprije pretpostavljenog prijelaznog stanja (slika 6a, uglate zagrade) isprobali organske katione koji mu nalikuju kao organske usmjerivače strukture u sintezi zeolita (slika 6b). Kao što se može vidjeti, pretpostavljeno prijelazno stanje i ispitivani usmjerivači strukture su veći od produkata reakcije, te bi difuzija produkata iz aktivnih mjesta katalizatora trebala biti olakšana. S kationom oznake TSM2 dobili su materijal ITQ-27 koji je zeolit strukturnog tipa **IWV**, dok je sinteza u prisustvu kationa TSM1 i TSM3 rezultirala amorfnim produktima. Tako pripravljeni ITQ-27 upotrijebili su kao katalizator u reakciji disproporcioniranja toluena i rezultate usporedili s industrijski korištenima ZSM-5 i mordenitom. Usporedbi su još dodali i rezultate reakcija sa zeolitom **BEA** kao katalizatorom zbog sličnosti u strukturi, tj. **IWV** i **BEA** posjeduju 12 MR (MR stoji za engl. *membered-ring* pa u ovom slučaju to znači prsten sačinjen od 12 tetraedarski koordiniranih atoma) na otvorima kanala (**BEA** ima 12 MR na otvorima kanala u tri dimenzije, a **IWV** ima 12 MR na otvorima kanala dviju dimenzija, slika 7).



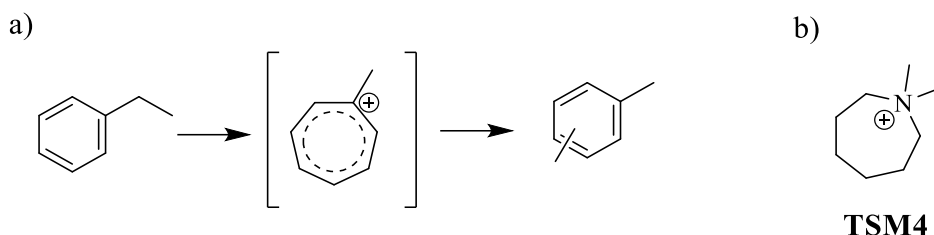
Slika 6. (a) Odabrana katalitička reakcija s pretpostavljenim prijelaznim stanjem naznačenim u uglatim zagradama, (b) organski kationi ispitani kao usmjerivači strukture u sintezi zeolita koja bi trebala dati najaktivniji katalizator za traženu reakciju. Prilagođeno prema ref. 4.

Uspoređivani katalizatori imali su sličan omjer Si/Al, ali je broj Brønstedovih kiselih mjesta određenih adsorpcijom piridina od svih materijala bio najniži za ITQ-27. Pripravljeni materijal je usprkos tome pokazao veći stupanj konverzije toluena i selektivnosti prema ksilenu u odnosu na ostale (**MFI**, **MOR**, **BEA**).



Slika 7. 12 MR prstenovi kao otvori na kanalima zeolita strukturnog tipa **IWW**.<sup>22</sup>

S obzirom na to da u spomenutoj reakciji nastaje smjesa izomera ksilena, smjesu je potrebno prevesti u željeni *p*-izomer, a za to se inače koristi ZSM-5 (strukturni tip **MFI**) kao katalizator. Smjesa koja se uvodi u sustav pored ksilena sadrži i etilbenzen koji je potrebno dealkilirati ili još bolje, izomerizirati u ksilene, gdje svoju primjenu inače nalazi mordenit. Pretpostavljeni mehanizam izomerizacije etilbenzena prikazan je na slici 8a, a iz nje je vidljivo i prijelazno stanje koje je veličinom slično produktu. Na temelju prikazanog prijelaznog stanja ponovo je izabran kation koji će poslužiti kao OSDA u sintezi materijala koji bi trebao najefikasnije katalizirati izomerizaciju etilbenzena u ksilen.



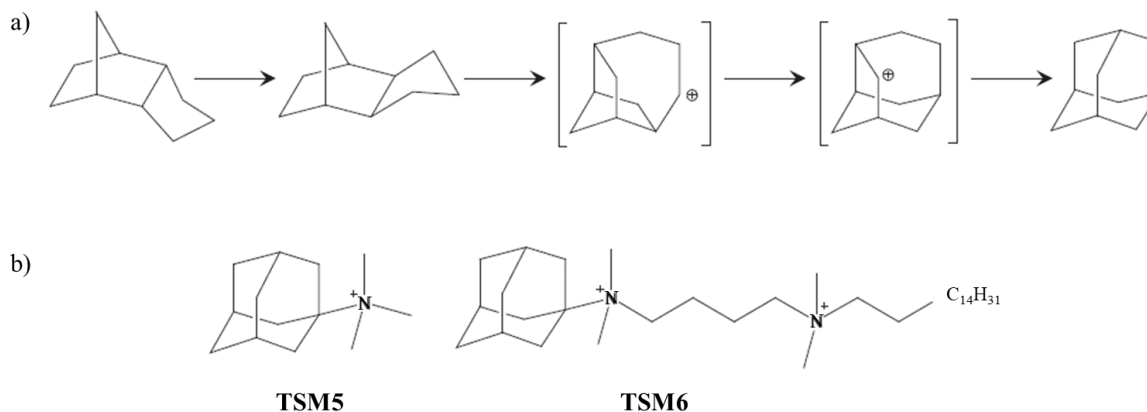
Slika 8. (a) Izomerizacija etilbenzena u ksilene (*m*-, *p*-) s pretpostavljenim prijelaznim stanjem reakcije u uglatim zagradama, (b) kation korišten kao organski usmjerivač strukture za sintezu materijala koji bi trebao katalizirati izomerizaciju etilbenzena. Prilagođeno prema ref 4.

Sinteze s OSDA prikazanim na slici 8b su pri nižim temperaturama kao produkt dale amorfni materijal. Povećanjem temperature došlo je do nastanka kristalnih materijala, konkretno nonazila (**NON**) i slojevitog silikata (oznaka LM1). Kako bi iz LM1 dobili zeolit, a pri tome zadržali dimenzije šupljina, materijal je tretiran kiselinom nakon čega je žaren kako bi se uklonio organski usmjerivač strukture, tj. oslobodio prostor za katalizu reakcije od interesa. Da se umjesto tretmana kiselinom odmah pristupilo žarenju, došlo bi do približavanja slojeva te bi novonastale šupljine bile manje od onih koje su potrebne za nastanak prijelaznog stanja katalizirane reakcije. Materijal dobiven na taj način nazvan je ITQ-64, a točna struktura mu još nije poznata. Na temelju difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku pretpostavlja se kako dobiveni materijal pripada skupini slojevitih silikata iz kojih žarenjem nastaje ferierit (**FER**). Potvrda uloge kationa kao OSDA i njegove stabilnosti pri temperaturi sinteze dobivena je spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije (NMR) koja je pokazala prisustvo pikova koji odgovaraju kationu u NMR spektru zeolita.

Uzme li se u obzir obrtni broj (TOF, engl. *turn-over frequency*, broj koji pokazuje koja količina reaktanata se potroši po molu katalizatora u jedinici vremena) po kiselom mjestu, pripremljeni materijal ITQ-64 pokazuje bolje rezultate u reakciji izomerizacije etilbenzena u ksilene od komercijalno korištenog mordenita. Ukoliko se rezultati ne normiraju na broj Brønstedovih kiselih mjesta, bolje rezultate pokazuje mordenit koji posjeduje veći broj kiselih mjesta. Dodatna prednost materijala ITQ-64 je i ta što pokazuje veću selektivnost prema željenim izomerima ksilena u odnosu na mordenit.

Sinteza adamantana izomerizacijom *endo*-triciklodekana je uzeta kao slučaj u kojem su pretpostavljeno prijelazno stanje i produkt slične veličine i oblika (slika 9). U farmaceutskoj

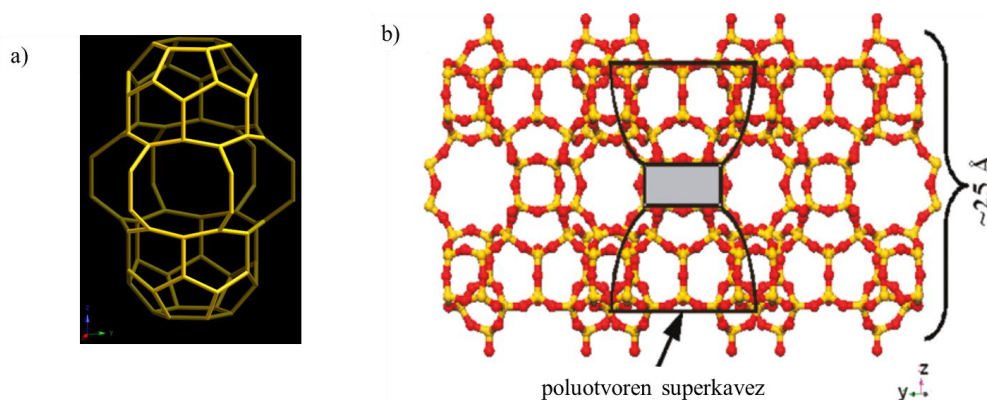
industriji i industriji polimera adamantan i njegovi derivati se često koriste pa je razumljiv i interes za optimizacijom procesa njegove sinteze.



Slika 8. (a) Izomerizacija endo-triciklodekana preko pretpostavljenog prijelaznog stanja u adamantan i (b) kationi korišteni kao usmjerivači strukture u sintezi zeolita. Preuzeto i prilagođeno prema ref 4.

*N,N,N*-trimetiladamantamonijev kation oznake TSM5 prikazan na slici 8b već se koristi kao OSDA u sintezi zeolita strukturnog tipa **CHA** i materijala ITQ-1. Zeoliti strukturnog tipa **CHA** posjeduju male šupljine, čije su dimenzije manje od onih potrebnih za difuziju reaktanata i produkata ove reakcije. Materijal ITQ-1 je visokosilikatni materijal strukturnog tipa **MWW**, te zbog manjka kiselih mjesta ne može poslužiti kao katalizator prikazane reakcije.

Zbog superkaveza koji posjeduje u strukturi, materijal strukturnog tipa **MWW** bi mogao biti dobar katalizator za ovu reakciju (slika 10). Prikazani superkavez stabiliziran je molekulom TSM5 tako da bi sličan materijal mogao biti dobar katalizator u reakciji dobivanja adamantana. Ono što ga u tome sprječava je slabija dostupnost superkaveza reaktantima, jer da bi došli do njega moraju proći kroz kanale čija dimenzija ne omogućuje njihov prolaz. Koristeći bifunkcionalni usmjerivač strukture autori su pripravili dvodimenzijski materijal poznat otprije (MIT-1, dvodimenzijski analog materijala MCM-22, strukturni tip **MWW**<sup>23</sup>). Takav materijal nema slojeve duž kristalografske osi *c* što rješava problem nedostupnosti superkaveza (slika 10b). U ovom slučaju glava bifunkcionalnog usmjerivača strukture je bio *N,N,N*-trimetiladamantamonijev kation, a rep dugi alifatski alkilni lanac (slika 8b, TSM6). Uloga lanca je sprječavanje uređivanja strukture duž kristalografske osi *c*.



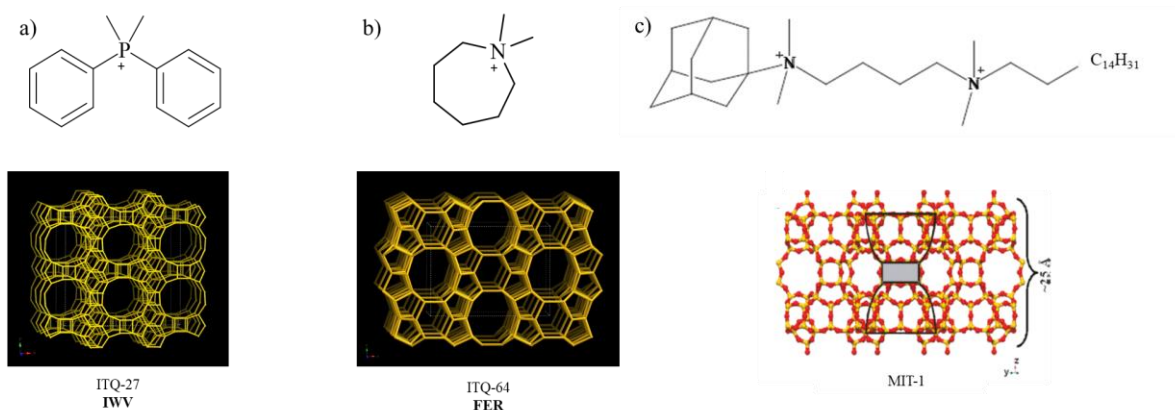
Slika 10. (a) Superkavez u materijalu strukturnog tipa **MWW**,<sup>24</sup> (b) isti zeolit pripravljen u 2D formi.<sup>25</sup>

Kako bi ispitali pretpostavke, provedena su katalitička istraživanja na 2D i 3D materijalima strukturnog tipa **MWW** (MIT-1 i MCM-22), te na zeolitima **FAU** i **BEA**. Posljednja dva su odabrana jer su zeoliti s velikim šupljinama. Iako je konverzija veća kod **FAU** i **BEA**, MIT-1 i MCM-22 su imali značajno veću selektivnost prema adamantanu. Veći stupanj konverzije i niži stupanj selektivnosti **FAU** i **BEA** objašnjeni su većim šupljinama koje olakšavaju difuziju reaktanata i produkata, te slabijom kompatibilnošću prijelaznog stanja i šupljina navedenih zeolita. Dodatno, aktivnost MIT-1 je u usporedbi s materijalom MCM-22 veća (selektivnost je očuvana) što je pripisano većoj dostupnosti superkaveza u materijalu MIT-1 u odnosu na MCM-22.



## § 3. ZAKLJUČAK

Sinteza katalizatora (u ovom slučaju zeolita) korištenjem usmjerivača strukture koji je nalik prijelaznom stanju reakcije koju bi taj zeolit trebao katalizirati dala je selektivnije katalizatore za važne industrijske procese dobivanja organskih kemikalija. Pristup je iskušan na reakcijama disproporcioniranja toluena u ksilene, izomerizaciji etilbenzena u ksilene, te dobivanju adamantana izomerizacijom *endo*-triciklodekana. Dobiveni katalizatori su otprije poznati materijali (slika 11) koje je ovaj pristup istaknuo kao kandidate za katalizatore koji bi se mogli koristiti u industriji umjesto sadašnjih (**BEA**, **MFI** i **MOR**). Dosadašnji pristupi odabiru katalizatora uvelike su se temeljili na ispitivanju katalitičkih aktivnosti velikog broja materijala. Potvrdi li se pristup obrađen u predstavljenom radu na većem broju reakcija, jedini pokušaj-pogreška pristup sintezi zeolita u budućnosti će biti pronalazak početnih uvjeta (izvori Si i Al, molarni sastav reakcijske smjese, pH, mineralizator, vrijeme i temperatura zagrijavanja) i metode sinteze. Mana ovog pristupa je pronalazak kationa koji će služiti kao OSDA, a mora oblikom i nabojem biti sličan prijelaznom stanju. Kad i ako se takav kation nađe, on mora biti stabilan pri temperaturi provođenja sinteze koja je najčešće iznad 100 °C.



Slika 11. Kationi nalik prijelaznom stanju reakcija: (a) disproporcioniranja toluena, (b) izomerizacije etilbenzena, (c) sinteze adamantana iz *endo*-triciklodekana korišteni kao organski usmjerivači strukture u reakciji pripreve katalizatora čiji su strukturni tipovi prikazani ispod kationa.<sup>24,25</sup>

## § 4. LITERATURNI IZVORI

- <sup>1</sup> R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **21** (1995) 47–78.
- <sup>2</sup> R. M. Barrer, P. J. Denny, *J. Chem. Soc.* (1961) 971–982.
- <sup>3</sup> B. Yilmaz, U. Müller, *Top. Catal.* **52** (2009) 888–895.
- <sup>4</sup> E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. Paris, A. L. Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Science* **355** 1051–1054 (2017).
- <sup>5</sup> [http://www.iza-structure.org/IZA-SC\\_FTC.htm](http://www.iza-structure.org/IZA-SC_FTC.htm) (datum pristupa 30. travnja 2022.)
- <sup>6</sup> [https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/Zeolite\\_names.html#I](https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/Zeolite_names.html#I) (datum pristupa 30. travnja 2022.)
- <sup>7</sup> C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework types, Elsevier, 2007, str. 375–378.
- <sup>8</sup> <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/CBUList.html> (datum pristupa 30. travnja 2022.)
- <sup>9</sup> R. Millini, G. Bellussi, Chapter 1: Zeolite Science and Perspectives, *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2017, str. 1–36.
- <sup>10</sup> C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **103** (2003) 663–701.
- <sup>11</sup> H. C. St. Claire Deville, *R. Se'ances Acad. Sci.* **54** (1862) 324–327.
- <sup>12</sup> A. Khaleque, M. M. Alam, M. Hoque, S. Mondal, J. B. Haider, B. Xu, M. A. H. Johir, A. K. Karmakar, J. L. Zhou, M. B. Ahmed, M. A. Moni, *Environ. Adv.* **2** (2020) 100019.
- <sup>13</sup> E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **430** (2004) 1012–1016.
- <sup>14</sup> L. Ren, Q. Wu, C. Yang, L. Zhu, C. Li, P. Zhang, H. Zhang, X. Meng, F.-S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 15173–15176.
- <sup>15</sup> B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites* **3** (1983) 282–291.
- <sup>16</sup> R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, *Catalytic composition of a crystalline zeolite*, U. S. Patent US364316A, 1967.
- <sup>17</sup> R. J. Argauer, G. R. Landolt, *Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same*, U. S. Patent US3702886A, 1972.
- <sup>18</sup> S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4647–4653.
- <sup>19</sup> T. Ikuno, W. Chaikittisilp, Z. Liu, T. Iida, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, S. Kohara, T. Wakihara, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 14533–14544.
- <sup>20</sup> F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin, 1985, str. 242.
- <sup>21</sup> M. Moliner, Y. R.-Leshkov, A. Corma, *Acc. Chem. Res.* **52** (2019) 2971–2980.
- <sup>22</sup> E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. Paris, A. L. Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Science* **355** (Suppl. Info, Fig. S3, 2017).
- <sup>23</sup> H. Y. Luo, V. K. Michaelis, S. Hodges, R. G. Griffin, Y. Román-Leshkov, *Chem. Sci.* **6**, 6320–6324 (2015).
- <sup>24</sup> <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC> (datum pristupa 13. svibnja 2022.)
- <sup>25</sup> V. V. Narkhede, H. Gies, *Chem. Mater.* **21** 4339–4346 (2009).