

**C.W.-X-Band- und
Puls-Q-Band-ESR-Untersuchungen an
Übergangsmetallzentren in Zeolithen
und an paramagnetischen
Alkalimetall-Fulleriden**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Alexander Kromer
aus Georgiewka, Kasachstan

Hauptberichter:

Prof. Dr. Emil Roduner

Mitberichter:

Prof. Dr. Michael Hunger

Tag der mündlichen Prüfung:

12.04.2013

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2013

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Dissertation selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, den 26.02.2013

Alexander Kromer

Hauptberichter:

Prof. Dr. Emil Roduner

Mitberichter:

Prof. Dr. Michael Hunger

Prüfungsvorsitzender:

Prof. Dr. Joris van Slageren

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	7
1.1	Modifizierte Zeolithe und Katalyse	7
1.2	Motivation: Neue Wege zur Phenolsynthese	9
1.3	Metallcluster in Zeolithen	12
1.4	Alkalimetall-Fulleride	14
2	Zielsetzung	17
3	Grundlagen	21
3.1	Zeolithe	21
3.1.1	Allgemeine Informationen	21
3.1.2	Struktur wichtiger Zeolithe	22
3.1.3	Modifikation der Zeolithe	27
3.2	Fullerene und Fulleride	32
3.2.1	Struktur von neutralen und anionischen C ₆₀ Fullerenen	32
3.2.2	Synthese	36
3.2.3	Methoden zur Charakterisierung	38
3.3	ESR-Spektroskopie	43
3.3.1	Grundlagen	43
3.3.2	Gepulste ESR-Spektroskopie	52
3.4	Magnetismus und die SQUID-Magnetometrie	59
4	Experimentelle Methoden und Datenanalyse	64
4.1	Kontinuierliche X-Band-ESR-Spektroskopie	64
4.2	Q-Band-ESR-Spektroskopie	66
4.3	SQUID-Magnetometrie	71
4.4	Datenanalyse	72

5	Ergebnisse und Diskussion	74
5.1	Untersuchungen der Benzoloxidation an Cu/ZSM-5	77
5.1.1	Präparation und Zusammensetzung	77
5.1.2	Charakterisierung von Kupfer-Zentren	81
5.1.3	Benzol-Adsorption	95
5.1.4	Spin-Trapping von Intermediaten	111
5.2	Untersuchungen von Pt-Clustern im KL-Zeolith	122
5.2.1	Präparation	122
5.2.2	Echo-detektierte Q-Band-ESR	124
5.2.3	Gepulste ENDOR-Spektroskopie	130
5.2.4	Spin-Gitter-Relaxation	132
5.2.5	Diskussion	134
5.3	Untersuchungen von Alkalimetall-Fulleriden	136
5.3.1	Synthese und Präparation	136
5.3.2	Strukturbestimmung	138
5.3.3	Rb- und Cs-Fulleride	142
5.3.4	K-Fullerid	149
5.3.5	Elektrische Leitfähigkeit in KC_{60}	153
5.3.6	Diskussion	159
6	Zusammenfassung	162
7	Summary	169
	Literatur	175
	Abbildungsverzeichnis	192
	Tabellenverzeichnis	193
	Abkürzungsverzeichnis	194

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2008 bis Februar 2013 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Emil Roduner für die Überlassung dieses hoch interessanten und spannenden Themas, für seine großzügige Förderung dieser Arbeit, für seine Geduld und ständige Bereitschaft bei unseren vielen fachlichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Michael Hunger danke ich für die Übernahme des Korreferats und Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und für seine ständige Gesprächsbereitschaft bei der Auswertung der ESR- und SQUID-Messungen.

Herrn Dr. Herbert Dilger danke ich herzlich für seine stetige Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei den technischen Problemstellungen und bei der Auswertung von Spektren.

Ein großer Dank gilt auch Herrn Dr. Igor Tkach für die Einführung und seine Unterstützung im Gebiet der gepulsten ESR-Spektroskopie noch während meiner Diplomarbeit und für seine große Hilfe bei der Reparatur der gepulsten Mikrowellenbrücke.

Einen wichtigen Beitrag zur dieser Arbeit haben die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt Walter Ottmüller, Jochen Graf, Thomas Weigend und Timon Gold, die Mitarbeiter der Elektronik-Werkstatt Jürgen Hufke und Boris Tschertsche sowie unser Glasbläser Werner Hopf geleistet. Für ihre hervorragende Arbeit möchte ich herzlich danken.

Die chemisch-technischen Assistentinnen Frau Gabrielle Bräuning und Frau Beatrice Omiecienski danke ich für ihre Hilfe bei meiner Arbeit im Labor.

Die Gelegenheit möchte ich nutzen, Frau Inge Blankenship, Frau Susan Luginsland und Frau Marie-Luise Latteyer für ihre Hilfe in der administrativen Fragen zu danken.

Herrn Dr. Konstantin Amsharov, Herrn Dr. Ulrich Wedig und Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Martin Jansen danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit im Bereich der Alkalimetall-Fulleriden.

Meinen ehemaligen und gegenwärtigen Kollegen und Kolleginnen Tanja Archipov, Elena Aleksandrova, Olga Lechner, Augusta Bianca Ene, Christopher Jensen, Jesus Zerpa Unda, Tobias Kittel, Anette Teifel, Steffen Hink und Andreas Dreizler danke ich für das angenehme und freundliche Arbeitsklima.

Herrn Raphael Marx gilt mein Dank für die Hilfe bei der Durchführung der SQUID-Messungen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Mutter Klara, meinem Vater Woldemar, meinem Bruder Viktor und meiner Freundin Alena, die mich liebevoll und großzügig unterstützt und viel Geduld aufgebracht haben, dass ich ihnen während der Erstellung dieser Arbeit wenig Zeit widmen konnte.

Alexander Kromer

1 Einführung

1.1 Modifizierte Zeolithe und Katalyse

Übergangsmetallionenhaltige Zeolithe zeigen außergewöhnliche Aktivitäten als heterogene Katalysatoren in selektiven Oxidations- und Reduktionsreaktionen [1]. Die Gerüststruktur sowie die Natur und die Lage der sogenannten Extra-Gerüst-Kationen spielen eine fundamentale Rolle in den Prozessen der heterogenen Katalyse. Die Funktion eines Übergangsmetalls z.B. für die Reduktion, Hydrogenierung und Oxidation wird mit den aciden Funktionen der Zeolithe verknüpft. Wenn die Metallionen dabei in den Zeolithkanälen lokalisiert sind, können nur die gewünschten Moleküle die katalytisch aktiven Zentren erreichen [2]. Solche einzigartige und faszinierende Eigenschaften der übergangsmetallhaltigen Zeolithe öffnen damit neue Wege für ihre Anwendung in der Adsorption, den photochemischen Prozessen und der Katalyse [3]. Die selektive katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen nimmt in der modernen heterogenen Katalyse eine besondere Stellung ein und ermöglicht einen einfachen Weg für die Funktionalisierung der Kohlenwasserstoffe. Eine der größten Herausforderungen der modernen industriellen Chemie stellt die partielle Oxidation von Aromaten dar [4].

Phenole sind vielseitige chemische Intermediate für die Synthese von zahlreichen petrochemischen Produkten wie Phenolharze, Bisphenole, Caprolactam, Anilin, Pikrinsäure, Salicylsäure sowie anderen substituierten Phenolkomponenten [5–7]. Die wohlbekanntesten antiseptischen Eigenschaften von Phenol werden zusätzlich in der Industrie und der Medizin ausgenutzt. Über 90% des weltweit industriell produzierten Phenols (auch Aceton) basiert auf dem sogenannten "*Cumol-Prozess*". Die Produktionskapazität betrug im Jahr 2009 insgesamt bis zu 11 Millionen Tonnen Phenol [8]. Der konventionelle "*Cumol-Prozess*" beinhaltet drei Reaktionsschritte: (I) Alkylierung von Benzol mit Propen zu Isopropylbenzol (Cumol), (II) Oxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid und (III) Hydrolyse zu Phenol und Aceton als Nebenprodukt [9]. Auf die genauere Betrachtung des

Cumol Prozesses wird im Kapitel 1.2 eingegangen. Der Vorteil des dreistufigen Prozesses besteht hauptsächlich in der Umsetzung von zwei relativ preiswerten Chemikalien, Benzol und Propen, in zwei hochwertige Produkte Phenol und Aceton. Allerdings, die Wirtschaftlichkeit des Cumol-Prozesses hängt stark von der Nachfrage nach dem Nebenprodukt Aceton auf dem Weltmarkt ab [10]. Aus ökologischen Gründen stellt der Einsatz von Aluminiumchlorid sowie Phosphor- und Schwefelsäure eine enorme Belastung für die Umwelt dar. Aus diesen Gründen sind die Industrie und die Wissenschaft daran interessiert, neue einstufige Synthesen zur Phenoldarstellung mit höchster Selektivität und Ausbeute sowie energetisch als auch ökonomisch, möglichst ohne Nebenprodukten, zu entwickeln. Eine nützliche Methode der traditionellen Synthese ist die direkte Oxidation (auch Hydroxylierung genannt) von Benzol mit einem Oxidationsmittel über festen modifizierten Zeolith-Katalysatoren. Obwohl die direkte Oxidation von Benzol vorteilhaft ist, stößt die Entwicklung eines passenden Katalysators auf enorme Probleme wie Katalysatordeaktivierung durch Verkokung, was die Verringerung der Ausbeute sowie die verkürzte Lebenserwartung des Katalysators zur Folge hat [11–14]. Die Koksbildung hängt direkt vom Porensystem des Zeolithen, der Reaktionsbedingungen und der Natur des Reaktanden ab [15].

Eisen- und kupferhaltige Zeolithe, insbesondere Fe-ZSM-5 und Cu-ZSM-5, spielen bereits eine wichtige Rolle im Abbau von Stickstoffoxiden und der direkten Oxidation von Methan zu Methanol [16–24]. Die Forschungsgruppe von Iwamoto beschrieb bereits 1986 die ersten erfolgreichen Experimente zum Emissionsabbau von Stickstoffoxiden an Cu-MFI* (Strukturtyp, zu dem auch ZSM-5 gehört) und Cu-FAU Katalysatoren [16]. Überausgetauschte Cu-MFI Proben zeigen dabei eine hohe katalytische Aktivität im Abbau von Stickstoffoxiden. Die Schlüsselrolle spielt in diesem Prozess die sogenannte *Autoreduktion* von Cu^{2+} und anderen Übergangsmetallionen. Dabei wird oberhalb einer bestimmten Temperatur die Oxidationszahl des ausgetauschten Metallions partiell und reversibel verringert.

Groothaert et al. berichteten 2005 zuerst über die selektive Oxidation von Methan zu Methanol an Cu-ZSM-5 [25]. Durch die Aktivierung des Katalysators mit Sauerstoff entstehen katalytisch aktive Metall-Sauerstoff-Komplexe, die die Umwandlung von Methan in Methanol bereits ab 398 K ermöglichen. Diese Art der Sauerstoff-Aktivierung ist bereits in der Natur bekannt. Für den Sauerstofftransport werden Sauerstoffmoleküle im

*engl. *mordenite framework inverted*

Protein Hämocyanin als (μ - η^2 : η^2 -peroxo)Dikupfer-Zentren gebunden [26]. Disauerstoff-Dikupfer-Spezies fungieren ebenfalls im Enzym Tyrosinase als aktive Zentren, die die Hydroxylierung von Phenolen zu *o*-Diphenolen sowie die Oxidation von *o*-Diphenolen zu *o*-Chinonen katalysieren [26].

1.2 Motivation: Neue Wege zur Phenolsynthese

Der Cumol-Prozess wurde bereits im Jahre 1944 von Heinrich Hock entwickelt. Er ist auch unter den Namen "*Hock'sche Phenolsynthese*" oder "*Hock-Verfahren*" bekannt und spielt auch heute nach fast 70 Jahren immer noch eine Hauptrolle in der industriellen Phenolsynthese (Abbildung 1.1) [27]. Aus dem Propen der Crackgase und Benzol erhält man durch

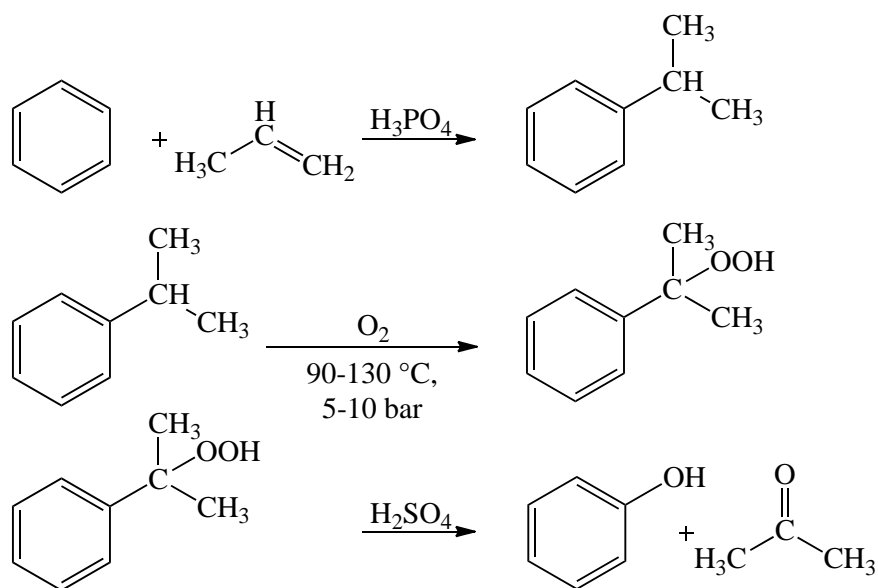


Abbildung 1.1: Cumol-Prozess.

Friedel-Crafts-Alkylierung Cumol. Durch die anschließende Oxidation mit Luftsauerstoff entsteht Cumolperoxid. Dieses wird mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und Phenol gespalten [28]. Zusätzlich zum Cumol-Verfahren gewinnt man Phenol aus Steinkohleteer oder durch Oxidation von Toluol.

In der Literatur wurden bereits zahlreiche Möglichkeiten der Einschnitt-Oxidation von Benzol zu Phenol vorgestellt. Allgemein handelt es sich dabei um die Oxidationsre-

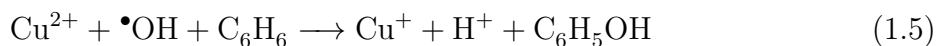
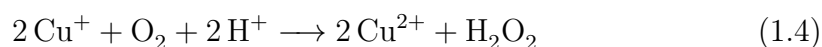
aktionen von Benzol mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln über den festen Zeolith-Katalysatoren. Bereits Anfang der achtziger Jahre entwickeln Iwamoto et al. die Methode der direkten Hydroxylierung von Benzol zu Phenol mit Distickstoffoxid (N_2O) über einem $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ Katalysator und berichten über einen Benzolumsatz von 11% bei einer Phenolselektivität von 45% [29]. Der erste Erfolg der Zeolith-katalysierten Hydroxylierung von Benzol in der Gasphase mit einer Phenolausbeute von 8.1% mit Distickstoffmonoxid als Oxidant wurde von Suzuki et al. in 1988 publiziert [30]. Als Feststoffkatalysator wurde hier die saure Form des ZSM-5 eingesetzt. Das breite Interesse an Zeolithen führte zu den Einsatz an verbesserten und weiterentwickelten Feststoffkatalysatoren. Ribera et al. setzten die mit Eisenionen modifizierte Form des ZSM-5-Zeolithen ein und steigerten die Benzolumsatzung bis zu 27% und die Phenolselektivität bis zu 99% [31]. Panov et al. postulieren einen Reaktionsmechanismus, in dem die katalytisch aktiven Zentren des Zeolithen, sogenannte α -Zentren, im ersten Reaktionsschritt für die Ausbildung von aktiven atomaren Sauerstoff-Spezies durch die Zersetzung von N_2O zuständig sind. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Brechung der inaktiven C-H-Bindung von Benzol. Desorption von Phenol und die Freisetzung von aktiven α -Zentren schließen den katalytischen Kreislauf ab.



Der Einsatz von N_2O als Oxidationsmittel zur Phenolherstellung wird von mehreren Arbeitsgruppen erforscht. Solutia Inc. baute in 2001 die erste Pilotanlage zur einstufigen Phenolherstellung (AlphOxTM-Prozess) durch direkte Oxidation mit Distickstoffoxid [32]. Das teure Oxidationsmittel wird als Nebenprodukt aus der eigenen Adipinsäureproduktion eingesetzt.

Die Oxidation von Benzol kann aber auch in der flüssigen Phase stattfinden. Einige Studien zeigen die Umsetzung von Benzol zu Phenol mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel [33–36]. Als Katalysatoren wurden hier Vanadiumoxid sowie Vanadium-substituierte Heteropolymolybdänsäure eingesetzt. Ein interessanter Reaktionsmechanismus für die Oxidation von Benzol zu Phenol mit molekularem Sauerstoff in der flüssigen Phase wurde

von Kitamura et al. vorgeschlagen [37].



Die höchste Ausbeute (2.4%) wird durch den Einsatz von Cu/HY-Zeolith als Katalysator sowie Ascorbinsäure als Reduktionsreagenz unter milden Reaktionsbedingungen erzielt. Im ersten Reaktionsschritt wird Cu^{2+} zu Cu^+ mit Hilfe der Ascorbinsäure reduziert (1.3). Durch die Reaktion von monovalentem Kupfer mit molekularem Sauerstoff im sauren Medium (1.4) wird intermediär Wasserstoffperoxid gebildet. In Anwesenheit von Cu^+ zerfällt Wasserstoffperoxid unter Bildung von OH-Radikalen und Oxidation von Kupfer. Anschließend reagieren die Hydroxyl-Radikale mit Benzol unter Bildung von Phenol (1.5). Häusser et al. haben die *in-situ* gebildeten Hydroxyl-Radikale am Cu-HY-Zeolith durch die Spin-Trapping-Methode mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) nachgewiesen [38].

Die einstufige Phenolsynthese aus Benzol und molekularem Sauerstoff in der Gasphase stellt eine der attraktivsten Methoden der heterogenen Katalyse dar. Allerdings, die größte Herausforderung bei diesem Prozess ist die Aktivierung und die Insertion von Sauerstoff in den energetisch stabilen Benzol-Ring. Aus dem heutigen Entwicklungsstand ist die Ausbeute an Phenol und die Selektivität zu gering für den industriellen Einsatz.

Im Labormaßstab wurden bereits erste bemerkenswerte Erfolge erzielt. Bal et al. erreichten in einer Gasphasenreaktion mit einem Rhenium-Katalysator auf HZSM-5 eine Produktselektivität von Phenol bis zu 94% [39]. Durch den Einsatz des bimetallischen PtRe/ZSM-5-Katalysators stieg die Produktselektivität bis auf 96% bei 30% Konversion von Benzol. Allerdings eine solche hohe Selektivität kann nur in Anwesenheit von Ammoniak erreicht werden, das für die Ausbildung und die Stabilisierung von katalytisch aktiven Re_{10} -Cluster entscheidend ist. Die Re_{10} -Cluster sind instabil in Sauerstoff in Abwesenheit von Ammoniak. Sauerstoff ist hier nicht nur für die Umwandlung von Benzol in Phenol verantwortlich, sondern verursacht auch konkurrierend die Umwandlung von aktiven Rhenium-Cluster in inaktive ReO_4 -Monomere. Der Reaktionsmechanismus wurde mittels *in-situ* DXAFS Spektroskopie und mit DFT-Rechnungen genauer unter-

[†]Ascorbinsäure

[†]Dehydroascorbinsäure

sucht [40]. Entscheidend für die Phenolbildung ist die kompetitive Adsorption von Benzol und Sauerstoff am Re-Cluster. Anschließend dissoziiert O_2 zu $O=Re$ und greift dabei das Benzolmolekül mittels Sauerstoffübertragung an.

1.3 Metallcluster in Zeolithen

Kleine Cluster von Übergangsmetallatomen zeigen starke Variationen in Abhängigkeit von ihrer Größe nicht nur in physikalischen und elektronischen Eigenschaften, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten [41]. Die Größe der Metallcluster erstreckt sich in einem Bereich zwischen 10 und 10000 Atomen und stellt einen kontinuierlichen Übergang vom einzelnen Atom bis zum makroskopischen Festkörper dar. Die Ursache für das charakteristische Verhalten von Metallclustern liegt im hohen Anteil von Oberflächenatomen zu der Gesamtzahl der Atome im Cluster, deren Anzahl bei Clustern von etwa 2 nm und weniger sogar die Anzahl der inneren Atome übertrifft, sowie in der diskreten Natur der elektronischen Zustände. Dadurch unterscheiden sich die elektronischen Zustände der Cluster von Bandstrukturen der makroskopischen Festkörper. Unter der Größenordnung von 100 nm hängen solche Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Farbe (Wellenlänge der optischen Übergänge), Ionisierungspotenzial, katalytische Aktivität, magnetische Eigenschaften wie Koerzitivkraft, Permeabilität und Sättigungsmagnetisierung, stark von der Größe der Partikel ab. Zusätzlich treten bei fallender Anzahl der Atome im Cluster die Quanteneffekte auf. Beim Vergleich der Bandlücken vom makroskopischen Metall mit der Bandlücke der einzelnen Atome oder Cluster des gleichen Metalls, stellt man einen deutlichen energetischen Unterschied zwischen dem Valenz- und Leitungsband fest. Die Abhängigkeit der Zustandsdichte mit der Anzahl der Atome im Cluster hat zur Folge, dass es zum Übergang vom metallischen Leiter und zum Halbleiter oder sogar zum Isolator kommt, wenn der Abstand zwischen diskreten Energieniveaus im Spektrum in gleicher Größenordnung mit den charakteristischen energetischen Parametern wie kT , μH oder $\hbar\omega$ ist [41]. Aus diesen Gründen werden kleine Cluster im großen Maßstab industriell in Katalysatoren, elektronischen Materialien, Sensoren etc. eingesetzt [42].

Die effektive ökonomische Nutzung von Edelmetallen kann verbessert werden, indem man die Größe der Cluster reduziert, so dass die Mehrzahl der Atome an der Reaktion teilnehmen. Zeolithe mit ihren ausgebildeten Strukturelementen wie Kanälen und Käfigen in der Dimension von einigen Angström sind hervorragende Matrixmaterialien zur Herstel-

lung kleiner katalytisch aktiver metallischer Nanocluster. Eine breite Anwendung in der industriellen Katalyse finden metall- bzw. metallclusterhaltige saure Zeolithe. Sie finden ihren Einsatz in der formselektiven Hydrogenierung, Hydroalkylierung, Isomerisierung, Hydroisomerisierung, Hydrocracking und der katalytischen Reformierung [43].

Platincluster auf porösen Trägern sind hoch aktive Katalysatoren für die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation, NO_x -Umwandlung sowie für die Beseitigung der restlichen Kohlenwasserstoffe aus den Autoabgasen [44]. In den Zeolithporen zeigen sie selektive katalytische Eigenschaften für Dehydrocyclisierung von langkettigen Paraffinen zu Aromaten [45]. In der Literatur werden einige Methoden zur Synthese von hochdisperssem Platin in Zeolithen ausführlich beschrieben [44,46,47]. Die Größe der Cluster wird häufig durch die „magischen Zahlen“ bestimmt, wobei für Cluster mit der Atomzahl $n > 12$ besonders häufig die Struktur des Ikosaeders vorkommt. Im ersten Schritt werden kationische Platinamin-Komplexe in wässriger Lösung gegen Kationen im Zeolith ausgetauscht oder als $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ in den Zeolithen imprägniert. Nach der Kalzinierung werden die NH_3 -Liganden sowie Wasser aus dem metallhaltigen Zeolithen entfernt. Anschließend werden Pt-Kationen mit molekularem Wasserstoff reduziert. Jeder Schritt in der Synthese der Pt-Cluster ist von hoher Bedeutung, den sie können die Größe der Partikel sowie deren katalytische Aktivität stark beeinflussen [48]. Bei der nachfolgenden Kalzinierung sollte die Autoreduktion von Metallionen durch hohen Luft- oder Sauerstofffluss sowie niedriger Heizrate vermieden werden. Die Verteilung der Platincluster mit unterschiedlicher Anzahl von Pt-Atomen in der Zeolithstruktur ist nicht gleichmäßig. Nur bestimmte Cluster mit abgeschlossener Schalenstruktur, die durch sogenannte *magische Zahlen* definiert sind, werden bevorzugt gebildet und ergeben unterschiedliche dicht gepackte polyedrische Strukturen [49]. Die typische Struktur der Platincluster besteht aus 12 äquivalenten Atomen in der ikosaedrischen oder cuboktaedrischen Anordnung, die ein zentrales Pt-Atom umschließen.

Bei der Reduktion mit H_2 entstehen Protonen, die die aciden Eigenschaften des Zeolithen stark beeinflussen [46]. Einige Protonen überbrücken Pt-Cluster mit Sauerstoffatomen des Zeolithgerüsts, was zu dem erwünschten Stabilisierungseffekt von Clustern in den Poren führt. Die Untersuchung der Adsorption von Wasserstoff an metallischen Clustern ist von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Elementarschritte der katalytischen Reaktionen. Die Chemisorption von Wasserstoff beeinflusst den elektronischen Zustand von metallischen Clustern und kann auch ihr katalytisches Verhalten sowie ihre Eigenschaften verändern. Ausgehend von der Stöchiometrie der Chemisorption mit einem adsorbierten

Wasserstoffatom pro Pt-Atom an der Oberfläche, lässt sich die Dispersion der Metallatome, definiert als der Quotient der Oberflächenatome und der Gesamtzahl der Atome im Cluster, bestimmen.

1.4 Alkalimetall-Fulleride

Aufgrund ihrer elektronischen Struktur können Fullerene leicht von Alkali- oder Erdalkalimetallen reduziert werden. Alkalimetall-Fulleride, (A_xC_{60}) mit $A = \text{Na, K, Rb, Cs}$ und $x = 1-6$, sind Vertreter einer bereits reichen Familie von C_{60} -Derivaten. Seit der Entdeckung der Leitfähigkeit sowie der Supraleitfähigkeit bei A_3C_{60} der Alkalimetall-Fulleride genießen sie beachtliches Interesse [50]. Das erste Alkalimetall-dotierte Fullerid mit supraleitenden Eigenschaften war K_3C_{60} mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 18 \text{ K}$ [51]. In kurzer Zeit wurde eine Vielzahl der Alkalimetall-Fulleriden synthetisiert und auf ihre Festkörpereigenschaften untersucht. Rosseinsky et al. [52] und Holczer et al. [53] berichten unabhängig voneinander die Steigerung der Sprungtemperatur in Rubidium- und Cäsium-dotierten Fulleriden auf 28 bzw. 30 K. Die Stöchiometrie von A_xC_{60} als auch die Alkalimetallatome mit $A = \text{Na, K, Rb, Cs}$ wurde systematisch variiert. Außerdem wurden gemischte Alkalimetallkomponenten $M_n^1M_m^2$ ($M^1, M^2 = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) [54, 55] sowie gemischte Alkali/Erdalkalimetall-Verbindungen synthetisiert [56–58]. Die Reduktion von C_{60} mit Alkalimetallen findet durch direkte Umsetzung statt. Dabei reagieren höhere Homologe aufgrund der höheren Dampfdrucke leichter. Die Umsetzung erfolgt durch die stöchiometrische Zugabe von Metall und Fulleren in einem abgeschlossenen Rohr unter Ausschluss von Sauerstoff bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [53].

Alkalimetall-Fulleride können ebenfalls in flüssiger Phase synthetisiert werden [59–61]. K_nC_{60} und Rb_nC_{60} Komponente wurden durch direkte Umsetzung von Alkalimetallen in einer Toluol-Fullerid-Suspension erhalten [60]. Während der Reaktion scheiden sich die entstandenen Alkalimetall-Fulleride als schwarzer Niederschlag ab. Ein schneller und leichter Weg für die Darstellung von supraleitenden Salzen ist die direkte Umsetzung von C_{60} mit Alkalimetallen im flüssigen Ammoniak [61]. Nach dem Entfernen von Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch werden die Produkte in evakuierten Quarzampullen bei Temperaturen zwischen 225 und $350 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Auf diesem Weg können große Mengen an supraleitenden Komponenten M_3C_{60} mit $M_3 = K_3, Cs_3, Rb_3, CsRb_2, RbCs_2$ erhalten werden. Die höchste bekannte Sprungtemperatur von $T_c = 40 \text{ K}$ wurde an Cs_3C_{60} bei

15 kbar Druck gemessen [62].

Alkalimetallfulleride sind Interkalationsverbindungen, in denen die Metallatome in die Oktaeder- oder Tetraederlücken des kubisch-flächenzentrierten, kubisch-innenzentrierten oder tetragonal-innen-zentrierten Fulleridkristalls eingelagert sind. In der Fullerid-Phase M_2C_{60} werden zwei Tetraederlücken der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle von Metallatomen besetzt [63]. Werden nur Oktaederplätze von Metallatomen besetzt, resultiert eine Struktur mit der Zusammensetzung MC_{60} , die im Steinsalz-Gitter kristallisiert. In der Zinkblende-Struktur von MC_{60} werden die Hälfte der Tetraederlücken von Alkalimetall besetzt. Die Größe der Alkalimetallatome und auch der Dotierungsgrad bestimmen die gebildete Struktur der Alkalimetall-Fulleride. Größere Alkalimetallionen wie Rb und Cs sind für die Tetraederlücken zu groß, bilden aber trotzdem die Verbindungen des Typs M_3C_{60} . Umgekehrt, sind alle Alkalimetallionen kleiner als die Oktaederlücken. Dies hat zur Folge, dass die Größe der Metallionen das Kristallgitter beeinflusst [55]. Alle supraleitende Fulleride weisen die M_3C_{60} -Stöchiometrie und die flächen-zentrierte Struktur auf. Aus diesem Grund beeinflusst die Ausdehnung der Gitterkonstante die Sprungtemperatur T_c von Fulleridsalzen. Die Zunahme der Gitterkonstante durch das schwerere Gegenion führt zur schwächeren Überlappung zwischen zwei benachbarten Molekülen und die Bandbreite nimmt ab. Daraus resultiert eine höhere Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Für das Vorhandensein der Supraleitfähigkeit ist immer der trianionische Zustand von C_{60} verantwortlich. In diesem Fall entsteht das Leitungsband aus drei ungepaarten Elektronen im halb gefüllten t_{1u} -Orbital (s. Abbildung 3.6). Dies gibt Anlass zur höchst möglichen Leitfähigkeit von trianionischen Fulleridsalzen [62].

Einer der wichtigen Aspekte in modifizierten Kohlenstoff-basierten elektrischen Leitern und Supraleitern ist ihre Dimensionalität. Die ersten eindimensionalen elektronischen Leitungseigenschaften wurden bei graphitischen röhrenförmigen Komponenten anhand von Bandstrukturrechnungen prognostiziert [64]. Eine quasi-eindimensionale elektronische Struktur mit einem Übergang zum Spindichtewellen-Grundzustand* unterhalb von 50 K wurde in der stabilen Phase des orthorhombischen Polymers RbC_{60} gefunden [65]. Unter 350 K ist die orthorhombische Phase die stabilste für RbC_{60} . Die C_{60}^- -Anionen bilden Kanäle entlang der kristallographischen a-Achse mit ungewöhnlich kleinen intramolekularen Abständen. Dadurch resultiert das Leitungsband aus dem einfach besetzten t_{1u} -Orbitalen entlang der polymeren Fulleridkanäle. Eine ähnliche Situation wird auch

*engl.: spin density wave

beim polymeren CsC_{60} beobachtet. Die elektronische Struktur, berechnet für einen einzelnen polymeren Fulleridkanal hat ein sehr schmales Leitungsband, für das die intramolekularen Wechselwirkungen von großer Bedeutung sind [66]. Bei über 50 K weisen beide polymere Metalle eine große, schwach temperaturabhängige Spinsuszeptibilität und eine tieffrequente, elektrische Leitfähigkeit auf. Magnetische Messungen mittels NMR- und ESR-Spektroskopie bestätigen den 1D-Charakter beider Komponente [66]. Unter 50 K findet bei RbC_{60} und CsC_{60} ein Phasenübergang in den nichtmetallischen, magnetisch geordneten Zustand statt [67]. Interessanterweise wurde dieser Übergang für das scheinbar isostrukturelle KC_{60} -Salz nicht beobachtet. Die Röntgenbeugung an RbC_{60} und CsC_{60} zeigt aber, dass die aufgespannte Fläche aus den intermolekularen Bindungen parallel zwischen den benachbarten Polymerkanälen ist. Dadurch haben die benachbarten Kanäle in RbC_{60} gleiche Orientierung. Die benachbarten Polymerkanäle in KC_{60} sind dagegen antiparallel orientiert [68].

2 Zielsetzung

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Anwendung der gepulsten ESR-Spektroskopie auf unterschiedliche paramagnetische Systeme. Für die Echo-detektierten ESR-Experimente wurde ein im Institut entwickeltes gepulstes Q-Band-ESR-Spektrometer [69] eingesetzt. Im Laufe der Promotion wurde das gepulste Q-Band-Gerät betreut und auf die untersuchten Systeme angepasst. Insgesamt wurden drei unterschiedliche Bereiche erforscht. Zusätzlich zu den gepulsten Experimenten wurden vor allem kontinuierliche Messungen am kommerziellen X-Band-Gerät durchgeführt. Zur Lösung der unterschiedlichen Fragestellungen wurden auch andere Methoden wie Elementaranalyse, SQUID-Magnetometrie und die Röntgenstrukturanalyse eingesetzt.

Das erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der katalytischen Oxidation von Benzol zu Phenol mit molekularem Sauerstoff auf dem Kupfer-haltigen ZSM-5-Zeolith. Der Umsatz an Benzol sowie die Selektivität der Oxidationsreaktion sind stark von der Natur der katalytisch aktiven Zentren in Zeolithen abhängig. Zur Beginn sollten sie durch die Kombination mehrerer Methoden charakterisiert werden. Dabei ist die Kernaufgabe zu klären, welche Kupferkomplexe an welchen Stellen im Zeolithgerüst und in welcher Konzentration gebildet werden. Zusätzlich sollte untersucht werden, welche Komplexe für die Bildung der produktrelevanten Zwischenstufen von Bedeutung sind. Um die Ausbeute an Phenol zu beeinflussen, müssen einzelne Zwischenschritte der Reaktion durch die Identifizierung der radikalischen Zwischenstufen aufgeklärt werden. Zur eindeutigen Bestimmung der intermediären Radikale wurde die Spin-Trapping-Methode eingesetzt. Der Art der radikalischen Zwischenstufen ist von der Natur der aktiven Zentren abhängig. Neben den paramagnetischen Kupfer(II)-Zentren treten zusätzlich ESR-inaktive Spezies wie Kupfer-Sauerstoff-Dimere auf, die bereits mittels ESR und EXAFS nachgewiesen worden sind. Die katalytische Aktivität solcher Zentren wurde bereits im Enzym Tyrosinase [70] ausführlich erforscht. Durch den Einsatz der SQUID-Magnetometrie war das magnetische Verhalten der eingesetzten Proben zu überprüfen. Das Vorhandensein

der antiferromagnetisch gekoppelten Dimeren sollte durch das spezifische Curie-Weiss-Verhalten nachgewiesen werden. Die Spinkonzentrationsänderung während der Benzol- und Sauerstoffadsorption sollte mit Hilfe der entwickelten Flussapparatur unter Einsatz der quantitativen ESR-Technik *in situ* untersucht werden.

Das Studium der Benzoladsorption an katalytisch aktiven Zentren in ZSM-5 hat eine große Bedeutung für die Steigerung der Phenolausbeute. Eine weitere Fragestellung ist die strukturelle Aufklärung und die Identifizierung der gebildeten Adsorptionskomplexe. Durch Erweiterung der Elektronenspinresonanz zur Elektron-Kern-Doppelresonanz sollte die Kopplung zwischen den Nachbarkernen (z.B. Protonen am Benzolring) und dem Elektronenspin im Cu(II) studiert werden. Insbesondere lässt die gepulste ENDOR-Spektroskopie mit den klassischen Davies- und Mims-Sequenzen wertvolle Aussagen über die Struktur der Adsorptionskomplexe zu. Anschließend sollte die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten von beladenen sowie unbeladenen Proben, $T_1(T)$ und $T_2(T)$ mit Hilfe von geeigneten Messequenzen untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die paramagnetischen Platin-Cluster im KL-Zeolith mit Hilfe der gepulsten ESR-Technik untersucht. Durch ihre außergewöhnliche katalytische Eigenschaften genießen Pt-Cluster ein hohes wissenschaftliches Interesse. Dispergiert im Zeolith-Gerüst zeigen solche Nanopartikel eine hohe katalytische Aktivität in der Petrochemie wie die Isomerisierung oder die Hydrierung von Aromaten. Die Hauptziele in der Erforschung von Platinteilchen auf den Zeolith-Trägern mittels gepulster ESR-Spektroskopie sind die Identifizierung und die Charakterisierung der gebildeten paramagnetischen Metallzentren. Neben der Fragestellungen zu Pt-Clustern sollte zusätzlich die Wechselwirkung von Nachbarkernen wie Wasserstoff untersucht und diskutiert werden. Da die kleinen Hyperfeinkopplungen der Protonen mit dem Elektronenspin im Platin-Cluster im Q-Band meistens nicht aufgelöst sind, werden spezielle Techniken wie die gepulste Elektron-Kern-Doppelresonanz eingesetzt, um die Kernübergänge zu detektieren. Mit Hilfe der experimentellen ENDOR-Spektren sollten die Pt-H-Abstände an unterschiedlichen Adsorptionszentren bestimmt werden. Zusätzlich wurde die Auswirkung des Isotopenaustausches durch die Adsorption von Deuterium statt Wasserstoff untersucht. Die Adsorption von Wasserstoff an metallischen Clustern hat eine große Bedeutung für das Verständnis der elementaren Reaktionsschritte der katalytischen Reaktionen, die mit der Chemisorption und dem Spillover von Wasserstoff auf der Oberfläche der Metallpartikel in Verbindung gebracht werden.

Durch das gezielte Beeinflussen der Pulslängen und der Leistung der eingestrahnten MW-Pulse bei den Echo-detektierten Pulssequenzen wurden die unterschiedlichen Platin-Spezies hinsichtlich unterschiedlichem Relaxationsverhalten voneinander getrennt. Zusätzlich sollten die Vorteile der höheren Mikrowellenfrequenz gegenüber dem konventionellen X-Band ausgenutzt werden. Ein weiterer Aspekt ist es, das Relaxationsverhalten sowie die magnetischen Eigenschaften der eingesetzten Proben zu untersuchen. Dazu wurden die temperaturabhängigen Echo-Experimente und die Relaxationsmessungen durchgeführt. Im dritten Teil der Arbeit wurden die Alkalimetall-Fulleride (AC_{60} , mit $A = K, Rb$ und Cs) spektroskopisch untersucht. In Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung wurden die Einkristalle der monoanionischen Fulleridsalze in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen hergestellt. Für die Herstellung der Fullerid-Einkristalle sollte die von *Kozhemyakina* und *Jansen* [71] entwickelte Temperaturdifferenzmethode angewandt werden. Die Synthese erfolgte von W. Gutjahr im Rahmen seines Forschungspraktikums im Institut für Physikalische Chemie (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. E. Roduner) und dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen). Die Einkristalle sollten mit Hilfe der magnetischen Resonanzspektroskopie und SQUID untersucht und die gewonnenen Daten mit den Ergebnissen der Röntgenkristallanalyse verglichen werden.

Um die Orientierungsabhängigkeit der gepulsten ESR-Spektren zu bestimmen, wurde ein Goniometer speziell für das Q-Band-Gerät entworfen und konstruiert. Damit bestand die Möglichkeit, die Einkristalle um die Achse senkrecht zum statischen Magnetfeld zu drehen. Die Kernfrage dieses Studiums bestand in der Erforschung von elektronischen Eigenschaften der Alkalimetall-Fulleriden. Durch die Aufnahme von Elektronen wird die Symmetrie der Fullerene aufgrund der sogenannten Jahn-Teller-Verzerrung abgesenkt. Ein Wechsel zwischen den möglichen verzerrten Strukturen wird als dynamischer Jahn-Teller-Effekt bezeichnet. Der Phasenübergang bei tiefen Temperaturen kann als Grenze zwischen dem dynamischen und dem statischen Jahn-Teller-Effekt interpretiert werden. Bei strukturellen Untersuchungen an Rb- und Cs-Fulleriden wurden bereits solche Phasenübergänge mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie beobachtet. Allerdings besitzt diese Methode eine Reihe von Limitierungen. Die Struktur der Einkristalle kann nicht bei beliebig tiefen Temperaturen untersucht werden. Somit geht ein wichtiger Teil der Information verloren. Der Einsatz gepulster und kontinuierlicher ESR-Techniken kann dagegen in einem deutlich breiteren Temperaturbereich stattfinden. Anschließend sollten die experimentellen

Ergebnisse mit den bereits gewonnenen Ergebnissen und den theoretischen Berechnungen verglichen werden. Ein weiterer Aspekt der Zusammenarbeit war die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der eingesetzten Proben. Aus den vorherigen Ergebnissen der Strukturanalyse wurde vermutet, dass der kleinere Abstand zwischen den Fullerid-Anionen eines Fullerid-Kanals zu einer Wechselwirkung führt, die sich in der Ausbildung eines Valenzbandes entlang der Kanäle widerspiegelt. Unter bestimmten Bedingungen kann die elektrische Leitfähigkeit durch den Einsatz der konventionellen kontinuierlichen ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Durch den Einsatz von theoretischen Modellen zu den leitfähigen Elektronen in der ESR sollte dieses Verhalten untersucht werden.

3 Grundlagen

3.1 Zeolithe

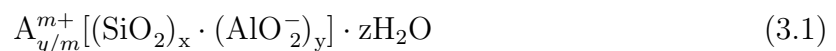
3.1.1 Allgemeine Informationen

1756 beobachtete der schwedische Mineraloge A.F. Cronstedt beim Erhitzen des Minerals Stilbit die Freisetzung von Wasser. Der Name *Zeolith* leitet sich aus dem griechischem $\zeta\epsilon\omega$ (*zeein*) für sieden und $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$ (*lithos*) für Stein her und bedeutet „siedender Stein“ [72]. Zeolithe sind natürliche oder synthetische mikroporöse kristalline Festkörper, bestehend aus TO_4 -Tetraedern (T=Si, Al, P, Ge, Ga usw.), die miteinander über Sauerstoffatome gebunden sind [73]. Die Gerüststruktur der Zeolithe ist aus einheitlichen Poren von molekularen Dimensionen aufgebaut, die ladungsausgleichende Kationen oder neutrale Moleküle wie Wasser enthalten. Die negative Ladung im Gerüst des Zeolithes entsteht durch die Anwesenheit von trivalenten Aluminium als T-Atom statt Si^{4+} . Der Ladungsausgleich findet entweder durch die eingebauten pentavalenten T-Atome (z.B. P^{5+} im Zeolith AlPO_4) oder durch die Extra-Gerüst Kationen statt. Seit 1998 gilt die von dem Subkomitee für Zeolithe der International Mineralogical Association (IMA) aufgestellte Definition von Zeolithen. Demnach ist ein Zeolith *eine kristalline Substanz, deren Struktur durch ein Kristallgitter aus miteinander verbundenen Tetraedern, jeder bestehend aus einem Kation und vier Sauerstoff-Atomen, charakterisiert wird. Dieses Kristallgitter enthält offene Hohlräume in Form von Käfigen und Kanälen. Diese sind gewöhnlich durch H_2O -Moleküle und zusätzliche Kationen, welche austauschbar sind, besetzt. Die Kanäle sind groß genug um Gastmoleküle passieren zu lassen. Wasserreiche Phasen können dehydrieren; die Entwässerung erfolgt meist bei Temperaturen unter etwa 400°C und ist größtenteils umkehrbar. Das Kristallgitter kann durch (OH, F)-Gruppen unterbrochen sein; diese besetzen eine Tetraederspitze, die nicht mit einem benachbarten Tetraeder verbunden ist* [74]. Diese Definition entspricht der idealen Struktur. Gemäß des Strukturtyps und der

Zusammensetzung sowie der Synthesemethoden oder der Art der Nachbehandlung sind die Gerüstdefekte (der nicht gebundene Sauerstoff, Leerplätze, Mesoporen) nicht auszuschließen [73]. Die Kristallgröße von synthetischen Zeolithen liegt im Bereich von einem bis einigen hundert Mikrometern. Das Porensystem besitzt Kanäle, die in Abhängigkeit vom Typ des Kristalls mit Dimensionen zwischen 0.2 und 1 nm annehmen [75]. Obwohl insgesamt 34 natürlichen und über 100 synthetische Zeolithe bekannt sind, haben nur wenige Zeolithe praktische Bedeutung in der Gegenwart. Viele Strukturen werden nach der Dehydratisierung irreversibel zerstört und verursachen daher Diffusionsbarrieren.

3.1.2 Struktur wichtiger Zeolithe

Die primären Bausteine der Zeolithe (PBU) sind SiO_4 und AlO_4 Tetraeder. Verbunden durch Sauerstoffatome resultieren sie anorganischen Makromolekülen mit strukturell ausgeprägtem dreidimensionalem Gerüst. Die chemische Zusammensetzung kann wie folgt beschrieben werden,



wo A einen Kation mit der Ladung m , $(x+y)$ die Anzahl der Tetraeder pro kristallographische Einheitszelle und x/y das sogenannte Silizium-zu-Aluminium-Verhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ darstellen [75]. Die von Löwenstein empirisch erstellte Regel [76] schließt aus, dass zwei aufeinander folgende Tetraeder jeweils ein Aluminium-Atom erhalten, d.h. Al-O-Al-Kopplung ist aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei naheliegenden negativen Ladungen verboten, oder das Verhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ist stets größer oder gleich 1. Die über Ecken verknüpften Tetraeder bilden sogenannte Sekundäre Baueinheiten (SBU). Einige solcher Einheiten sind in der Abbildung 3.1 dargestellt. Die Kanten der Polyeder entsprechen dabei den T-O-T-Einheiten und die Ecken den T-Atomen. Durch die verschiedenen Kombinationen von sekundären Baueinheiten entstehen zahlreiche unterschiedliche Zeolithe. Die Größe der Einheitszelle, die Symmetrie sowie die chemische Zusammensetzung werden dabei nicht berücksichtigt. Die Charakterisierung und die Identifikation von komplexen, synthetischen Aluminosilikaten wie Zeolithen ist wesentlich erschwert durch die typischen Regeln der chemischen Nomenklatur. Zur Benennung von Zeolithen wird ein zu IUPAC Regeln ähnliches System angewandt, das auf der Zusammensetzung der Einheitszelle basiert ist. Aufgrund der hohen Anzahl an natürlichen und synthetischen Zeolithen werden sie nach verschiedenen Gerüsttypen klassifiziert. Ein Gerüsttyp beschreibt im

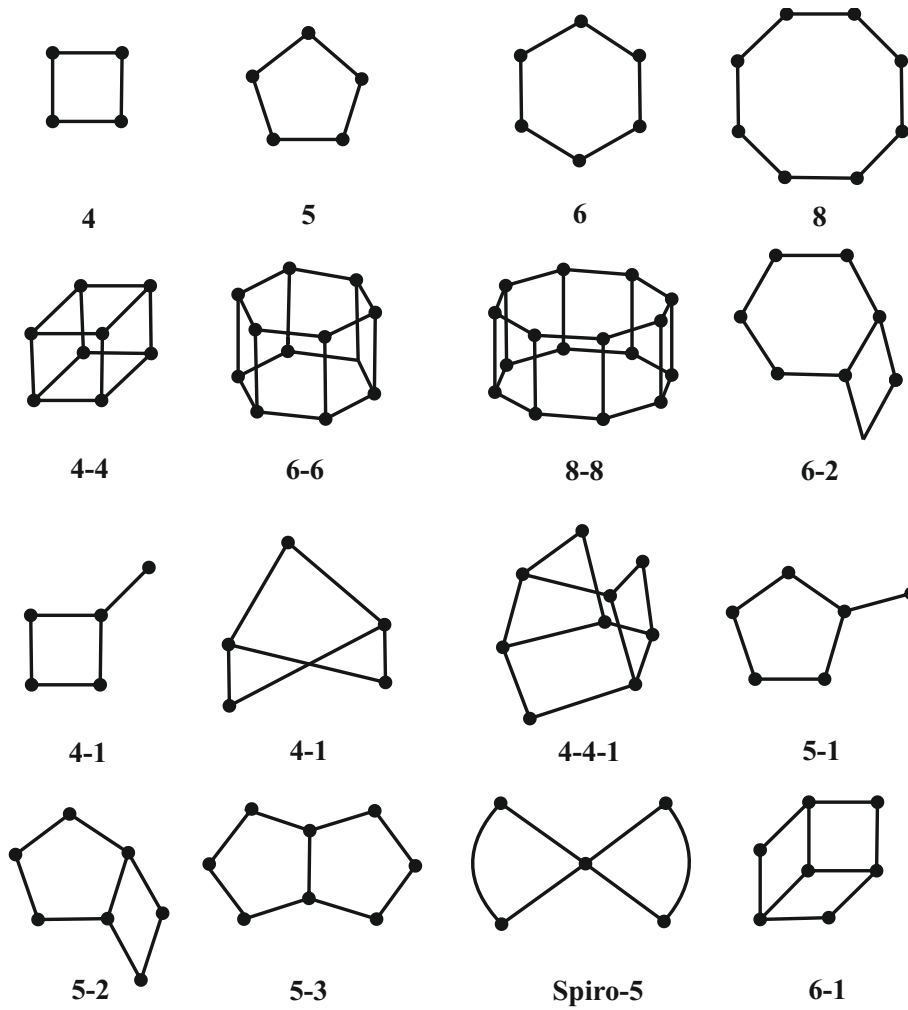


Abbildung 3.1: Sekundäre Baueinheiten der Zeolithen (SBU) [77].

Tabelle 3.1: Zusammensetzung einiger Zeolithe [79].

Zeolithtyp	Gerüsttyp	Elementarzelle	n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis
Na-ZSM-5	MFI	$Na_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_{96-x}] \cdot 16H_2O$	2.7- ∞
K-LTL	LTL	$K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 22H_2O$	2.6-3.5
Na-Y	FAU	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$	1.5-3
Na-X	FAU	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$	1.0-1.5

Gegensatz zur Gerüststruktur lediglich die Verbindung von tetraedrisch koordinierten T-Atomen im Gerüst in der höchstmöglichen Symmetrie. Demzufolge gehören Zeolithe X, Y, LZ-210, Li-LSX und SAPO-37 zum **FAU** Gerüsttyp. Ein Code aus drei Buchstaben wird von der Structure Commission of the International Zeolite Association nach den IUPAC-Kommission Regeln zu dem bestimmten Gerüsttyp zugeteilt. Code werden üblicherweise vom Zeolith-Namen oder vom Materialtyp abgeleitet, z.B. FAU vom Mineral **Faujasit**, LTA von **Linde Typ A** und MFI von ZSM-5 (Zeolite Socony **Mobil-five**) [78]. Insgesamt 176 (Stand 2007) Gerüsttypen von Zeolithen sind im *Atlas of Zeolites Framework Types* zusammengefasst [79]. In der Tabelle 3.1 werden typische Zusammensetzungen sowie n_{Si}/n_{Al} -Verhältnisse auserwählter Zeolithe vorgestellt.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird der Reaktionsmechanismus der Benzol-Oxidation mit molekularem Sauerstoff am modifizierten Zeolith ZSM-5 untersucht.

Der Zeolith ZSM-5 findet breite Anwendung als Katalysator in der Raffinerietechnik und in der Petrochemie. ZSM-5 kristallisiert in dem idealisierten orthorhombischen System mit der Raumgruppe $Pnma$ und der Gitterkonstanten $a=20.1$, $b=19.9$ und $c=13.4 \text{ \AA}$ (monokline Symmetrie). Die Natrium-Form hat die Zusammensetzung $Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$, mit $n=3$ bis 27. Das Gerüst besteht aus zwei sich durchschneidenden Kanalsystemen, einem sinusförmigen parallel zu $[011]$ und einem geraden parallel zu $[010]$. In der Abbildung 3.2 b ist die Grundeinheit des ZSM-5, die Pentasil-Einheit, dargestellt. Pentasil-Einheiten sind zu einer zweizähliger Drehachse parallel zu der c -Achse des Einkristalls miteinander verbunden (Abbildung 3.2 c). Alle Schichten sind miteinander mit Hilfe der Brücken-Sauerstoffatome zum dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Benachbarte Schichten werden durch ein Inversionszentrum miteinander verbunden. Daraus ergeben sich die 10-Ring-Öffnungen mit Dimensionen $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ für die sinusförmigen und $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ für die parallelen Kanäle (Abbildung 3.2 e). Beide Kanalsysteme verbinden sich gegensei-

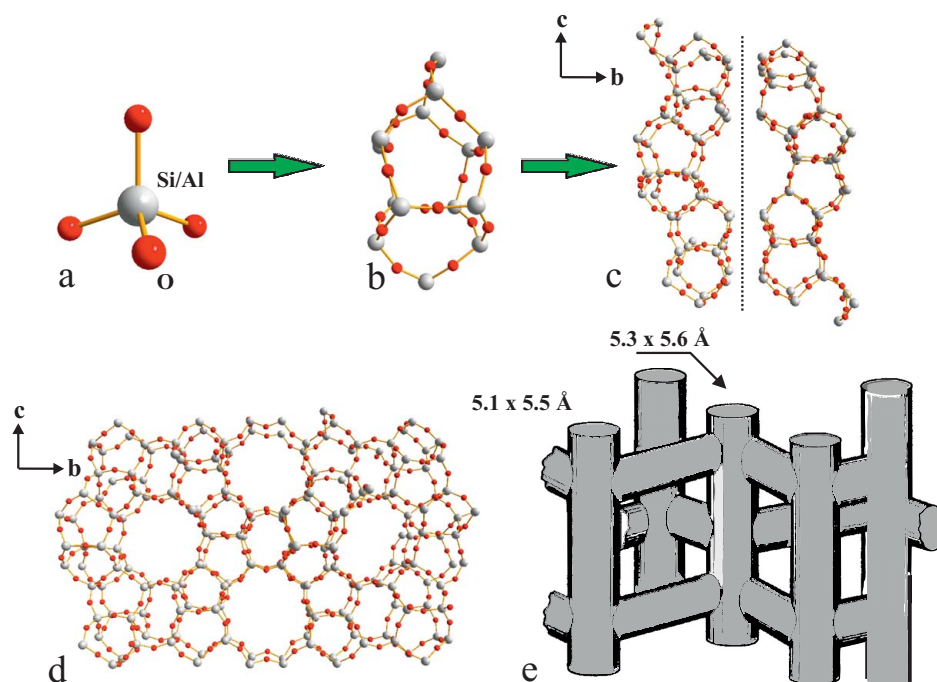


Abbildung 3.2: Ausbildung der ZSM-5 Struktur: a) TO₄-Tetraeder als Grundeinheit, b) Pentasil-Einheit, c) Pentasil-Kanäle mit Inversionszentrum in der Mitte der Struktur, d) räumliche Struktur der Elementarzelle senkrecht zur c-Achse und e) sinusförmige und gerade Kanäle des Zeoliths ZSM-5 [79].

tig zum dreidimensionalen Kanalsystem [78]. Da die 10-Ring-Öffnungen günstiger sind als die großporigen 12-Ring- (**FAU**) oder kleinporigen 8-Ring-Systeme (**LTA**) besitzen die Zeolithe des Gerüsttyps **MFI** eine ausgeprägte Formselektivität in der Sorption. Das dreidimensionale Kanalsystem des ZSM-5 führt zur besseren Resistenz gegenüber der Porenschließung durch die Koksbildung. Einer der Gründe für die katalytische Vielseitigkeit des ZSM-5-Zeoliths ist eine breite Auswahl von Zusammensetzungen. Es ist möglich das SI/Al-Verhältnis von 8 bis unendlich (Silicalit-1 ist die reine Silizium-Form von ZSM-5) synthetisch zu verändern. Außerdem, können Materialien mit modifizierten MFI-Gerüsten mit ausgetauschten B, Ga, Fe, Ti, Co und anderen Elementen hergestellt werden. Dadurch findet ZSM-5 eine breite Anwendung in verschiedenen industriellen Prozessen [78].

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit werden Platin-Cluster in der Kalium-Form des Linde-L-Zeoliths (KL) mittels gepulster Q-Band-ESR-Spektroskopie untersucht. Die hexagonale Kristallstruktur von synthetischem LTL mit der Summenformel $K_6Na_3Al_9Si_{27}O_{27} \cdot 21H_2O$ besitzt ein eindimensionales (1D) Porensystem mit 12-Ring-Kanälen. Die Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 18.4 \text{ \AA}$ und $c = 7.5 \text{ \AA}$ wurde bereits 1969 von Barrer

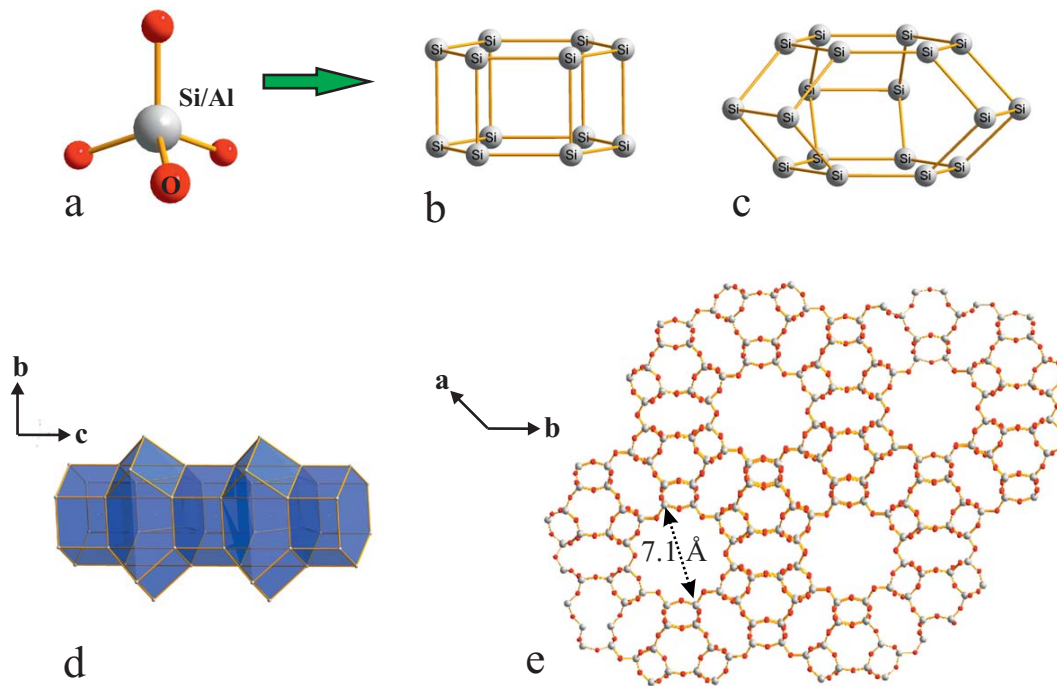


Abbildung 3.3: Struktur von LTL-Zeolith: a) TO₄-Tetraeder als Grundeinheit, b) 6-6 sekundäre Baueinheit (SBU), c) Cancrinit-Käfig, d) Säule aus alternierenden 6-6-SBU und Cancrinit-Käfigen, e) Gerüststruktur von LTL mit 10-Ring-Poren [79].

und Villiger [80] unter Annahme von Raumgruppe $P6/mmm$ bestimmt. Das Aluminosilikatgerüst besteht aus zwei wichtigen sekundären Bildungseinheiten: dem Cancrinit-Käfig (**CAN** oder ϵ -Käfig) und dem doppelten hexagonalen Ring (**D6R**). Die sekundären Bildungseinheiten setzen sich zu einer dreidimensionalen Säulenstruktur in der die Käfige mit hexagonalen Prismen alternieren. Die Säulen sind über Sauerstoffbrücken untereinander verbunden und umschließen weite Kanäle, welche parallel zur c-Achse verlaufen. Die Form der im Querschnitt runden Kanäle kann als Folge von weiten Stellen und Einschnürungen beschrieben werden (Abbildung 3.3). Die engen Stellen werden durch Zwölferringen mit 7.1 bis 7.7 Å gebildet [80]. Die Hauptkanäle sind mit nicht-planaren 8er-Ringen verbunden, die ein zweidimensionales Kanalsystem mit einer Ringöffnung von 1.5 Å bilden. Im Zeolith L beträgt das Si/Al-Verhältnis 2.6 bis 3.5, und das Gerüst ist aufgrund der Präsenz von Al-Atomen elektrostatisch negativ geladen.

In der Tabelle 3.2 sind die Charakteristika der angeführten sowie einiger nanoporöser Aluminosilikate zusammengefasst. Für die nanoporösen Aluminosilikate der MFI-Gruppe sind zwei Werte für die jeweilige Porenöffnung angegeben, da die Kanäle keinen kreisfö-

migen Querschnitt besitzen.

Tabelle 3.2: Charakteristika einiger Zeolithe [79].

Code	Beispiele ^a	Raumgruppe ^b	SBU ^c	Ringtyp	Porenöffnung, Å
MFI	ZSM-5, AMS-1B	<i>Pnma</i>	5-1	10-Ring	5.1×5.5 [100]
		NU-4		10-Ring	5.3×5.6 [010]
LTL	Linde-L, Perliolit	<i>P6/mmm</i>	6-6	12-Ring	7.1
FAU	Linde-X, Linde-Y	<i>Fd3m</i>	6-6, 6-2	12-Ring	7.4
LTA	Linde-A, SAPO-45	<i>Pm3m</i>	4-4, 8, 6-2	8-Ring	4.1
MOR	Mordenit, Zeolon	<i>Cmcm</i>	5-1	12-Ring	6.7×7.0 [001]
		Na-D		8-Ring	2.6×5.7 [001]
VFI	VPI-5, AlPO ₄	<i>P6₃/mcm</i>	4-2	18-Ring	11.2

^a Zeolith auf dem das angegebene Gerüstcode basiert ist zuerst aufgelistet

^b Höchste Symmetrie für das Gerüst-Typ

^c Sekundäre Baueinheiten

3.1.3 Modifikation der Zeolithe

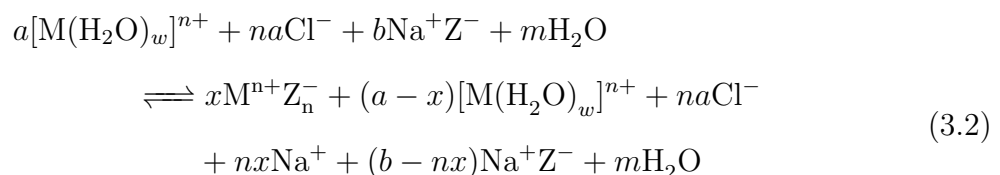
Aufgrund ihres negativ geladenen porösen Gerüsts sowie kleinen und mobilen in den Poren sitzenden Kationen sind Zeolithe typische Ionenaustauscher. Sie finden breite Anwendung als Binder für Calcium- und Magnesiumionen in den Waschmitteln. Der synthetische Zeolith liegt häufig nach der Synthese in seiner Na- oder K-Form vor. Durch den einfachen oder mehrfachen Ionenaustausch werden diese Ionen komplett oder teilweise ausgetauscht [75]. Das Austauschverhalten von Zeolithen hängt von mehreren Faktoren wie der Natur der Kation-Spezies, der Größe und der Ladung des Kations, der Austauschtemperatur, der Konzentration der Kationen in der Lösung usw. ab. Zusätzlich, kann der Ionenaustausch die Säure/Base-Eigenschaften der Zeolithe beeinflussen. Saure Zentren werden durch Ionenaustausch mit Ammoniumionen und anschließender Temperaturbehandlung erzeugt. Beim Tempern entstehen Ammoniak als flüchtige Komponente und Brønsted-Säurezentren im Zeolithgerüst. Alternativ können Brønsted-Zentren bei Einführen von multivalenten Metallkationen, typisch sind Metallionen der Seltenen Erden, und anschließender thermischer Behandlung erzeugt werden. In einigen industriellen Prozessen, die unter Wasserstoffdruck stattfinden, wie Hydrocracking vom schweren Erdöldestillaten oder Isomerisierung von leichtem Benzin werden bifunktionelle Zeolith-

Katalysatoren mit Brønsted-sauren Zentren und Edelmetallkomponenten für die Wasserstoffaktivierung eingesetzt. Edelmetalle wie Palladium oder Platin können leicht durch den Ionenaustausch in die Zeolithporen eingeführt werden [75].

Wässriger Ionenaustausch

In ihrer post-synthetischen Form besitzen Zeolithe meist Alkali- und/oder quartäre Ammoniumionen. Quartäre Ammoniumionen sind hydrophob und nicht hydratisiert, während Alkalimetallionen mit einer Hydrathülle umgeben sind. Hydratisierte Ionen sind innerhalb der Kanäle mobil und in der Regel nicht an bestimmte Positionen im Zeolithgerüst gebunden. Allerdings, wenn die Ladungsdichte vom Zeolithgerüst aufgrund des niedrigen Si/Al-Verhältnisses hoch ist, verlieren die Ionen ihre Wasserhülle und werden in das Porensystem eingebunden [81]. In solchen Fällen wird die Koordinationssphäre der Ionen durch die Gerüst-Sauerstoff-Atome vervollständigt. Austauschbarkeit der frei beweglichen umhüllten Kationen wird Ionenaustausch genannt und für die Modifikation der Zeolithe verwendet. Dadurch steuert man gezielt die Reaktivitätseigenschaften von Zeolithen.

Im Allgemeinen findet der wässrige Ionenaustausch in einer Suspension von Zeolith in einer Salzlösung statt. Der Austausch verläuft meistens bei Temperaturen zw. 333 und 363 K, wodurch die Ionenbeweglichkeit in der flüssigen Phase erhöht wird. Die Austauschreaktion, in der ein Kationtyp durch den anderen ersetzt wird, befindet sich im Gleichgewicht, das für bestimmte Zeolithe und Kationen spezifisch ist. Der konventionelle Austausch zwischen den Metallionen M^{n+} in der Lösung und den Na-Kationen im Zeolith kann mit Hilfe der Gleichung (3.2) beschrieben werden. Zur Vereinfachung werden Cl^- -Ionen als Gegenionen zu den in Zeolith vorhandenen Na^+ -Ionen sowie zu den Metallionen (M^{n+}) in die Reaktionsgleichung eingesetzt [43].



Dabei sind:

- M^{n+} : n-valentes Kation
- Z^- : monovalentes, negativ geladenes Zeolithfragment
- a, b und x : stöchiometrische Koeffizienten

m :	Anzahl von Wassermolekülen in Lösung
w :	Anzahl von solvatisierten H_2O -Molekülen in der Hydrathülle des Kations

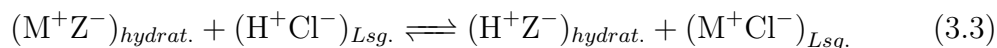
Das Gleichgewicht der Reaktion ist nicht besonders stark auf die rechte Seite der Gleichung verschoben. Um den höchstmöglichen Austauschgrad zu erreichen, soll die Prozedur des wässrigen Ionenaustausches mehrfach wiederholt werden. Alternativ zu dem wässrigen Ionenaustausch wird auch der Festkörperionenaustausch eingesetzt. Dabei wird die protonierte oder Ammonium-Form des Zeoliths mit einem Metallchlorid umgesetzt. Durch die Austauschtemperatur zwischen 500 und 900 °C werden die Metallionen ausgetauscht und die Chlorid-Ionen in Form von gasförmigem HCl aus dem Zeolith entfernt. Damit erreicht man im Gegensatz zu dem wässrigen Ionenaustausch einen theoretischen Austauschgrad von bis zu 100 % [82].

Acidität von Zeolithen

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Zeolithen hinsichtlich der katalytischen Aktivität ist ihre Oberflächenacidität. Um das Säureverhalten der Zeolithen zu beschreiben werden folgende Faktoren betrachtet: (i) die Art der sauren Zentren (Brønsted oder Lewis Acidität), (ii) ihre Dichte bzw. Konzentration, (iii) Verteilungsgrad und (iv) die präzise Position der sauren Zentren [75]. Nach der Säure-Base-Theorie ist eine Brønsted-Säure der Protonen-Donator und eine Lewis-Säure der Elektronenpaar-Akzeptor. Beide Arten der Säurezentren sind in Zeolithen vertreten.

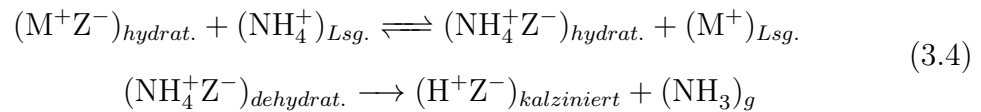
Brønsted Säurezentren in Zeolithen sind in der Lage Protonen auf die adsorbierten Moleküle zu übertragen. Für diesen Zweck ist das Vorhandensein der Hydroxyl-Gruppen (HO-Gruppen) mit mobilen Protonen auf der Zeolithoberfläche notwendig. Zur Bildung von sauren Hydroxylgruppen mit den zuvor erwähnten Eigenschaften stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung [77].

1. Erzeugung von OH-Gruppen durch den Ionenaustausch vom Zeolith mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure:

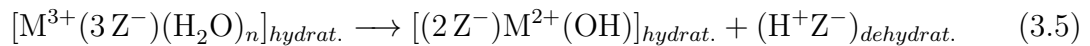


Diese Methode wird für Zeolithe mit hohem Si/Al-Verhältnis angewandt.

2. Das Gegenion M^+ in der post-synthetischen Form des Zeoliths wird mit Ammonium- oder Alkylammoniumion mit anschließender Kalzinierung ausgetauscht:

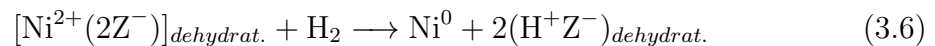


3. Die komplexgebundenen Wassermoleküle dissoziieren unter dem starken elektrostatischen Feld hochgeladener Kationen:



Das Gleichgewicht der Reaktion ist mehr nach rechts verschoben, je höher der Polarisationsseffekt des Kations ist, bzw. je höher sein Coulomb-Feld q/r (q : Ladung, r : Radius des Kations) ist. Der Mechanismus der OH-Gruppenbildung wird von Hirschler und Plank postuliert und trägt den Namen Hirschler-Plank-Mechanismus [83].

4. Reduktion von Übergangs- sowie edelmetallhaltigen Zeolithen mit molekularem Wasserstoff



Das Metall bleibt im Porensystem des Zeolithes und bildet zusammen mit den Gerüst-Sauerstoff-Atomen neue Brønsted-Zentren.

Allgemein unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Arten von Hydroxylgruppen: a) die terminalen Si(OH)-Gruppen decken die Oberfläche des Zeoliths ab, b) die überbrückten Si(OH)Al-Gruppen befinden sich im Inneren des Porensystems und c) die Hydroxyl-Gruppen vom Extragerüst-Al-Atomen. Durch die Auswahl der Austauschmethode sowie der Temperatur können bestimmte Brønsted-Zentren kontrolliert dargestellt werden.

Lewis-Zentren entstehen durch die thermische Dehydratisierung von Zeolithen in der Protonenform. Uytterhoeven et al. [84] postulieren 1965, dass es sich dabei um trigonal koordiniertes Aluminium handeln könnte (Abbildung 3.4 links). Allerdings konnte dies nur für siliziumreiche Zeolithe [85] bestätigt werden, jedoch nicht für aluminiumreiche Faujasite [86]. Bei hohen Temperaturen konvertieren zwei Brønsted-Zentren unter Abspaltung von Wasser in das stark saure Lewis-Zentrum. Die lokale Zeolith-Struktur zerbricht unter Bildung hexagonal koordinierter Extragitteraluminiumspezies, $[AlO]^+$ -Kationen, die die negative Ladung am Gerüstaluminium-Ionen kompensieren (Abbildung 3.4 rechts). Solche Spezies werden von Kühl [87] als „echte“ Lewis-Zentren bezeichnet.

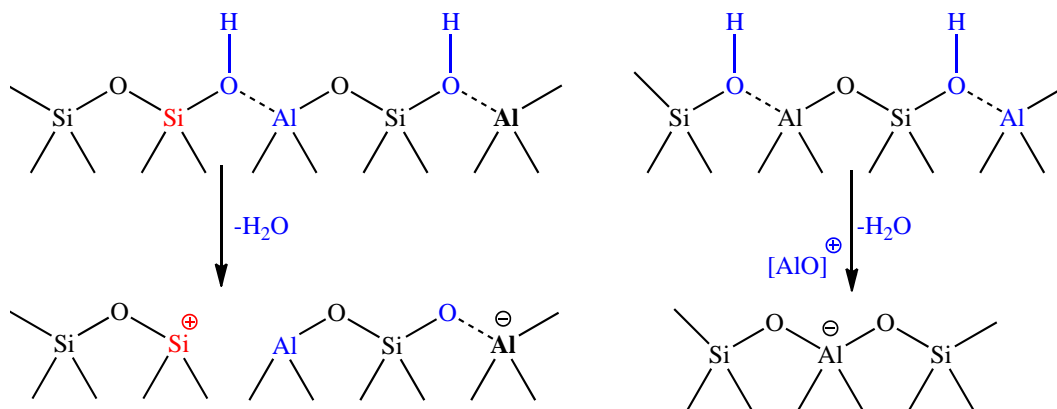


Abbildung 3.4: Bildung von Lewis-Zentren.

Eine einfachere Methode zur Darstellung von Lewis-Säurezentren ist die Reduktion von Übergangsmetallionenausgetauschten Zeolithen, besonders von kupfer- und eisen- ausgetauschten Faujasiten [77]

3.2 Fullerene und Fulleride

Die Geschichte der polyatomaren Cluster des Kohlenstoffs beginnt in 1985 mit der Entdeckung seiner dritten allotropen Modifikation - dem Fulleren. Für die Entdeckung der Fullerene [88] erhielten 1996 Robert F Curl Jr., Richard E. Smalley und Harold W. Kroto den Chemie-Nobelpreis. Diese bemerkenswerte Entdeckung eröffnete neue spannende Wege zur multidisziplinären Erforschung im Bereich der Physik, Chemie, Biologie und der Materialwissenschaft. Fullerene gehören zur neuen fundamentalen Klasse der Kohlenstoffverbindungen. Im Gegensatz zu Graphit oder Diamant, die zwei charakteristische Strukturmerkmale aufweisen, bestehen die neuartigen Allotrope aus hohlen Kohlenstoffatomkäfigen. Allgemein bestehen die sphärischen Moleküle aus sp^2 -hybridisierten C-Atomen, die in Fünf- oder Sechsringen angeordnet sind. Die Überlegungen zur Existenz der neuartigen stabilen Verbindungen mit mehreren C-Atomen stammen bereits aus den sechziger Jahren infolge der spektroskopischen Untersuchungen des interstellaren Raumes. Die Interpretation einiger Spektrallinien der roten Riesensterne führte zur Annahme der Existenz von relativ stabilen C_n -Clustern, die später unter Laborbedingungen aus dem verdampften Graphit erhalten und nachgewiesen worden sind [89]. Diese Motivation führte zur Zusammenarbeit zwischen Kroto und Smalley, die mit Hilfe der Laserverdampfung von Graphit die Synthese und die Erforschung von Cyanopolyinen vorantrieben [90]. Bei Laserverdampfungsexperimenten an Graphit unter reduziertem Heliumdruck konnte als dominierendes Produkt ein Molekül mit ungewöhnlich hoher Stabilität und der Masse $m = 720$ Dalton massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Die Vermutung, dass dieser Cluster eine ikosaedrische Struktur bestehend aus 60 C-Atomen aufweist, wurde später bestätigt. Neben dem C_{60} konnten weitere Cluster wie C_{70} und weitere mit einer größeren Anzahl an C-Atomen nachgewiesen werden. Der Name Fulleren, für diese neue Modifikation des Kohlenstoffs leitet sich von den strukturell ähnlichen geometrischen Kuppelbauten des amerikanischen Architekten R. Buckminster Fuller, aus regelmäßigen Fünf- und Sechsecken, ab [91].

3.2.1 Struktur von neutralen und anionischen C_{60} Fullerenen

Die Struktur des meist erforschten Fulleren C_{60} wurde zuerst anhand reiner Symmetrieüberlegungen und dem vorhandenen Harmoniekriterium in der Natur abgeleitet. Der Aufbauprinzip dieser neuer Cluster wurde bereits im 18. Jahrhundert von L. Euler für

geschlossene geodätische Formen abgeleitet, die aus exakt zwölf Pentagons und einer variablen Anzahl an Hexagons bestehen. Kroto et al. [88] haben zuerst aus dem Massenspektrum angenommen, dass C_{60} eine Käfigstruktur aufweist, bestehend aus Hexagonen und Pentagonen, mit Kohlenstoffatomen an 60 Eckpunkten des regulären Pentakisdodekaeders*. Diese Annahme stimmte mit den experimentellen Ergebnissen der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR) überein (Abbildung 3.5 rechts) [92]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von C_{60} zeigt erwartungsgemäß eine einzige Resonanzlinie bei 142.68 ppm. Aus der Strukturbestimmungen folgt ein mittlerer C-C-Abstand von 1.44 Å, der im Vergleich zum mittleren Abstand zwischen den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in Graphit (1.42 Å) nahezu identisch ist. Die Punktgruppe des eckenabgestumpften Pentagondodekaeders (Abbildung 3.5 links) ist I_h mit sechs S_{10} -Drehspiegelachsen (mit sechs C_5 -Drehachsen), zehn S_6 -Drehspiegelachsen (mit zehn C_3 -Achsen), fünfzehn C_2 -Achsen und fünfzehn Spiegelebenen, die jeweils zwei C_5 - und zwei C_2 -Drehachsen enthalten. Es ist aus

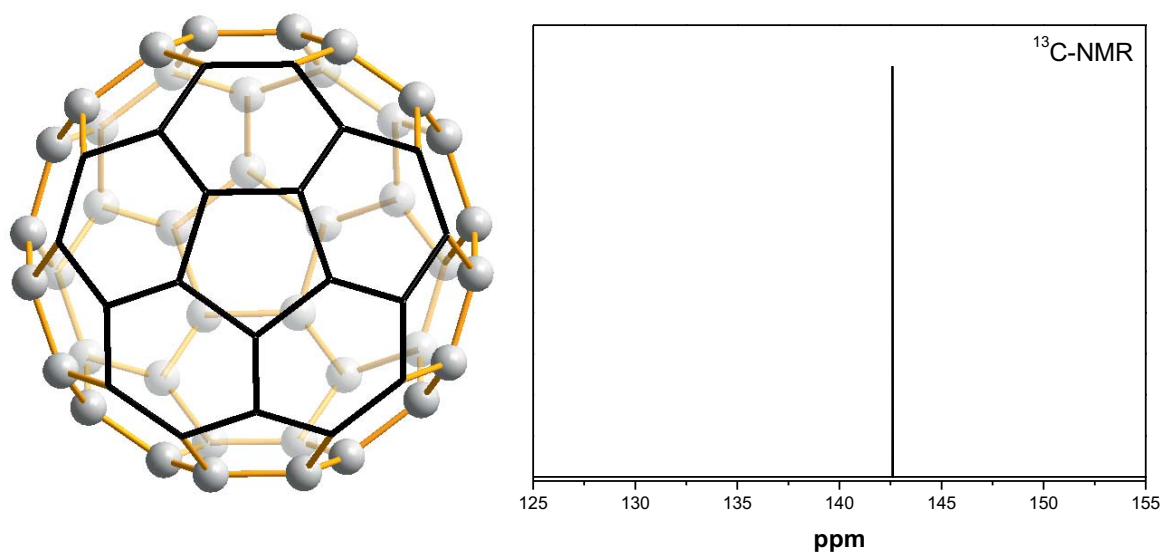


Abbildung 3.5: Struktur (links) und ^{13}C -NMR-Spektrum (rechts) von Fulleren C_{60} [62].

zwölf Fünfringen und zwanzig Sechsringen aufgebaut, wobei jeder Fünfring ausschließlich von Sechsringen umgeben ist. Durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen wurde eine Bindungsalternanz im C_{60} -Molekül festgestellt, in der die (6,6)-Bindungen zwischen zwei benachbarten Sechsringen kürzer als die (5,6)-Bindungen zwischen einem Fünf- und einem Sechsring sind. Die Doppelbindungen sind in den Sechsringen lokalisiert

*abgestumpftes Ikosaeder

und die Bindungslängen von 139 pm und 145 pm entsprechen in etwa denen in einem mäßig konjugierten Polyolefin. Der Durchmesser vom C₆₀-Molekül ist 0.702 nm [93].

Eine geschlossene Käfigstruktur aus einem zweidimensionalen Sechseckgitter kann nur unter Anwesenheit von exakt zwölf Fünfecken und einer beliebigen Zahl an Sechsecken realisiert werden. Dieses Aufbauprinzip leitet sich aus dem *Euler'schem Theorem* für Polyeder ab:

$$E + F - K = 2 \quad (3.7)$$

welches die im Polyeder vorhandenen Flächen (F), Ecken (E) und Kanten (K) berücksichtigt. Aus dem Theorem folgt, dass jedes Fulleren insgesamt $2 \cdot (10 + M)$ C-Atome, mindestens 12 Fünfringe und M Sechsringe enthält. Daraus resultiert das kleinste theoretisch mögliche Fulleren C₂₀. Die Ankopplung von mehreren Fünfecken ist allerdings energetisch ungünstig und führt zur höheren lokalen Krümmung im Fulleren und anschließend zur größeren Spannung. Die Tendenz der Fünfecke sich nicht miteinander zu koppeln wird als *isolated pentagon rule* oder als IPR-Regel bezeichnet. Abgeleitet aus dieser Regel, wird die Zahl der möglichen stabilen Isomere stark reduziert. Die „magischen“ Zahlen für stabile Fullerene ergeben sich zu $n = 60, 70, 76, 78, 84, \dots$, die auch experimentell nachgewiesen werden konnten. Das kleinste stabile Fulleren ist somit C₆₀, gefolgt vom nächstmöglichen C₇₀. Außerdem steigt mit der steigender Anzahl an Sechsecken auch die Anzahl an C-Atomen jeweils um 2, sodass alle Fullerene eine gerade Zahl der Kohlenstoffatome aufweisen, was mit den experimentellen Massenspektren der Fullerene übereinstimmt [94].

Jedes Kohlenstoffatom in C₆₀ hat zwei Einfachbindungen entlang von benachbarten Fünfeckseiten und eine Doppelbindung zwischen zwei benachbarten Sechsecken. Die Bindungsverhältnisse im C₆₀ sind prinzipiell den anderen Kohlenstoffgerüsten mit delokalisierten π -Elektronen ähnlich. Das σ -Bindungsgerüst ist lediglich durch die Krümmung der Oberfläche aus dem 120°-Winkel herausgedrückt. Der wahre Hybridisierungsgrad ergibt sich zu $sp^{2.278}$ und man beobachtet eine deutliche Verschiebung hin zu tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatomen. Die π -Elektronenwolke wird durch die 60 π -Elektronen in den senkrecht zur Oberfläche stehenden p_z-Orbitalen ausgebildet. Die Delokalisierung der π -Elektronen ist im C₆₀-Molekül geringer als in echten Aromaten, da sich die π -Elektronenwolke nicht in der Ebene, sondern dreidimensional ausbreitet, und die Überlappung aufgrund der Gestalt des Moleküls schlecht ist [93]. Die elektronische Struktur des C₆₀ ist geschlossenschalig und zeichnet sich durch das fünffach entartete HOMO-Niveau (h_u) und ein dreifach entartetes LUMO-Niveau (t_{1u}) aus, das durch eine Energiebarriere

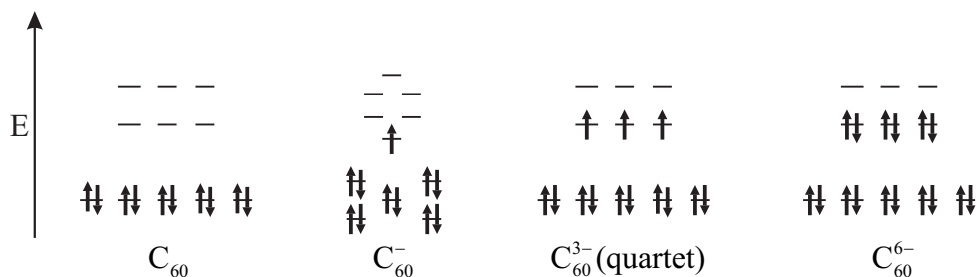


Abbildung 3.6: HOMO- und LUMO-Molekülorbitale von Fulleren C_{60} und einigen Fullerenanionen C_{60}^{n-} , mit $n = 1, 3$ und 6 [95].

von ca. 1.8 eV vom HOMO getrennt ist (Abbildung 3.6). Die besondere Stabilität des neutralen C_{60} -Fullerens resultiert dadurch, dass genau die Hälfte der insgesamt 60 Molekülorbitale voll besetzt sind.

Durch die Aufnahme von bis zu sechs Elektronen in die entarteten LUMO-Orbitalen können entsprechende Mono-, Di-, Tri bis Hexaanionen gebildet werden. Die Elektronenakzeptanz ist die wesentliche chemische Eigenschaft von Fullerenen. Die Aufspaltung der Orbitale durch die Aufnahme von Elektronen führt zu einer energetisch günstigeren Anordnung. Gemäß dem *Jahn-Teller-Theorem* werden C_{60}^{n-} -Einheiten aus der hoch symmetrischen Ikosaedergeometrie entlang einer bestimmten Richtung verformt. Infolge des *Jahn-Teller-Effektes* werden auf dem direkten Weg die Punktgruppen T_h , D_{5d} , D_{3d} und über die Gruppe T_h die Untergruppe D_{2h} erreicht. Einige Anionen können dadurch analog den Übergangsmetallkomplexen im „high-spin“ oder im „low-spin“ Zustand existieren. Im Dianion C_{60}^{2-} resultieren unter der Aufhebung der Entartung der LUMO-Orbitale zwei Spinzustände, die sich durch das nach außen wirkende magnetische Moment unterscheiden. Im Falle der Spinpaarung befinden sich beide Elektronen im energetisch abgesenkten Orbital und das Anion befindet sich im ESR-inaktiven diamagnetischen Singulett-Zustand D_{2h} . Im ESR-aktiven paramagnetischen Triplett-Zustand D_{3h} sind zwei der drei Orbitale energetisch abgesenkt und jeweils einfach besetzt. Da die Energiedifferenz der beiden Zustände nur 0.01 eV beträgt und die maximale Bindungslängenänderung 1.6 pm beträgt, ist die Multiplizität des Grundzustandes von C_{60}^{2-} -Anion umstritten [96, 97]. Allerdings ist aufgrund der theoretischen und experimentellen Ergebnisse das Auftreten der Jahn-Teller-Verzerrung allgemein akzeptiert. Aus der Fähigkeit Elektronen aufzunehmen resultiert eine große Zahl von ionischen Fullerenverbindungen. Diese zeichnen sich durch

ein breites Spektrum an ungewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie Ferromagnetismus [98], Ausbildung von Polymeren [99], metallische Leitung [50] und Supraleitung [57] aus.

3.2.2 Synthese

Die ersten makroskopischen Mengen an Fullerenen wurden durch das resistive Aufheizen von Graphit erhalten. Durch das *Krätschmer-Huffman-Verfahren* [100] wurden kleine graphitische Teilchen, in der von W. Krätschmer und D.R. Huffman eingesetzten, kommerziell erhältlichen Anlage (Abbildung 3.7) erzeugt. In einer Glasglocke, die an einer Va-

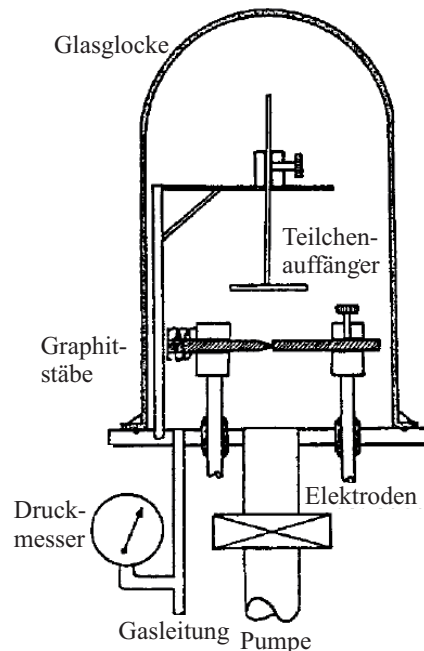


Abbildung 3.7: Aufbau einer Graphitverdampfungsanlage nach Krätschmer und Huffman [100].

kuumpumpe sowie an die Gasleitung angeschlossen ist, werden zwei Graphit-Elektroden angebracht. Die Kontaktstellen der Elektroden haben einen geringeren Querschnitt. Eine extrem hohe Stromdichte führt wegen des Ohmschen Widerstands zur starken Erhitzung des Graphits. Um Ruß zu erzeugen wird die Apparatur wiederholt evakuiert, mit Heliumgas gespült und anschließend mit 140 mbar Helium aufgefüllt. Der Heliumdruck im Inneren der Glasglocke spielt eine entscheidende Rolle bei der Steigerung der Ausbeute. Unmittelbar nach dem Anlegen der Spannung erhitzen sich die Kontaktstellen bis auf 3000 °C.

Gleichzeitig entwickelt sich Rauch an den Kontaktstellen, der durch die Konvektion zu der kühleren Zone des Teilchenauffängers transportiert wird. Nach dem Ende der Synthese werden Fullerene mit Toluol aus dem Ruß extrahiert. Die Ausbeute liegt zwischen 10 und 15%. Die Identifizierung der Fullerenmoleküle erfolgt mittels IR-Spektroskopie. In der von K. Fostiropoulos eingesetzter Methode der $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenmarkierung können charakteristische Absorptionslinien von C_{60} beobachtet werden [62].

Eine Alternative zur Krätschmer-Huffman-Methode ist das *Lichtbogenverfahren*, entwickelt von Smalley [101]. Der Hauptunterschied zur resistiven Graphiterhitzung besteht darin, dass die Graphitelektroden sich in direkter Nähe zueinander befinden, allerdings nicht im direkten elektrischen Kontakt. Dadurch werden die Graphitstäbe nicht durch den Ohmschen Widerstand, sondern im Lichtbogen erhitzt. Um die Effizienz dieser Methode zu steigern, werden etwas dickere Elektroden bis zu einem Durchmesser von 6 mm eingesetzt. Der Verhältnis von C_{60} zu höheren Fullerenen liegt bei 8 : 2. Die relative Ausbeute von höheren Fullerenen lässt sich durch die Beimischung von leichteren Elementen wie B, Si, oder Al zum Graphit, sowie die Zugabe von kleineren Mengen Stickstoff zum Puffergas Helium steuern. Anstelle von Graphit wird auch Kohle als Kohlenstoffquelle verwendet, allerdings liegt die Ausbeute in diesem Fall bei 4-6% [102]. Die typische Ausbeute von Fullerenen aus der Lichtbogenerhitzung von Graphit-Stäben beträgt bis zu 15%. Mit steigendem Durchmesser der Graphitstäbe sinkt allerdings die Ausbeute kontinuierlich [101]. Der Grund für die niedrigere Ausbeute liegt darin, dass große Graphitstäbe während des Betriebs der Apparatur eine intensive UV-Strahlung verursachen. Fulleren-Moleküle, die in unmittelbarer Nähe zu der UV-Strahlung entstehen, werden der Strahlung ausgesetzt und in den Triplett-Zustand angeregt [62]:



Im Triplett-Zustand T_1 hat ein Fulleren-Molekül eine geöffnete Schale und ist für die Anlagerung von weiteren Kohlenstoffspezies sehr empfindlich. Dies führt zur Bildung von nicht verdampfbaren, unlöslichen Kohlenstoffprodukten.

Durch den Einsatz eines *Solargenerators* kann das Problem der intensiven UV-Strahlung und der dadurch gebildeten Folgeprodukte unterdrückt werden [103]. In der Abbildung 3.8 wird ein Solargenerator des Typs „Solar-1“ schematisch dargestellt. Der von Smalley entwickelte Fullerengenerator bündelt das Sonnenlicht mit Hilfe eines Parabolspiegels und fokussiert es direkt auf die Graphitspitze. Diese befindet sich in einer mit Wolfram-

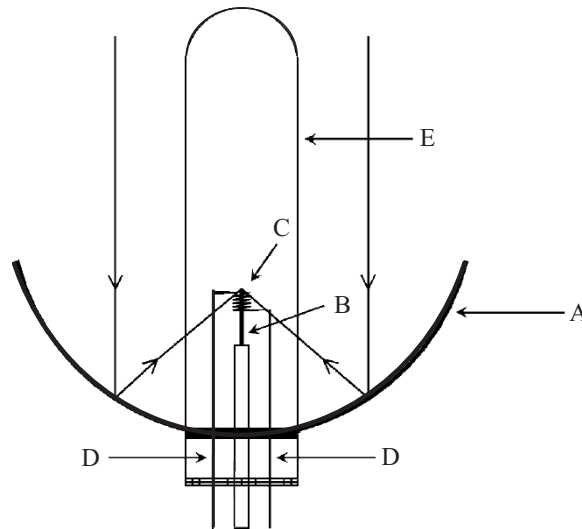


Abbildung 3.8: Fullerengenerator Solar1 [103]: Parabolspiegel (A), Kohlenstoffquelle (B), Gasvorwärmer (C), isolierte Verbindungen zum Gasvorwärmer (D) und Glasrohr (E).

draht umwickelten Glasampulle. Nach dem Entgasen wird das System mit 50 mbar Argon aufgefüllt. Das Inertgas wird durch den Wolframdraht erhitzt und transportiert den entstandenen Kohlenstoffdampf durch Konvektion zum Abscheiden an die kälteren Stellen der Glaswand. Obwohl es zur Bildung von Fullerenen kommt, ist die Effizienz des Solargenerators relativ niedrig [62].

Eine optimierte Methode zur Synthese von Fullerenen durch die *thermische Verdampfung* von Kohlenstoff im *Hochfrequenzofen* wurde 1992 von Jansen et. al. [104] entwickelt. Die Verdampfung von Graphit erfolgt in einem Hochfrequenzofen durch direktes induktives Aufheizen auf ca. 2800 °C unter einem Heliumdruck von 300 mbar. Anders als beim Lichtbogenverfahren sind die Bedingungen beim Hochfrequenzofenverfahren gut kontrollierbar, schonender mit einer Ausbeute von bis zu 18%. In Toluolextrakten erhaltene Anteile an höheren Fullerenen sind ebenfalls höher im Vergleich zu den anderen Verfahren [105]. Zusätzlich werden mit Hilfe dieser Methode chlorierte Fullerene [106] sowie endohedrale Metallfullerene [105] synthetisiert.

3.2.3 Methoden zur Charakterisierung

Röntgenstrukturanalyse

Eine der wichtigsten Methoden in der Strukturbestimmung von Einkristallen sowie in

der Erforschung des Jahn-Teller-Effekts in Fulleriden ist die Röntgendiffraktometrie. Die Röntgenstrahlen werden aufgrund ihrer Wellennatur an einem Objekt gebeugt. Diese Beugung resultiert aus der Streuung der elektromagnetischen Röntgenwelle an den im Kristall vorhandenen Elektronen. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich zwischen 0.1 und 10 nm entspricht in ihrer Größenordnung den typischen Atom- bzw. Ionenradien sowie den Gitterkonstanten der Einkristalle.

Die Röntgenkristallographie kann in der Feststellung der Zusammensetzung von Fullerid-Einkristallen sehr hilfreich sein. Mehrere Fullerid-Verbindungen bestehen aus solvatisierten Alkalimetall-Kationen. Die räumliche Orientierung von solchen Lösungsmittelmolekülen wie z.B. Tetrahydrofuran (THF), die an einem Metall-Kation koordiniert sind und die richtige Strukturformel des Einkristalls können mit Hilfe der Elementaranalyse nicht bestimmt werden. Außerdem kann die Röntgendiffraktometrie Aufschlüsse über die Natur der Wechselwirkungen in der Einheitszelle geben, die einen Ionenpaar- oder Solvatisierungscharakter aufweisen. Wechselwirkungen zwischen den C_{60}^- -Einheiten in Fulleriden sind von entscheidender Bedeutung zur Aufklärung von Phänomenen wie Supraleitfähigkeit und Ferromagnetismus in den komplexen Systemen. Das Vorhandensein der intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Fullerid-Anionen, die in den diskreten isolierten Systemen nicht existieren, ist auch für die Interpretation von magnetischen sowie leitenden Eigenschaften von Bedeutung. Das Hauptproblem in der Röntgenstrukturaufklärung besteht in der Synthese von geordneten, hochqualitativen und stabilen Einkristallen, die meist klein und ungeordnet sind oder aus Kristallzwillingen bestehen.

Die erste publizierte kristallografisch geordnete Struktur besteht aus diskreten C_{60}^{2-} -Anionen und aus PNN^{+} -Gegenionen [107]. Die meisten publizierten Einkristallstrukturen von Fullerid-Systemen bestehen aus C_{60}^- -Einheiten. Allerdings ist aufgrund der Unordnung im Einkristall der Nachweis der Symmetrierniedrigung infolge der Jahn-Teller-Verzerrung schwierig. In der Auswertung der Strukturdaten von $[M_x(THF)_y]C_{60}$ ($M = Na, K$) sind die Strukturinformationen durch die Möglichkeit der Dimerisierung von monoanionischen Fulleriden verwirrend. 1995 berichteten Broderick et al. [108] berichteten über die erste hoch-geordnete Struktur von $[Ni(Cp^*)_2]C_{60} \cdot PhCN$. Die Ordnung im Einkristall beruht wahrscheinlich auf C-H-Wechselwirkungen von permethylierten Cyclopentadienyl-Liganden des Kations mit den Sechsringen des Fullerid-Anions. Das Anion ist axial zwischen den Kationen eingefügt und besitzt eine C_{2h} -Symmetrie. Dadurch besitzt C_{60}^- ein

*PPN⁺ = Bis(triphenylphosphin)iminium

Inversionszentrum sowie eine Spiegelebene, die durch die Mitte der 6:6 C-C-Bindung verläuft. Unerwartet ist das Anion axial gepresst und nimmt die Form eines abgeflachten Ellipsoides an.

Magnetische Suszeptibilität

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität spielen eine wichtige Rolle in der Bestimmung des Spinzustandes und der Spinkopplungswechselwirkung in Fulleriden. Allerdings tritt auch hier eine Anzahl an Limitierungen auf, die eine voll quantitative Behandlung dieser Technik erschwert. Ein wesentliches Problem bei der Messung des magnetischen Momente in Fulleridsalzen ist ihre niedrige Spindichte. Für das vergleichsweise hohe Molekulargewicht von 60 Kohlenstoff-Atomen und die großen Kationen trägt nur ein ungepaartes Elektron im monoanionischen Fullerid zum Paramagnetismus bei. Ebenfalls ist bei höheren C_{60}^{n-} -Anionen mit $n = 2, 3,$ und 4 die Tendenz zum "low-spin" -Zustand stark ausgeprägt.

Die magnetischen Eigenschaften der isolierten Fullerid-Spins sind in Bezug auf das Verständnis der Interspinnkopplungen von zentraler Bedeutung. So wurde mit Hilfe der Suszeptibilitätsmessungen das ferromagnetische Verhalten in $[TDAE]C_{60}$ und in $[Co(Cp)_2][3-NH_2-C_6H_4-CH-C_{60}]$ unter 16 und 19 K entdeckt [109, 110]. Der Mechanismus der ferromagnetischen Kopplung kann nur dann interpretiert werden, wenn detaillierte Kenntnisse über die Struktur aus der Einkristalldiffraktometrie vorhanden sind. Bedauerlicherweise ist es sehr selten, dass auch die Strukturdaten von Strukturen mit ungewöhnlichen Spinkopplungseigenschaften vorliegen. Die temperaturabhängige Suszeptibilität wurde für eine Reihe von Fullerid-Verbindungen berichtet [111]. Für magnetisch verdünnte Systeme mit $S = 1/2$ erwartet man das typische Curie-Weiss-Verhalten und ein magnetisches Moment von $1.73 \mu_B$ pro C_{60}^- bei Raumtemperatur. In mehreren Systemen dagegen, wie z.B. in $Na(THF)_5C_{60}$ [112], verhält sich die magnetische Suszeptibilität weitgehend komplexer. Die starke Spinwechselwirkung zwischen zwei benachbarten "Bällen" innerhalb einer Schicht zeigt einen metallischen Charakter und hat in der Nähe von 200 K einen dramatischen Sprung der Suszeptibilität als Zeichen eines unterschiedlichen magnetischen Verhaltens. Zusätzlich können ferromagnetische Verunreinigungen die experimentellen Daten beeinflussen und somit zur ihren Fehlinterpretation führen.

ESR-Spektroskopie

Salze, die aus mono- oder trianionischen (im Triplet-Zustand) Fullerid-Käfigen bestehen, weisen ungepaarte Elektronen auf und können somit mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie untersucht werden. Eine umfassende und prägnante Zusammenfassung über die ESR-Untersuchungen an C_{60}^{n-} -Systemen wurde 1996 von Eaton und Eaton publiziert [113]. Daraus folgen vier intrinsische Merkmale der ESR-Spektren von C_{60}^- -Anion: (i) ein niedrigerer g-Wert, (ii) eine ungewöhnliche Linienverbreiterung bei Raumtemperatur, die bis zu 70 K abnimmt (iii) auftretende Anisotropie bei niedrigen Temperaturen, und (iv) ein häufiges Auftreten einer schmalen, intensiven Linie, die mit dem Hauptsignal überlagert ist. Das letztere ist das umstrittenste Merkmal in der ESR von C_{60}^{n-} und wird oft mit der Anwesenheit von Sauerstoff-verbrückten oder dimeren Strukturen, $C_{120}O^{n-}$ oder $(C_{60})_2^{n-}$, erklärt.

Der g-Wert des isolierten monoanionischen Fullerids wurde durch Tieftemperaturmessungen eindeutig zu $g = 1.999$ bestimmt. Er ändert sich nicht signifikant mit steigender Temperatur und die veröffentlichten g-Werten im Bereich zwischen 1.944-2.001 [113] sind vermutlich die Folge von Kalibrierungsfehlern, die durch äußere Einwirkungen entstehen können. Der ungewöhnlich kleine g-Wert wurde Spin-Bahn-Kopplungseffekten des ungequenchten Drehimpulses im Jahn-Teller-verzerrten $(t_{1u})^1$ -Orbital zugeschrieben. Die experimentellen Befunde konnten auch durch theoretische Berechnungen bestätigt werden [114].

Bei tiefen Temperaturen unterhalb von 70 K wird das isotrope ESR-Signal von C_{60}^- anisotrop. Unter bestimmten Bedingungen ist der g-Tensor axial. Eine solche anisotrope Natur des ESR-Spektrums ist auf den ersten Blick ein direkter Nachweis der statischen Verzerrung der ikosaedrischen Symmetrie im Fullerid-Anion. Dem axialen ESR-Spektrum von C_{60}^- entsprechen drei theoretisch bestimmte Symmetrien, D_{5d} , D_{3d} und D_{2d} [115]. Tatsächlich kann die reale Symmetrie im statischen Fall niedriger sein. Dies führt zu einem rhomboedrischen g-Tensor in Tieftemperatur-ESR-Spektren. In vielen Fällen spielt das dynamische Verhalten und die Limitierungen in Zeit und Energie bei der ESR-Spektroskopie eine signifikante Rolle, die nur zu einer effektiven Symmetrie in den ESR- und den NIR-Spektren führen [116]. Mit steigender Temperatur bewegt sich g_{\perp} hin zum g_{\parallel} -Wert und die Anisotropie kollabiert. Das ESR-Spektrum zeigt nun eine dynamische Mittelung der ellipsoiden Struktur des Fullerid-Käfigs, die sogenannte *effektive ikosaedrische Symmetrie* ist, auch bekannt unter dem Begriff *Pseudorotation*. Die zeitliche Skala sowie die bessere

Auflösung der g-Anisotropie können in den gepulsten Q-Band-ESR-Messungen im Vergleich zur konventionellen kontinuierlichen Methode der X-Band-ESR gesteigert werden.

3.3 ESR-Spektroskopie

3.3.1 Grundlagen

Die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR), genannt auch Elektronen-Paramagnetische-Resonanz-Spektroskopie (EPR), ist eine spektroskopische Methode, die auf der Absorption der elektromagnetischen Strahlung, generell im Mikrowellenbereich, einer paramagnetischen Probe im statischen Magnetfeld basiert. Die Absorption der elektromagnetischen Strahlung (Resonanz), in Abhängigkeit von der Probeneigenschaften, findet nur bei der bestimmten Kombination vom eingestrahlten Wechselfeld und äußerem Magnetfeld statt. Allgemein werden bei der Spektroskopie die Energieunterschiede zwischen den atomaren und molekularen Zuständen gemessen und interpretiert. Die Aufspaltung der Energieniveaus im statischen Magnetfeld ist als Zeemaneffekt bekannt. Mittels ESR werden elektronische Zeeman-Niveaus untersucht, während NMR sich mit Übergängen zwischen Kernzeeman-Niveaus beschäftigt.

Die Theorie der ESR-Spektroskopie wurde von der Kernresonanzspektroskopie (NMR) abgeleitet und weiter entwickelt. Das erste ESR-Experiment wurde im 1944 vom sowjetischen Physiker Ewgenij K. Zavoisky in Kazan (Tatarstan*) an einer $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Probe bei 133 MHz Radiofrequenz (RF) und einem statischen Magnetfeld durchgeführt [117]. Die moderne ESR-Spektroskopie hat eine große Reichweite von Anwendungen in der Physik, Chemie, Medizin, Materialwissenschaften und anderen Gebieten. Sie erlaubt es, die elektronische und geometrische Struktur der paramagnetische Verbindungen in der Gasphase, in Lösung und im Festkörper zu bestimmen, die Bindungsverhältnisse und die Dynamik zu studieren, ihre Konzentration und Lebensdauer zu ermitteln und die paramagnetischen Spezies zu identifizieren.

Elektronenspin im statischen Magnetfeld

Elektronen sind Elementarteilchen, die über einen intrinsischen quantenmechanischen Drehimpuls, auch Spin genannt, verfügen. Der Drehimpuls besitzt Vektoreigenschaften und wird durch seine Größe und die Richtung im Raum definiert. Allerdings gehört ein Elektron zu den Quantenpartikeln, deren Spins den Regeln der Quantenmechanik gehorchen. Ein Elektronenspin besitzt zwei Zustände α und β , die sich in ihrer Orientierung und dem Drehimpuls im Raum, nicht aber im Betrag unterscheiden. Der Spindrehimpulsvek-

*heute autonome Republik der Russischen Föderation

tor wird als \mathbf{S} und seine Komponenten im kartesischen Koordinatensystem als S_x , S_y und S_z bezeichnet. Die Drehimpulse der Quantenteilchen werden üblicherweise in \hbar^\dagger -Einheiten dargestellt. Der Betrag des Spindrehimpulsvektors \mathbf{S} ist:

$$|\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)} \quad (3.9)$$

wo $S = 1/2$ die Spinquantenzahl des Elektrons ist und somit $|\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{3/4}$. Nach den Regeln der Quantenmechanik hat nur eine Komponente des Spinvektors im Koordinatensystem (gewöhnlich in Richtung der z -Achse) einen definierbaren Betrag. Entlang der z -Achse befindet sich ein Elektronenspin in zwei Zuständen α ($1/2$) und β ($-1/2$). In Abwesenheit eines statischen Magnetfeldes sind beide Zustände in ihren Energien nicht unterscheidbar, sie sind entartet [117]. Die Wechselwirkung der Dipolmomente der Elektronenspins mit einem externen Magnetfeld spaltet die Elektronenzustände in $(2S+1)$ Unterniveaus auf. Bei Betrachtung mehrerer Elektronen setzt sich die Gesamtspinquantenzahl additiv zusammen. In der Abbildung 3.9 sind einige Werte des gesamten Spindrehimpulses in Abhängigkeit der Spinquantenzahl S dargestellt [118].

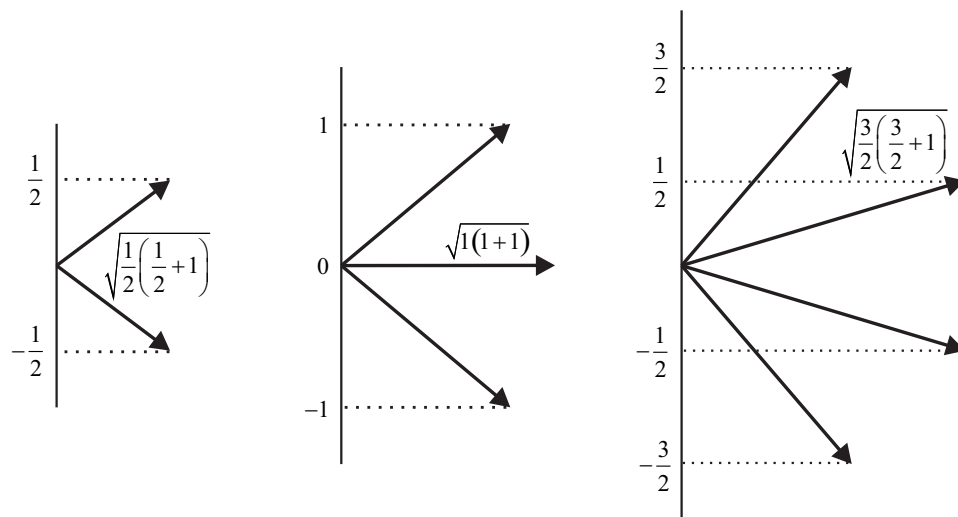


Abbildung 3.9: Erlaubte Werte vom Gesamtspindrehimpuls $\sqrt{S(S+1)}$ und seiner M_S -Komponente entlang einer willkürlich gewählten Achse (vertikale Linie) für a) $S = 1/2$, b) $S = 1$, und c) $S = 3/2$.

Die Eigenrotation des Elektrons verursacht ein magnetisches Moment μ_e , das dem Elekt-

[†]das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi$

ronendrehimpuls \mathbf{S} proportional ist. Die Vektoren $\boldsymbol{\mu}_e$ und \mathbf{S} sind parallel zueinander:

$$\boldsymbol{\mu}_e = g\mu_B\mathbf{S} \quad (3.10)$$

mit:

g : Landé Faktor, oder g-Faktor ($g = 2.002319$ für freie Elektronen)

μ_B : das Bohrsche Magneton ($\mu_B = 9.27410 \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1}$)

Die Eigenrotation des Elektrons und das damit verbundene magnetische Moment sind die Ursache für die Energieaufspaltung zwischen den α - und β -Zuständen im Magnetfeld. Wirkt das äußere konstante Magnetfeld B_0 auf den Elektronenspin entlang der willkürlich gewählten Richtung (hier die z-Achse), so kann die Energie zwischen zwei Zuständen wie folgt beschrieben werden:

$$\mathcal{H}_{EZ} = g\mu_B B_0 S_z \quad (3.11)$$

Die Aufhebung der energetischen Entartung der Zustände in der Anwesenheit eines statischen Magnetfeldes wird als *Zeeman-Effekt* bezeichnet und die Wechselwirkung vom magnetischen Moment der Elektronen mit dem äußeren Magnetfeld heißt *Elektron-Zeeman-Wechselwirkung*. Die Energiedifferenz ist dem angelegten Magnetfeld proportional [117]. Wenn der Grundzustand einer paramagnetischen Verbindung eine Spinnmultiplizität größer 2 besitzt, dann kann durch Wechselwirkung des Grundzustandes mit angeregten Zuständen (Spin-Bahn-Kopplung) eine Aufspaltung des Grundzustandes in seine Zeeman-Komponenten stattfinden. Dieses Phänomen wird Nullfeldaufspaltung* genannt, da für die Aufspaltung in die einzelnen Zeemanniveaus kein Feld angelegt werden muss. Der "Korrekturfaktor" g wiedergibt einen relativistischen Effekt zur hinreichenden Beschreibung der Dirac'schen relativistisch-quantenmechanischen Theorie des Elektrons. Der g-Faktor eines freien ungepaarten Elektrons lässt sich aber auch experimentell bestimmen und ist charakteristisch für ein bestimmtes System. Kohlenstoff-zentrierte Radikale besitzen einen g-Wert nahe dem des freien ungepaarten Elektron. Übergangsmetallionen haben sehr unterschiedliche g-Werte. Zum Beispiel das Vanadylion hat $g \sim 1.96$ und Cu^{2+} mehr als 2.3 in Abhängigkeit der Komplexgeometrie [119]. Der dominierende Beitrag zur Abweichung vom g-Wert des freien Elektrons ist die *Spin-Bahn-Kopplung*. Im Grundzustand verschwindet in der Regel der Bahndrehimpuls, daher tragen nur die Beimischungen von angeregten Zuständen zur Spin-Bahn-Kopplung bei.

*engl.: zero-field splitting

Wechselwirkung mit elektromagnetischem Feld

Durch die Einstrahlung des elektromagnetischen Wechselfeldes kann der Elektronenspin im niederenergetischen Zustand β ein Quant der elektromagnetischen Strahlung $h\nu$ absorbieren. Entspricht die eingestrahlte Frequenz dem Energieunterschied zwischen den Zuständen des Elektronenspins wird die Energie der eingestrahlten Strahlung vom System absorbiert. In der sogenannten Resonanz findet der Übergang des Spins vom β - in den energetisch höheren α -Zustand mit der Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$. Daraus lässt sich die fundamentale Gleichung der ESR-Spektroskopie ableiten:

$$h\nu = \Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\mu_B B_0 \quad (3.12)$$

ν ist die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz und B_0 das äußere statische Magnetfeld. ν und B_0 stehen senkrecht zueinander. Aus der Gleichung (3.12) folgt, dass die Energie der Spinzustände mit steigendem Magnetfeld divergiert und die Energiedifferenz linear vom Magnetfeld abhängt. Das meist verbreitete ESR-Spektrometer regt die Elektronenspins kontinuierlich mit einer Frequenz von ca. 9.7 GHz an, für $g = 2.0023$ beträgt dabei das statische Magnetfeld in Resonanz 0.35 Tesla. Die ESR-Spektrometer, die im gegebenen Frequenzbereich kontinuierlich betrieben werden, bezeichnet man als cw^\dagger -ESR-Spektrometer. Zur Realisierung des ESR-Experiments wird üblicherweise die Frequenz des Wechselfeldes konstant gehalten und das äußere Magnetfeld variiert. Die ESR-Absorption tritt dann auf, wenn die Resonanzbedingung nach Gleichung (3.12) erreicht ist.

Kernspins und Hyperfeinwechselwirkung

Analog den Elektronenspins sind Kernspins durch ein Spindrehimpuls \mathbf{I}^\ddagger und dem damit verbundenen magnetischen Moment μ_N charakterisiert. Die Wechselwirkung des kernmagnetischen Dipolmomentes mit einem externen Magnetfeld spaltet die Kernzustände in $(2I + 1)$ Unterniveaus auf. Die Energie der Kernspins wird ebenfalls durch das externe Magnetfeld entlang I_z beeinflusst. Dieser Effekt wird als *Kern-Zeeman-Wechselwirkung* bezeichnet.

$$\mathcal{H}_{KZ} = -g_N \mu_N B_0 I_z \quad (3.13)$$

Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung ist der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung analog. Allerdings ist das Vorzeichen bei jeweils positivem g -Wert gerade entgegengesetzt, weil Elektronen eine negative und Kerne eine positive Ladung aufweisen. Der Abweichung des

[†]engl.: continuous wave

[‡]fettgedruckte Größen werden als Vektoren bzw. Tensoren bezeichnet

g-Werts von g_e entspricht die Abschirmung σ , bzw. die chemische Verschiebung [120]. Zwischen magnetischen Momenten der Elektronen und den Kernen treten *Dipol-Dipol Wechselwirkungen* auf. Diese Wechselwirkung wird als anisotroper Beitrag zur Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet. Sie mittelt sich aus wenn sich paramagnetische Moleküle in isotroper Umgebung schnell bewegen, z.B. in Lösungen. In diesem Fall nehmen die Moleküle alle Orientierungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit an. Die Energie der dipolaren Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Dipolen ist umgekehrt proportional zum Abstand r in der dritten Potenz ($\propto 1/r^3$) und ihrer Orientierung im Raum [117]:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{DD} &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left[\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \\ &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \mu_B g_N \mu_N \left[\frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]\end{aligned}\quad (3.14)$$

mit:

μ_0 : magnetische Feldkonstante ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{N}{A^2}$)

μ_1, μ_2 : magnetische Dipole

\mathbf{r} : Vektor mit Komponenten x , y und z

r : Elektron-Kern-Abstand ($r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$)

Die dipolare Energie ist ein Beitrag zum isotropen Hyperfeinterm und zur Zeeman-Wechselwirkung zur Bestimmung der gesamten Energie eines Elektron-Kern-Spinsystems im magnetischen Feld. Sie ist anisotrop, da die Elektronen- und Kernspinkomponente von der Richtung des angelegten Feldes bezüglich der x -, y - und z -Achsen abhängig sind.

Auch in Lösungen, in denen der dipolare Anteil der Hyperfein-Wechselwirkung durch die Brown'sche Molekularbewegung ausgemittelt wird, beobachtet man Kopplungen zwischen den Elektronen- und Kernspins. Die Ursache dafür ist die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(0)|^2 > 0$ des Elektrons am Kernort. Der isotrope Anteil zur Hyperfeinwechselwirkung, auch *Fermi-Kontaktwechselwirkung* genannt, wird durch die Gleichung (3.15) beschrieben.

$$a_{iso} = \frac{2}{3} \frac{\mu_0}{\hbar} g_e \mu_B g_N \mu_N |\Psi(0)|^2 \quad (3.15)$$

Da nur s-Orbitale eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort aufweisen und diese zugleich kugelsymmetrisch sind, ist der Fermi-Kontakt-Term a_{iso} notwendig isotrop. Beide Anteile der Hyperfein-Wechselwirkung werden in einem Hamilton-Operator* zu-

*Energieoperator

sammengefasst:

$$\mathcal{H} = \sum_k \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_k \cdot \mathbf{I}_k \quad (3.16)$$

wobei \mathbf{A}_k der Hyperfeinkopplung-Tensor ist. In der Abbildung 3.10 werden alle wichtigen Wechselwirkungen in einem System $S=1/2$ und $I=3/2$ (Cu^{2+} -System), das sich im äußeren Magnetfeld befindet, graphisch dargestellt. Im Fall der Hochfeldnäherung*, wenn die Kernzeemanfrequenz sowie die isotrope Hyperfeinkonstante gegenüber der Elektronen-Zeemanfrequenz vernachlässigt sind, sind alle Wechselwirkungen entlang der z-Achse orientiert. Die ESR-Spektroskopie beruht auf Übergängen zwischen den Energieniveau-Paaren

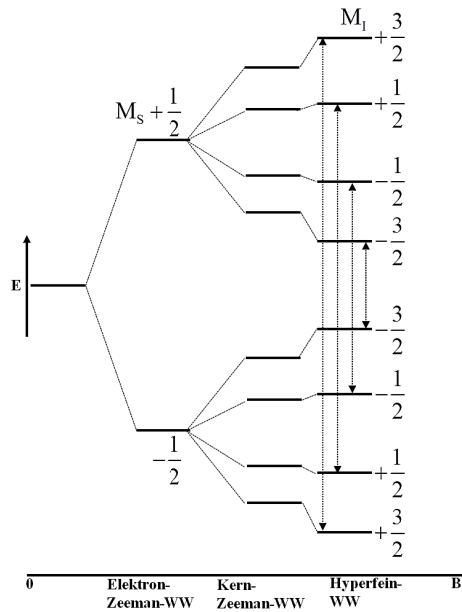


Abbildung 3.10: Energieniveau-Diagramm mit dazugehörigen Wechselwirkungen und Übergänge für ein System mit einem ungepaarten Elektron ($S = 1/2$) und einem Kern ($I = 3/2$).

von unterschiedlichen S_z - aber gleichen I_z -Werten. Daraus lässt sich die Auswahlregel für die Elektronenspinresonanz ableiten.

$$\Delta S_z = \pm 1; \Delta I_z = 0 \quad (3.17)$$

Ein ESR-Spektrum von einem System mit einem ungepaarten Elektron und einem Kernspin $I = 1/2$ besteht aus zwei Linien, getrennt durch die *Hyperfeinaufspaltungskonstante* A . Die vier Übergänge in der Abbildung 3.10 treten nahe der Elektronen-Zeemanfrequenz, im Frequenzbereich der ESR-Spektroskopie, auf. Für den Fall mehrerer Kerne sind die

*erfüllt fast immer für Radikale in Lösung im X-Band bei höheren Feldern

möglichen Zustände Produkte aus $m_s = \pm 1/2$ mit je einem der möglichen Zustand jedes der n -ten gekoppelten Kernspins. Die Gesamtzahl der möglichen Übergänge ist dann

$$n_e = \prod_k^n (2I_k + 1) \quad (3.18)$$

Weitere Wechselwirkungen

Molekulare Systeme, wie einige Übergangsmetallionen-Komplexe oder hoch symmetrische Systeme mit mehreren entarteten Molekülorbitalen, besitzen zwei ungepaarte Elektronenspins. Ein System mit zwei ungepaarten Elektronenspins kann durch zwei unterschiedliche Gesamtspinquantenzahlen $S = 0$ oder 1 beschrieben werden, in denen die Elektronenspins antiparallel bzw. parallel zueinander ausgerichtet sind. Die beide Elektronenspinkonfigurationen werden als Singulett- bzw. als Triplet-Zustand bezeichnet. Befinden sich zwei solche Elektronenspins in räumlicher Nähe, so besteht zwischen ihnen eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der Energie analog der Gleichung (3.14). Da diese Wechselwirkung keinen isotropen Anteil hat, ist ihre Bedeutung für die gelösten Systeme nahezu irrelevant. Sie wird als *Feinaufspaltung* oder als *Nullfeldaufspaltung** bezeichnet, da diese Wechselwirkung nicht feldabhängig und meist der dominierende Term im Nullfeld ist [117, 118, 120]. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Kernspins I_i und I_k , auch Kern-Spin-Spin-Wechselwirkung genannt, kann wie folgt geschrieben werden:

$$\mathcal{H}_{NN} = \sum_{i \neq k} \mathbf{I}_i \mathbf{d}^{(i,k)} \mathbf{I}_k \quad (3.19)$$

Kerndipol-Kopplungstensor $d^{(i,k)}$ ist eine der wichtigsten Informationsquellen in der Strukturbestimmung mittels Festkörper-NMR. In der ESR-Spektren von Festkörpern ist diese Wechselwirkung zu gering und nicht aufgelöst.

Kerne, die einen Kernspin $I > 1/2$ besitzen, weisen ein elektrisches Quadrupolmoment auf, das mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort wechselwirkt. Die *Kern-Quadrupol-Wechselwirkung* kann in Tensorform geschrieben werden

$$\mathcal{H}_{NQ} = \sum_{I_k > 1/2} \mathbf{I}_k \mathbf{P}_k \mathbf{I}_k \quad (3.20)$$

Eine Bestimmung von \mathbf{P} aus ESR-Spektren ist allerdings nur selten möglich, da die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung nur zu kleinen Zweitordnungsbeiträgen führt [120].

*engl.: zero field splitting

Hamilton-Operator der ESR-Spektroskopie

Die Energie aller Zustände von paramagnetischen Systemen mit dem effektiven Elektronenspin S und n gekoppelten Kernen mit Kernspins I sind im statischen Hamiltonoperator beschrieben.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \mathcal{H}_{EZ} + \mathcal{H}_{ZFS} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{KZ} + \mathcal{H}_{NQ} + \mathcal{H}_{NN} \\ &= g\mu_B B_0 \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S} + \sum_{k=1}^n \mathbf{S} \mathbf{A}_k \mathbf{I}_k - \mu_N \sum_{k=1}^n g_{N,k} B_0 \mathbf{I}_k + \sum_{\mathbf{I}_k > 1/2} \mathbf{I}_k \mathbf{P}_k \mathbf{I}_k + \sum_{i \neq k} \mathbf{I}_i \mathbf{d}^{(i,k)} \mathbf{I}_k \end{aligned} \quad (3.21)$$

\mathcal{H}_0 wird auch als *Spin-Hamilton-Operator* bezeichnet, der abgesehen von phänomenologischen Konstanten nur durch Vektoroperatoren \mathbf{S} und \mathbf{I} beschrieben wird. Einige Wechselwirkungen können aufgrund ihres geringeren energetischen Anteils nicht direkt aus den ESR-Spektren bestimmt werden. Allgemein wird ESR-Spektroskopie zur kompletten Strukturbestimmung eingesetzt. Aus den ESR-Spektren können Informationen wie chemische Umgebung, geometrische Struktur mit Abständen und Winkeln zu den Kernen gewonnen werden. Außerdem ist sie zur Charakterisierung der Moleküldynamik geeignet, da die Spektren durch Molekülbewegung beeinflusst werden.

Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung in Übergangsmetallen

Im realen paramagnetischen Systemen befinden sich ungepaarte Elektronen in Molekül- bzw. Atomorbitalen. Die Bewegung des Elektrons im Orbital verursacht zusätzlich einen Bahndrehimpuls. Das gesamte magnetische Moment des Elektrons setzt sich dann aus dem Elektronenspin \mathbf{S} und dem Bahndrehimpuls \mathbf{L} zusammen. Das magnetische Moment des Bahndrehimpulses sowie sein Betrag lassen sich analog dem Elektronenspindrehimpuls berechnen.

$$\mu_L = \mu_B \mathbf{L} \quad (3.22)$$

$$|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{L(L+1)} \quad (3.23)$$

Beide Vektoren \mathbf{S} und \mathbf{L} addieren sich zum Drehimpulsvektor \mathbf{J} . Der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung widerspiegelt sich in der g -Wert-Verschiebung $\Delta g = g - g_e$. Einige paramagnetische Systeme wie z.B. organische Radikale in Lösungen werden durch ein einfaches Zwei-Niveau-Modell mit dem g -Wert nahe dem freien ungepaarten Elektron beschrieben. Eine starke Abweichung des g_e wird durch die Bewegung der ungepaarten Elektronen nahe den schweren Atomkernen, z.B. in Übergangsmetallkomplexen beobachtet.

Für bestimmte Übergangsmetallion-Komplexe von Fe^{3+} und Ni^{2+} ist die Elektronen-Zee-man-Wechselwirkung kein dominierender Term im Hamilton-Operator. In diesem Fall reicht die Energie der eingestrahlten Mikrowelle nicht mehr aus, um alle Übergänge anzuregen. Außerdem sind nur die untersten Energieniveaus besetzt, wenn die Aufspaltung größer als das Produkt aus Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T , $k_B T$, ist. Die ESR-Spektren können in diesem Fall nur im Grundzustand erhalten werden. In kondensierten Phasen sind Kristallfeldaufspaltung und Spin-Bahn-Kopplung für die starke Energieniveau-Aufspaltung verantwortlich. Beide Effekte heben die Entartung der Energieniveaus bei den meisten Übergangsmetallionen auf, was oft zur Unterdrückung* des Bahndrehimpulses und zum Verschwinden der Spin-Bahn-Kopplung führt. Bei Übergangsmetallionen der 3. Periode, z.B. Cu^{2+} in der Elektronenkonfiguration $3d^9$ (Elektronenspin $S = 1/2$, Kernspin $I = 3/2$)[†] dominiert die Spin-Bahn-Kopplung über die Kristallfeldaufspaltung. Der Effekt des Kristallfeldes bewirkt die Aufhebung der Entartung der fünf energetisch gleichen d-Orbitale im Grundzustand. In der Abbildung 3.11 wird das Energieniveaudiagramm von Cu^{2+} in unterschiedlichen Kristallfeldern schematisch dargestellt. Solche Komplexe werden durch die Koordination der sechs Liganden um das zentrale Metallkation entlang der x-, y- und z-Achse gebildet. Die axialen Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} , die auf der z-Achse liegen und somit am stärksten mit Liganden wechselwirken, werden energetisch angehoben. Die nicht axialen Orbitale d_{xy} , d_{yz} und d_{xz} befinden sich zwischen den sich nähernden Liganden und werden energetisch abgesenkt. Nach dem Jahn-Teller-Theorem wird der oktaedrische Komplex zusätzlich tetragonal verzerrt. Dies führt zu den zusätzlichen Orbitalaufspaltungen. In ESR-Spektren ist dieser Effekt durch die Anisotropie und die Verschiebung des g-Wertes bestätigt. Die g-Wert Verschiebung ist allgemein proportional zur Spin-Bahn-Kopplung λ und zur inversen Energiedifferenz Δ . Im Festkörpern werden die g-Werte der oktaedrischen bzw. tetragonal-verzerrten Kupfer-Komplexe wie folgt berechnet [118]:

$$g_{\parallel} \approx g_e - \frac{8\lambda}{\Delta} \quad (3.24a)$$

$$g_{\perp} \approx g_e - \frac{2\lambda}{\Delta} \quad (3.24b)$$

*engl.: quenching

[†] gilt für beide Isotope ^{63}Cu und ^{65}Cu

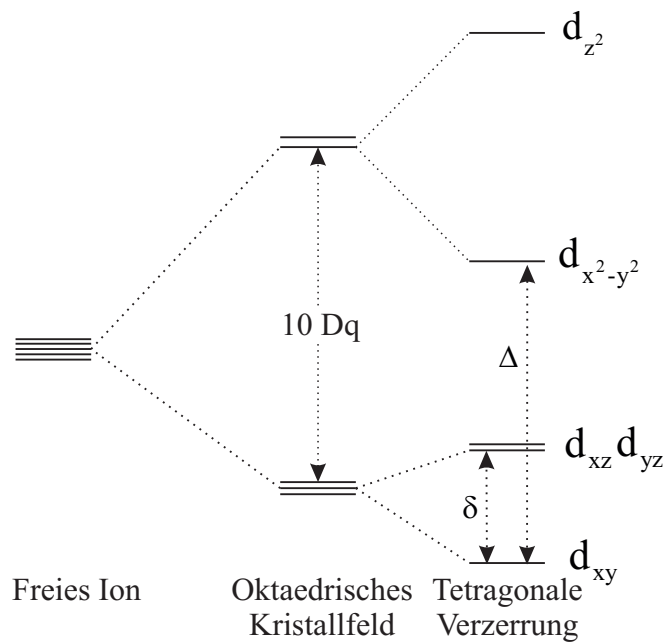


Abbildung 3.11: Orbitalaufspaltung von Cu^{2+} im oktaedrischen und tetragonal verzerrten Kristallfeld.

3.3.2 Gepulste ESR-Spektroskopie

Dem Trend in der Kernspinresonanz-Spektroskopie folgend, genießt die gepulste Elektronenspin-Resonanzspektroskopie bei höheren Frequenzen und Magnetfeldern wachsendes Interesse gegenüber der konventionellen kontinuierlichen Methode. Die wichtigsten Vorteile der höheren Frequenzen sind hohe spektrale Auflösung und hohe absolute Empfindlichkeit im Vergleich zur X-Band-Frequenz. Die gepulste ESR-Technik hat zusätzliche Vorteile wie die direkte Bestimmung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 sowie die Trennung der überlappenden Spektren in Systemen mit mehreren paramagnetischen Spezies aufgrund unterschiedlicher Relaxationszeiten [121]. Obwohl die Theorie der gepulsten ESR-Spektroskopie in der gleichen Zeit wie in der NMR eingeführt wurde, blieb die technische Realisierung der gepulsten ESR-Experimente über Jahrzehnte äußerst schwierig und kostspielig. In den letzten Jahren hat sich die Situation radikal geändert. Für den Eigenbau eines benutzerspezifischen Spektrometers stehen heutzutage diverse Mikrowellenquellen, gepulste Verstärker und schnelle digitale Komponenten zur Verfügung [122].

Elektronenspin-Echos

Das Phänomen des Spin-Echos basiert auf dem nichtlinearen Verhalten vom Spin-Ensemble mit unterschiedlichen Larmor-Frequenzen. Im Gegensatz zum freien Induktionszerfall (FID) wird ein Spin-Echo durch zwei Pulse produziert. Das zweite Puls beeinflusst die Quermagnetisierung M_x bzw. M_y , erzeugt vom ersten Puls. Die Echo-Detektion in der gepulsten ESR-Spektroskopie erfolgt hauptsächlich mittels zwei unterschiedlichen Pulssequenzen. Die von Erwin Hahn [123] entwickelte Echo-Sequenz, auch Hahn-Echo genannt, wird schematisch im Abbildung 3.12 dargestellt. Der erste $\pi/2$ -Puls (90°) erzeugt die

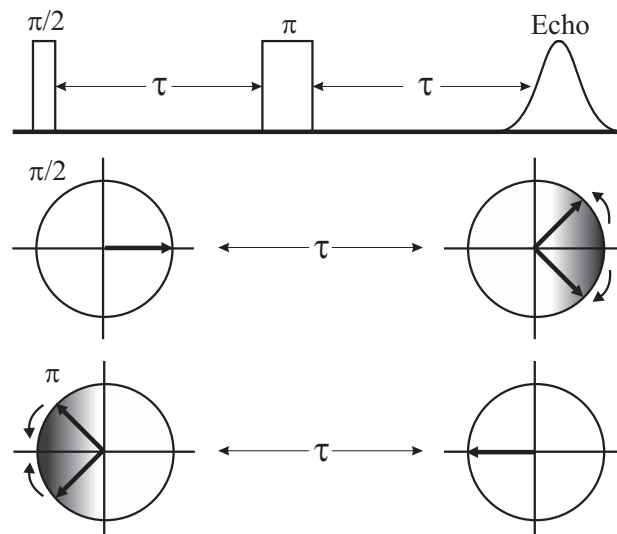


Abbildung 3.12: Zwei-Puls-Echo-Sequenz (Hahn-Echo) und zeitliche Entwicklung der Magnetisierung [120]

Gleichgewichtsmagnetisierung entlang der y -Achse. Unmittelbar nach dem ersten Puls präzessieren die Vektoren der transversalen Magnetisierung (xy -Ebene) mit individuellen Frequenzen. Dadurch zerfällt der FID rasch und ist in kürzester Zeit nicht mehr detektierbar. Nach dem Zeitintervall τ kehrt ein zweiter Mikrowellenpuls π (180°) die Ausbreitungsrichtung der Magnetisierungsvektoren über die x -Achse um. In einer weiteren Zeitphase τ akkumulieren sich alle Magnetisierungsvektoren entlang der ($-y$)-Richtung. Die aufgebaute resultierende ($-y$)-Magnetisierung, die nach einer kurzen Zeit wieder zerfällt, wird als Spin-Echo bezeichnet. Die Echo-Amplitude ist die Funktion des Zeitintervalls τ und die zeitliche Zerfallsrate wird durch die Phasengedächtniszeit T_m^* bestimmt. In einem paramagnetischen System gibt T_m die Zeit an, nach der das Echo auf $1/e$ der Ausgangsintensität zerfallen ist. Zur Messung von T_m wird der Zeitintervall τ zwischen den Pulsen

*engl.: memory phase time

erhöht und die Echo-Intensität als Funktion von τ erfasst. Das Hahn-Echo ist auf einer Zeitskala, die der Phasengedächtniszeit gleich ist, beschränkt. Dadurch ist die Manipulation des Hamiltonoperators weitgehend eingeschränkt.

Eine alternative Variante zur Echoerzeugung, die durch wesentlich längere longitudinale Relaxationszeit T_1 begrenzt ist, bietet die Drei-Puls-Sequenz oder das *stimulierte Echo* mit der Pulssequenz $90^\circ - \tau - 90^\circ - T - 90^\circ - \tau - \text{Echo}$. Wie im Hahn-Echo beginnt das Experiment mit dem $\pi/2$ (90°)-Puls, der die Spinpakete in der xy-Ebene des rotierenden Koordinatensystems präzessieren lässt. Der zweite Puls konvertiert die M_y -Magnetisierung, vorausgesetzt alle sind auf der x-Achse des rotierenden Koordinatensystem in Phase, in die M_z -Magnetisierung. Anschließend relaxieren die Komponenten der z-Richtung mit der wesentlich langsamen Zeitkonstante T_1 . Der letzte $\pi/2$ -Puls dreht die M_z -Magnetisierung nach dem Zeitintervall T in die x-Richtung. Nach einer Erholzeit τ finden sich die Spins wieder in Phase. Die Echointensität des stimulierten Echos ist nur halb so groß im Vergleich zum Hahn-Echo, da hier nur ein Teil der Magnetisierung refokussiert wird [122,124]. Als Alternative zur kontinuierlichen Methode ist die Messung der Echointensität vom HahnEcho oder stimulierten Echo als Funktion des statischen Magnetfeldes B_0 , die als *echo-detektierte ESR-Spektroskopie* bezeichnet wird. Die Messung der ESR-Spektren mit Hilfe der Echoamplitude ist besonders für die paramagnetischen Systeme mit sehr breiten ESR-Linien vom Vorteil. Aufgrund der Feldmodulation in der cw-ESR-Spektroskopie ist die Modulationsamplitude oft zu schmal verglichen mit der Breite der ESR-Linie, um die kleinen Änderungen im Gradienten des Absorptionsspektrums mit ausreichender Empfindlichkeit messen zu können [125,126].

Gepulste Elektron-Kern-Doppelresonanzspektroskopie

Mit Hilfe der Doppelresonanz-Technik können die Kernspinübergänge induziert und durch die Änderung der Spinechointensität nachgewiesen werden. Die gepulste Elektron-Kern-Doppelresonanz-Spektroskopie*, auch ENDOR genannt, kann mit Hilfe von zwei grundlegenden Pulssequenzen realisiert werden. Die von Mims [127] und Davies [128] beschriebenen Pulssequenzen basieren auf dem Polarisationstransfer zwischen den Elektronen- und Kernübergängen.

Im **Mims-ENDOR**-Experiment wird das stimulierte Echo als Funktion der eingestrahlten Radiofrequenz vom 180° -Puls zwischen dem zweiten und dem dritten Mikrowellen-

*engl.: **E**lectron **D**ouble **R**esonance

puls detektiert (Abbildung 3.13 a). Im Präparationsteil wird durch die Folge der zwei nichtselektiven Pulse, $\pi/2 - \tau - \pi/2$, ein zeitabhängiges Polarisationsmuster erzeugt. Während der Mischungsperiode wird die Polarisation infolge des eingestrahnten selektiven Radiofrequenzpulses geändert und dann als Funktion der Radiofrequenz durch das stimulierte Elektronenspin-Echo detektiert. Die Hyperfeinkopplungs-abhängige ENDOR-Effizienz kann mit Hilfe des Dichteoperator- oder Produktoperatorformalismus berechnet werden [129]

$$F_{ENDOR} = \frac{1}{4}(1 - \cos(a_{iso}\tau)) \quad (3.25)$$

In Abhängigkeit von der Hyperfeinkopplungskonstante a_{iso} und der Zeit τ ist die ENDOR-Effizienz für $\tau = (2n + 1)\pi/a_{iso}$ maximal und für $\tau = 2n\pi/a_{iso}$ null, mit $n = 0, 1, 2, \dots$. Um die sogenannten Blindstellen zu vermeiden werden Mims-ENDOR-Spektren bei unterschiedlichen Zeiten τ aufgenommen. Zusätzlich folgt aus der Gleichung 3.25, dass Mims-ENDOR nicht beliebig kleine Hyperfeinkopplungen detektieren kann. Ein wichtiger Vorteil der Mims-ENDOR-Sequenz ist ihre hohe Echoamplitude, da mehrere Elektronenspins in das Experiment involviert sind [120, 124].

Die **Davies-ENDOR**-Sequenz wird in der Abbildung 3.13 c dargestellt. Sie beginnt mit einem selektiven π -Mikrowellenpuls, der die Polarisation eines ESR-Übergangs invertiert. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 kann in den festen Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur einige hundert Millisekunden betragen. Somit bleibt genug Zeit um einen selektiven RF π -Puls anzuwenden, um die Polarisation des Kernspinübergangs in einen der zwei m_s -Zuständen zu invertieren. Der Polarisationstransfer bewirkt ein Verschwinden der Populationsdifferenz in dem ursprünglich angeregten ESR-Übergang und somit auch ein Verschwinden des Echos. Die Änderung der Echointensität induziert von dem RF-Puls kann in Form von ENDOR-Effizienz definiert werden [129].

$$F_{ENDOR} = \frac{1}{2} |[V_{Echo(RF\ aus)} - V_{Echo(RF\ an)}] / V_{Echo(RF\ aus)}| \quad (3.26)$$

In der gepulsten ENDOR-Spektroskopie kann die Effizienz bis zu 100% betragen (Echoinversion), während bei der kontinuierlichen ENDOR-Methode die Signalintensitäten nur wenige Prozent des ESR-Spektrums sind. Allerdings ist die Signalintensität bei c.w.-ESR gewöhnlich viel stärker als das Elektronenspin-Echo. Die Davies-ENDOR-Pulssequenz wird gewöhnlich an Systemen mit starken Hyperfeinkopplungen angewandt. Andererseits verwendet man die Mims-Sequenz um kleinere Kopplungen zu detektieren, vorausgesetzt, dass die Phasengedächtniszeit T_M des Systems ausreichend lang für die unterschiedli-

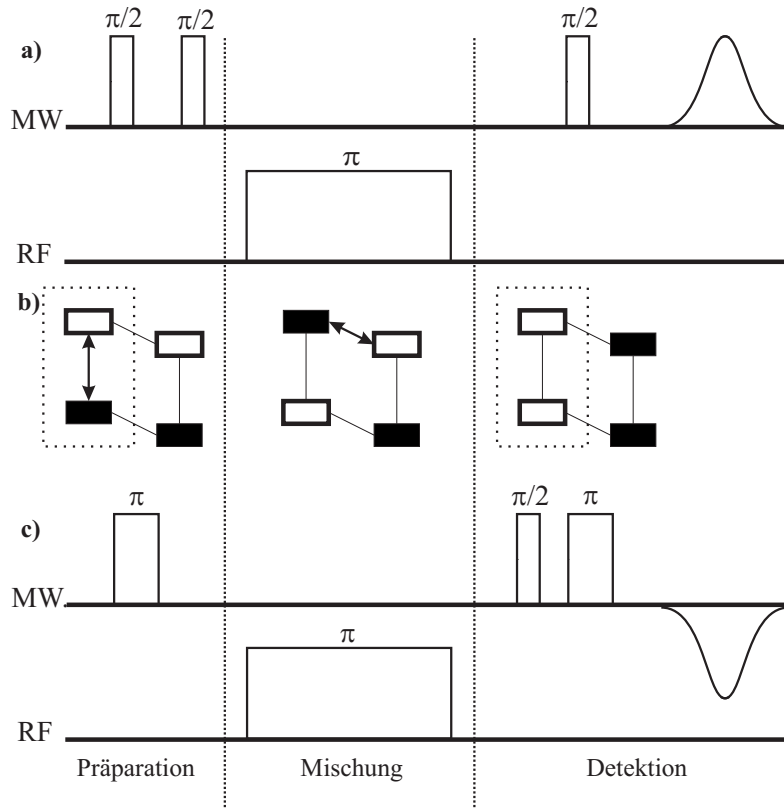


Abbildung 3.13: Gepulste ENDOR-Sequenzen. a) Mims-ENDOR-Pulssequenz, b) Populationsänderung von Zuständen im System $S = 1/2, I = 1/2$, c) Davies-ENDOR-Pulssequenz [120].

chen zeitlichen Abstände τ ist [117, 124, 129]. Bei höheren Feldern werden die ENDOR-Frequenzen oft mit einer Näherung erster Ordnung beschrieben. Für ein System mit $S = 1/2$ und $I = 1/2$ können die beiden ENDOR-Frequenzen, ν_α und ν_β wie folgt beschrieben werden [130]:

$$\nu_\alpha = \left[\left(\frac{1}{2}A - \nu_I \right)^2 + \frac{1}{4}B^2 \right]^{1/2} \quad (3.27a)$$

$$\nu_\beta = \left[\left(-\frac{1}{2}A - \nu_I \right)^2 + \frac{1}{4}B^2 \right]^{1/2} \quad (3.27b)$$

Für den Fall von axial symmetrischer Hyperfeinwechselwirkung gilt: $A = T_\perp(3\cos^2\theta - 1) + a_{iso}$, $B = 3T_\perp \sin\theta \cos\theta$, und θ ist die Winkel zwischen der Einheitskomponente der Hyperfeinwechselwirkung und dem magnetischen Feld. Ist die Kern-Larmorfrequenz $\nu_I \gg B$, ist der Term B vernachlässigbar und die Gleichung der ENDOR-Frequenzen kann erheblich

reduziert werden:

$$\nu_{\alpha,\beta} = |\nu_I \pm a/2| \quad (3.28)$$

Somit erwartet man im ENDOR-Spektrum für das System $S = 1/2$ und $I = 1/2$ einen Doublett zentriert um die Kern-Larmorfrequenz, wenn $\nu_I > |a/2|$. Der Abstand zwischen zwei Linien entspricht dann der Hyperfeinkopplungskonstante a . Im Fall von $\nu_I < |a/2|$ sind zwei ENDOR-Linien mit dem Abstand von $2\nu_I$ um $a/2$ zentriert [129, 131].

Relaxationszeiten und Linienbreiten

In einem realen makroskopischen System wechselwirkt das Spinensemble zusätzlich mit dem Kristallgitter. Im Magnetfeld werden die Spins parallel oder anti-parallel entlang der Richtung der Feldachse (z -Achse) ausgerichtet, dabei werden die Übergänge zwischen den Energieniveaus durch eine äußere Störung (z.B. ein Mikrowellenpuls) induziert. Die M_z -Magnetisierung ist die Folge einer kleinen Populationsdifferenz zwischen den Energiezuständen, die durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben wird [117, 118].

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3.29)$$

Die Änderung der longitudinalen Magnetisierung M_z führt zur Reorientierung von mikroskopischen magnetischen Momenten der Spins. Die transversalen Komponenten M_x und M_y sind andererseits durch die Präzession der magnetischen Momente in Phase, induziert z.B. durch einen $\pi/2$ -Puls, definiert. Während der Relaxation wird die M_z -Magnetisierung wiederhergestellt und die Quermagnetisierung verschwindet. Die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung wird durch die Bloch-Gleichungen beschrieben [120]

$$\begin{aligned} dM_x/dt &= \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) [\cos(\omega_S t) M_x(0) - \sin(\omega_S t) M_y(0)] \\ dM_y/dt &= \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) [\cos(\omega_S t) M_y(0) + \sin(\omega_S t) M_x(0)] \\ dM_z/dt &= M_z + \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) [M_z(0) - M_z] \end{aligned} \quad (3.30)$$

Die beiden Zeitkonstanten werden als die longitudinale oder *Spin-Gitter-Relaxationszeit* T_1 und die transversale oder *Spin-Spin-Relaxationszeit* T_2 bezeichnet.

Die Spin-Gitter-Relaxation charakterisiert die Lebensdauer vom Spinzustand und wird durch die Energiestreuung in Form der thermischen Vibrationen der Gitter bestimmt. Die Kopplung zwischen dem Spinsystem mit der Umgebung findet mit Hilfe der Energiequanten der Gitterschwingungen, Phononen, statt. Die longitudinale Relaxation wird

somit durch die Absorption oder die stimulierte Emission von Phononen verursacht. Der einfachste Prozess, der zur Spin-Gitter-Relaxation in Festkörpern führt ist der *direkte Prozess*, in dem ein einziges Phonon vom Spinsystem absorbiert oder emittiert wird. In der Hochfeld- und Hochtemperaturnäherung ist die Relaxationszeit T_1 proportional der inversen Temperatur (T^{-1}). Sie ist bei Temperaturen unter 4 K von Bedeutung. Beim *Orbach-Prozess* handelt es sich im Gegensatz zum direkten Prozess um einen Zwei-Phononen-Prozess, bei dem ein Phonon absorbiert und ein weiteres emittiert wird. Die Relaxation zwischen zwei Zuständen verläuft dabei über einen realen Zwischenzustand. Im *Raman-Prozess* verläuft die Relaxation im Gegensatz zum Orbach-Prozess über ein energetisch höheres virtuelles Niveau [129]. Wird der zeitliche Abstand zwischen dem zweiten und dem dritten Mikrowellenpuls in dem stimulierten Echo-Experiment (siehe Mims-ENDOR-Sequenz) variiert, so kann die Echointensität in Abhängigkeit der Zeit detektiert werden. Über die exponentielle Abnahme der Echointensität kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt werden.

Der Zerfall der Phasenbeziehung zwischen Zuständen eines Spinsystems findet ohne den Energieaustausch mit der Umgebung statt. Die transversale Relaxation beschäftigt sich mit gegenseitigen Spin-Flip-Flops, verursacht durch Austausch- und dipolare Wechselwirkungen von Spins in der Probe. Der Energieaustausch mit der Umgebung sowie die Populationsänderung finden nicht statt, die feste Phasenbeziehung, die Kohärenz, zwischen den Spins geht jedoch verloren. Die Lebensdauer der transversalen Magnetisierung bestimmt die minimale Linienbreite in ESR-Spektren. Die transversale Relaxationszeit T_2 lässt sich durch den Hahn-Echo-Zerfall bestimmen. Der zeitliche Abstand τ zwischen den Pulsen wird variiert und das Echo-Signal als Funktion der Zeit detektiert. Die zeitliche Abnahme der Hahn-Echo-Intensität wird der Funktion

$$E(\tau) = E_0 \cdot \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right) \quad (3.31)$$

angepasst [120].

Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist meist viel kürzer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und trägt daher überwiegend zur Linienbreite bei. In der ESR-Spektroskopie werden die spektrale Linien in *homogen verbreiterte* und *inhomogen verbreiterte* klassifiziert. In Lösungen sind alle Spins aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung dem gleichen äußeren Magnetfeld ausgesetzt. Die Linienform ist somit für jeden Dipol gleich. Die resultierende Linie hat eine Lorentz-Form mit der Linienbreite (halbe Breite auf halber Höhe)

proportional zu $T_2'^{-1}$. Die effektive Relaxationsrate $T_2'^{-1}$ setzt sich wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1} \quad (3.32)$$

Die inhomogene Linienverbreiterung wird durch das Verteilen der Resonanzfrequenzen über einen breiten Bereich verursacht. Im Allgemeinen erfahren die ungepaarten Elektronen in der Probe nicht das exakt gleiche Magnetfeld. Die resultierende Gauß-Linie stellt eine Überlagerung aus der großen Anzahl der individuellen Frequenzen dar, die leicht voneinander verschoben sind. Die T_1 und T_2 -Werte können für alle Spinpakete gleich oder unterschiedlich sein. Die gepulsten ESR-Experimente wurden an einem im Institut gebauten Q-Band-Spektrometer durchgeführt. Die eingestrahlten Pulse mit der Mikrowellenfrequenz von 35 GHz erreichen eine maximale Strahlungsleistung von 10.8 W. Das Spektrometer besitzt ein zylindrisches TE_{011} -Resonator, entwickelt für die ESE-detektierte ESR und für die gepulsten ENDOR-Experimente. Die Magnetfelddetektion erfolgt durch die Hall-Effekt-Sonde. Die Tieftemperaturexperimente werden mit Hilfe eines Heliumkryostaten der Firma Oxford Instruments[®] realisiert.

3.4 Magnetismus und die SQUID-Magnetometrie

Wird eine Materie dem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, so ändert dieses die Eigenschaften des Materials. Diese Änderung wird in der Regel durch das magnetische Spin- oder Bahnmoment der Elektronen induziert. Die Magnetisierung hängt von der Art der Probe ab und kann in Abhängigkeit der Temperatur oder des angelegten Magnetfeldes untersucht werden.

Paramagnetismus

Das einfachste Verhalten der Magnetisierung ist der Paramagnetismus. Es wird durch die permanenten magnetischen Momente der ungepaarten Elektronen im Magnetfeld verursacht. Wird die gemessene Magnetisierung M bei konstanter Temperatur als Funktion des angelegten Magnetfeldes H aufgetragen, kann das folgende Verhalten der Funktion für einen typischen Paramagneten beobachtet werden:

- (1) Die Kurve ist linear
- (2) Die Gerade geht durch den Nullpunkt

- (3) Die Magnetisierung ist reversibel, das Verhalten ist beim steigenden oder fallenden Magnetfeld gleich

Wenn die Austauschwechselwirkung zwischen den einzelnen Spin vernachlässigbar ist, hängt der Magnetisierungsvektor \mathbf{M} linear von dem magnetischen Feldstärkevektor \mathbf{H} ab:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (3.33)$$

Da beide Vektoren streng kollinear sind, werden sie durch entsprechende skalare Größen ersetzt. Der Proportionalitätsfaktor χ , die *magnetische Suszeptibilität*, ist dann als $\chi = \frac{M}{H}$ definiert. Für die paramagnetischen Systeme ist die magnetische Suszeptibilität aufgrund der parallel ausgerichteten magnetischen Momente im Magnetfeld immer positiv. Der Paramagnetismus hat verschiedene Ursprünge. Der *Curie-Paramagnetismus* ist typisch für die Atome mit ungepaarten Elektronen. Curie-Verhalten der Probe hat eine besondere Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung $\chi(T) = C/T$. Aus der Steigung der Gerade lässt sich die Curie-Konstante C bestimmen. Aus der Curie-Konstante lässt sich das Produkt des effektiven magnetischen Moments p_{eff} und der Zahl der magnetischen Atome bestimmen:

$$C = b \cdot p_{\text{eff}}^2 N \quad (3.34)$$

Hier ist b die universelle Konstante und N die Anzahl der magnetischen Atome. Wenn die Anzahl der magnetischen Atome bekannt ist (z.B. aus der Massenbestimmung der Probe), ist es möglich das effektive magnetische Moment p_{eff} zu bestimmen. Für ein typisches Curie-Paramagnet existiert eine Kraft, die alle magnetischen Momente entlang des äußeren Magnetfeld ausrichtet. Die Temperaturabhängigkeit ist die Folge der Konkurrenz zwischen der Ausrichtungskraft der magnetischen Momente parallel zum Magnetfeld und der Neigung zur thermischen Störung dieser Ausrichtung. Das magnetische Moment eines ungepaarten Elektrons kann auch mit magnetischen Momenten anderer Elektronen in der Umgebung wechselwirken. Diese Austauschwechselwirkung induziert ein zusätzliches Magnetfeld, das die magnetischen Momente der Nachbarelektronen in die gleiche oder entgegengesetzte Richtung ausrichtet. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität kann in diesem Fall durch das *Curie-Weiss-Gesetz* beschrieben werden:

$$\chi_{CW} = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.35)$$

In dieser Gleichung ist χ_{CW} die Curie-Weiss-Suszeptibilität und θ die Curie-Weiss-Temperatur. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten wird durch

die Curie-Weiss-Temperatur bestimmt. Ist $\theta > 0$, so trägt die Austauschwechselwirkung zu der Ausrichtung der Momente in die gleiche Richtung bei (*ferromagnetische Wechselwirkung*), ist $\theta < 0$, so ist ihr Beitrag zur Ausrichtung der Momente in die entgegengesetzte Richtung zu einander (*antiferromagnetische Wechselwirkung*). Die charakteristische Auftragung für das Curie- und Curie-Weiss-Verhalten ist die reziproke magnetische Suszeptibilität $1/\chi$ in Funktion der Temperatur T . Aus der Gleichung 3.35 folgt, dass bei $T = \theta$ die magnetische Suszeptibilität gegen unendlich divergiert. In diesem Fall spricht man von dem ferromagnetischen Übergang, der auch als Curie-Temperatur (T_C) bezeichnet ist. Für den Fall der antiferromagnetischen θ ($\theta < 0$) existiert keine Divergenz der Suszeptibilität. Allerdings hat das System einen antiferromagnetischen Übergang bei $T = |\theta|$, der als Néel-Übergang bekannt ist. Die entsprechende Temperatur ist dann die Néel-Temperatur (T_N).

Pauli-Paramagnetismus wird in Metallen beobachtet und ist die Folge der Ausrichtungen von Leitungselektronen im Magnetfeld. Die Verteilung der Elektronen auf den Energieniveaus eines Leitungsbandes wird durch die Pauli-Statistik vorgegeben, daher ist der Betrag der Suszeptibilität χ meistens sehr klein und praktisch temperaturunabhängig [132, 133].

Diamagnetismus

Bei einem diamagnetischen System ist der $M(H)$ -Plot linear und reversibel, hat aber eine negative Steigung. Dies bedeutet, dass die magnetische Suszeptibilität χ negativ ist. In den meisten Fällen resultiert das diamagnetische Verhalten vom Magnetismus der gepaarten Elektronen. Dabei schirmen die elektrischen Ladungen das Innere des Quantensystems vom äußeren Magnetfeld teilweise ab. Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, kommt es gemäß der Lenz'schen Regel zur Induktion von Kreisströmen, die ein entgegen wirkendes Magnetfeld erzeugen. Ein solcher Beitrag der diamagnetischen Verteilung zur Gesamtmagnetisierung ist meist sehr klein. Solcher Beitrag bestimmter Atome der Materie lässt sich theoretisch mit Hilfe der charakteristischen sogenannten *Pascal'schen Konstanten* abschätzen. Die diamagnetische Suszeptibilität ist weitgehend temperaturunabhängig. Ein anderer wichtiger Fall des diamagnetischen Verhaltens ist die Supraleitfähigkeit mit größeren möglichen Beträgen der diamagnetischen Suszeptibilität [134].

Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus

Ferromagnetische Systeme, wie Ferritmagnete oder Permanentmagnete, haben eine spon-

tane Magnetisierung auch ohne das angelegte Magnetfeld. Sie resultiert aus der starken Kopplung zwischen den magnetischen Momenten einer Materie. Die magnetischen Momente der ungepaarten Elektronen richten sich innerhalb einer Domäne in gleicher Richtung und erzeugen ein großes magnetisches Moment. Die $M(H)$ - und $M(T)$ -Plots sind sehr spezifisch, zeigen keine lineare Abhängigkeit und ihr Verhalten ist nicht reversibel (magnetische Hysterese). Die magnetische Suszeptibilität χ ist in diesem Fall keine definierbare Größe mehr. Mit steigendem Magnetfeld erreicht die $M(H)$ -Kurve ihr Maximum, das als Sättigungsmagnetisierung (M_s) bezeichnet ist. Wird das äußere Magnetfeld anschließend bis zum Nullwert reduziert, verschwindet die Magnetisierung eines Ferromagneten nicht vollständig. Die sogenannte remanente Magnetisierung der ferromagnetischen Proben ist eine wichtige Eigenschaft in allen Speicherverfahren, die auf dem Magnetismus basieren. Entsprechend dem Betrag der remanenten Magnetisierung werden harte und weiche Ferromagnete klassifiziert. Oberhalb der Curie-Temperatur bricht die ferromagnetische Kopplung zusammen, und das magnetische Verhalten wird durch Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 3.35) beschrieben.

Bei antiferromagnetischen Systemen reduzieren die antiparallele Orientierung der gekoppelten Spins die Gesamtmagnetisierung gravierend, so dass bei $T = 0$ K nach außen kein effektives magnetisches Moment resultiert. Beim Überschreiten der Néel-Temperatur bricht die antiferromagnetische Kopplung ebenfalls zusammen. Die Magnetisierung verhält sich dann gemäß dem Curie-Weiss-Gesetz.

SQUID-Magnetometrie

Ein SQUID*-Magnetometer besteht aus einem supraleitenden Ring mit einer oder mehreren Unterbrechungen, den sogenannten Josephson-Kontakten [135]. Ein Josephson-Kontakt ist eine dünne Oxidschicht zwischen zwei Supraleitern, durch die Cooper-Paare widerstandsfrei durchtunneln. Die elektrische Stromdichte durch einen schwachen elektrischen Kontakt zwischen den zwei Supraleitern hängt von der Phasendifferenz $\Delta\phi$ der zugehörigen Wellenfunktionen ab. Außerdem korreliert die zeitliche Ableitung von $\Delta\phi$ mit der Spannung an den schwachen Kontakten. In einem supraleitenden Ring mit einem oder zwei Josephson-Kontakten wird die Phasenverschiebung der Wellenfunktionen durch den magnetischen Fluss beeinflusst. Anschließend, wird der magnetische Fluss zur Detektion in die elektrische Spannung konvertiert.

*Superconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice

In kommerziellen SQUID-Magnetometern wird das Magnetfeld indirekt detektiert. Während der Messung wird die Probe durch ein System supraleitender Detektorspulen bewegt, die sich außerhalb der Probenkammer und in der Mitte des supraleitenden Magnets befinden. Durch die Bewegung induziert das magnetische Moment der Probe den elektrischen Strom in den Spulen. Das SQUID-Magnetometer besitzt einen hoch linearen Strom-Spannung-Wandler, somit werden die kleinsten Stromänderungen in den Spulen als Spannungsänderungen proportional zum magnetischen Moment der Probe detektiert [136].

4 Experimentelle Methoden und Datenanalyse

4.1 Kontinuierliche X-Band-ESR-Spektroskopie

Alle c.w.-X-Band-ESR-Experimente wurden mit einem kommerziellen EMX System von Bruker durchgeführt. Die Erzeugung und Detektion der Mikrowelle erfolgt über eine X-Band-Brücke (ER-Q41 XG, Bruker) mit integriertem Frequenzzähler und einem Breitbandverstärker (0-200 MHz). Als Mikrowellenquelle wird eine Gunn-Diode im Frequenzbereich um 9.48 GHz eingesetzt. Die mittlere Leistung der Mikrowellenbrücke kann bis zu 60 mW eingestellt werden. Die Brücke verfügt über eine automatische Frequenzkontrolle (AFC) um den Drift der Mikrowelle zu kompensieren. Zusätzlich wird das externe Magnetfeld mit einer Frequenz von 100 kHz moduliert. Die Modulationsamplitude kann, abhängig von der Linienbreite im ESR-Spektrum, im Bereich zwischen 0.001 und 32 G eingestellt werden. Das statische Magnetfeld wird von einem wassergekühlten Elektromagnet erzeugt und kann in Messbereich zwischen 0 und 10000 G eingesetzt werden. Die Messung des äußeren Magnetfeldes erfolgt mittels einer Halleffekt-Sonde. Für die genaueren Bestimmung des g-Wertes wird eine Gauss-Sonde eingesetzt.

Für alle ESR-Experimente stehen zwei rechteckige Resonatoren zur Verfügung. Der Standard-TE₁₀₂-Resonator (Bruker ER 4102ST) mit einem Gütefaktor von $Q = 5000$ kann in einem Temperaturbereich zwischen 4.2 und 373 K eingesetzt werden. Die quantitativen ESR-Experimente werden mit Hilfe eines rechteckigen Doppelresonators (Bruker ER 4105DR) durchgeführt. Dieser Resonator besteht aus zwei verknüpften Kavitäten, die gleichzeitig zum Mikrowellenleiter gekoppelt sind, so dass der Gütefaktor Q stets gleich für beide ist. Für die relative Spinquantifizierung werden zwei Proben, eine mit bekannter Spinkonzentration und eine mit der unbekanntem Spinkonzentration, gemessen. Die Zahl der Spins in der unbekanntem Probe kann aus dem Quotient der Signalintensitäten

(Doppelintegrale DI) bestimmt werden [137]:

$$N_{Spin}^U = N_{Spin}^S \frac{DI^U (P^S)^{1/2} B_m^S}{DI^S (P^U)^{1/2} B_m^U} \quad (4.1)$$

Mit der bekannten Spinkonzentration N_{Spin}^S lässt sich die Anzahl der Spins der unbekannt Probe N_{Spin}^U bestimmen. Die Unterschiede in der Mikrowellenleistung P und der Modulationsamplitude B_m werden in der Gleichung 4.1 ebenfalls berücksichtigt.

Für die Tieftemperatur-Experimente wurde ein mit flüssigem Helium gekühlter Kryostat (Oxford EPR-900) eingesetzt. Für temperaturabhängige Messungen werden die Proben zuerst auf 4.2 K abgekühlt. Anschließend wird die Temperatur der Probe mit Hilfe einer Temperatursteuerung (Oxford ITC503S) eingestellt. Um Temperaturdrifts zu vermeiden wurden die Proben 5 bis 10 min. vor der Messung bei der gewünschten Temperatur gehalten.

Die *in-situ* ESR-Experimente der Adsorption von Benzol und Sauerstoff in der Gasphase am modifizierten Cu-ZSM-5 Zeolith wurde mit Hilfe des in der Abbildung 4.1 gezeigten Aufbaus durchgeführt. Dies ermöglicht eine genauere Untersuchung der Adsorption und die Beobachtung der Spinkonzentrationsänderung direkt im ESR-Resonator. Dynamische Messmethoden haben die Fähigkeit, die Nachteile der statischen Methoden zu umgehen. Insbesondere, erlauben sie Messungen von komplexen zeitabhängigen Prozessen in Echtzeit. Außerdem sind *in-situ* Experimente schnell, akkurat und brauchen keine nachfolgende Kalibrierung. So werden die Messfehler minimiert, da die Adsorption am Vakuum-pumpstand eine Änderung der Resonatorgüte mit sich zieht und somit eine schrittweise Beobachtung der Adsorption unmöglich macht. Außerdem werden durch den ständigen Probenwechsel die exakte Position und die Pulververteilung im Reaktor gestört. Die Pulverproben des Katalysators wurden in einem speziellen Quarzglasreaktor platziert. Im Resonator wurden die Proben mit Hilfe von Hochtemperaturdewar und einer Temperatursteuerung bei 413 K eine Stunde lang aktiviert. Die Menge und die Zusammensetzung der Adsorbate kann durch entsprechende Flusseinstellung variiert werden. Helium- und Sauerstofffluss können separat oder gleichzeitig eingesetzt werden. Durch das Einleiten von Helium in den mit Benzol gefüllten Sättiger wird das Trägergas mit Benzol gesättigt und zum Katalysator transportiert. Die Flussrate von Sauerstoff und mit Helium gesättigtem Benzol wird auf 10 ml/min und die Flussrate vom Helium als Spülgas auf 100 ml/min eingestellt. Die Gasmischung wird zusätzlich vor dem Eintritt in den Reaktor auf 373 K vorgewärmt. Aus dem bekannten Atmosphärendruck p_A und dem Dampfdruck von

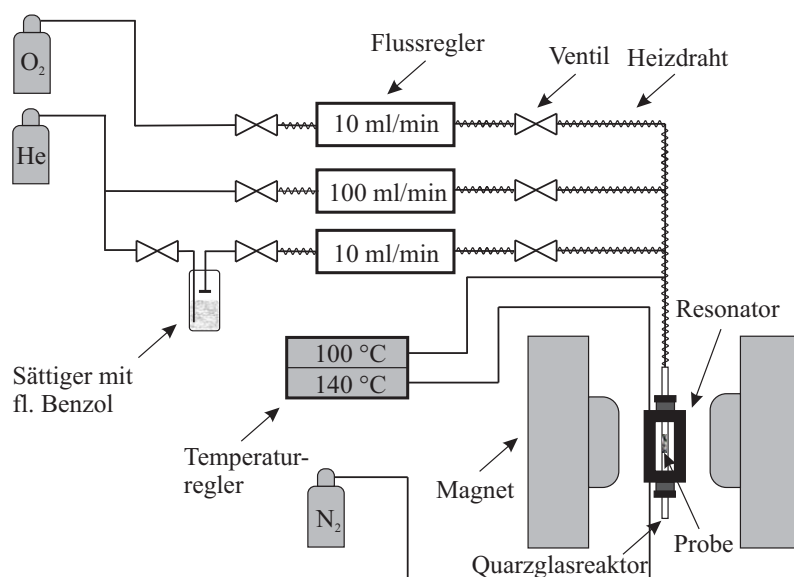


Abbildung 4.1: Im Institut entwickelte Flussapparatur für *in-situ* Untersuchungen von Benzol- und Sauerstoffadsorption mittels c.w. ESR.

Benzol im Sättiger p_B kann die zeitliche Änderung der Benzolkonzentration bestimmt werden:

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{p_B}{p_A - p_B} \left[\frac{p_A}{RT} \frac{dv_{He}}{dt} \right] \quad (4.2)$$

dabei sind:

dn_B/dt : Stoffmengenänderung von Benzol pro Zeiteinheit

p_B : Dampfdruck von Benzol ($p_B = 110$ hPa)

p_A : Atmosphärendruck ($p_A = 1013.25$ hPa)

dv_{He}/dt : Flussrate von Helium in ml/min

R : universelle Gaskonstante ($R = 8.314472$ J/K·mol)

T : Temperatur in K

4.2 Q-Band-ESR-Spektroskopie

Spektrometer-Design

Alle gepulste Experimente wie ESE-ESR, Relaxationszeitmessungen, gepulste Mims- und Davies-ENDOR-Experimente wurden an einem im Institut gebauten gepulsten Q-Band-ESR-Spektrometer im Temperaturbereich zwischen 5 und 293 K durchgeführt. In der Ab-

bildung 4.2 ist das Blockschaubild des gepulsten Q-Band-Spektrometers dargestellt. Das

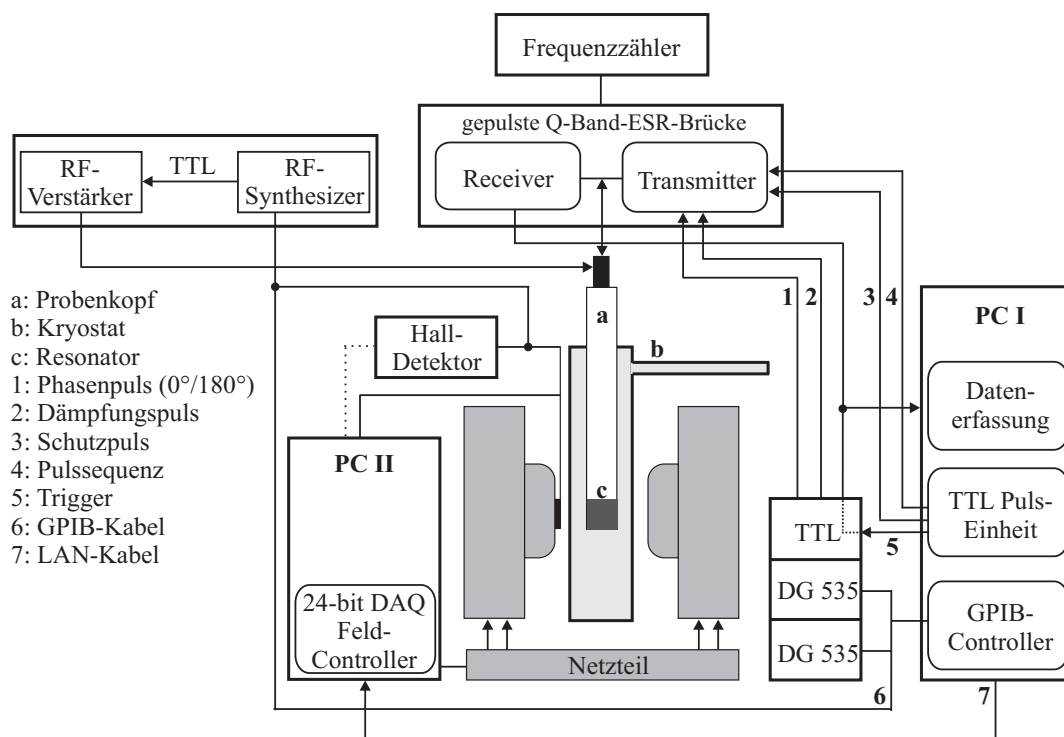


Abbildung 4.2: Blockbilddiagramm des im Institut gebauten gepulsten Q-Band-ESR-Spektrometers [69].

gepulste Q-Band-Spektrometer besteht aus einem kommerziellen Elektromagnet (Varian), einem digitalen Feldcontroller, einer gepulsten Hochleistungsmikrowellenbrücke, einem im Institut entwickelten Resonator und aus der Steuerungs- und Datenerfassungssoftware geschrieben in C++. Für die speziellen Doppelresonanz-Experimente wurde eine ENDOR-Pulseinheit in der Mikrowellenbrücke integriert. Die Radiofrequenzimpulse werden durch eine externe RF-Einheit erzeugt, die aus einem Frequenzsynthesizer (PTS 250, Programmed Test Sources) sowie einem 250 W RF-Verstärker (250AP, Amplifier Research) besteht. Die Ansteuerung der TTL*-Schaltung in der RF-Einheit erfolgt mit einem Delaygenerator (DG-535, Stanford Instruments). Das Spektrometer wird mit insgesamt zwei Rechnern gesteuert, die miteinander durch eine LAN-Verbindung kommunizieren. Im Hauptrechner (PC I) ist eine von Dr. I. Tkach geschriebene Steuerungs- und Erfassungssoftware **PULSPEC** installiert. Die Datenspeicherung erfolgt über eine 8-bit Datenerfassungskarte (Compuscore 82G, GaGe). Der digitale TTL-Pulsgenerator (PBESR-PRO-400, SpinCore)

*Transistor-Transistor-Logik

und ein externer Delaygenerator (DG-535, Stanford Instruments) erzeugen Pulssequenzen zur Steuerung der Mikrowellenbrücke.

Zur Steuerung des Elektromagneten wird ein im Institut entwickelter digitaler Feldcontroller eingesetzt. Er besteht aus einer 24-Bit PCI-Erfassungskarte (NI4461, National Instruments) und einer GPIB-Schnittstelle (PCI-488, Keithley), eingesetzt in einem separaten Rechner (PC II). Die Bestimmung des Magnetfeldes erfolgt über ein kommerzielles Hall-Effekt-Gaussmeter (DTM-151, Group3). Der Feldcontroller liest der Spannungswert der Hall-Sonde ab („Ist“-Wert), digitalisiert ihn, und vergleicht mit einem eingesetzten Wert („Soll“-Wert). Die Einstellung des „Soll“-Wertes wird durch einen PID*-Algorithmus realisiert. Die P-, I- und D-Parameter sind in dem im Institut geschriebenen Magnetsteuerungsprogramm **MAGCON** integriert. Das digitale Kontrollsignal aus dem Feldcontroller wird zuerst in ein analoges Signal umgewandelt, verstärkt und zum Netzteil des Elektromagneten geleitet. Stationäre Fehler können direkt in der Software durch die integrierte Offset-Korrektur abgestimmt werden. Um die Temperaturfluktuationen der Hall-Sonde zu vermeiden wird die Sondentemperatur kontinuierlich abgelesen und zum Hauptrechner (PC I) via LAN gesendet. Die Kalibrierung der Temperatur erfordert eine direkte GPIB-Verbindung zwischen dem Feldcontroller und der Hall-Sonde. Am Ende der Kalibrierung wird ein Temperaturprofil erstellt und in der Software **MAGCOM** gespeichert.

Gepulste Mikrowellenbrücke

In der Abbildung 4.3 ist ein vereinfachtes Blockdiagramm der gepulsten Mikrowellenbrücke dargestellt. Die Q-Band-Mikrowellenbrücke besteht aus zwei Teilen: einem Transmitter für die Erzeugung der Mikrowelle und einem Receiver für die Kontrolle und die Detektion der Mikrowellenstrahlung. Als Mikrowellenquelle im Transmitter dient ein kommerzieller mechanisch abstimmbarer Gunn-Oszillator (1) mit einer Betriebsfrequenz von 35 ± 0.25 GHz. Ein kleiner Teil der Mikrowellenstrahlung wird direkt nach dem Isolator (2) für die Frequenzbestimmung verwendet. Der Frequenzzähler wurde speziell für die gepulste Mikrowellenbrücke entwickelt. Die Ausgangsleistung der MW-Quelle liegt bei 100 mW. Sie wird durch einen bidirektionalen Koppler (3) in zwei Teilen geteilt. Ein Teil des Signals wird durch das Transmitter-Modul geleitet, ein zweiter Teil bildet den Referenzarm und wird in den Brückenmischer (15) des Receiver-Moduls geleitet, in dem die kohärente Detektion des Spinecho-Signals stattfindet.

*Proportional-Integral-Derivative

Die wichtigste Komponente im Transmitter-Modul ist der Zweikaskaden-Hochleistungsverstärker (6), basiert auf den gepulsten IMPATT-Dioden und PIN-Amplitudenmodulatoren, die extern durch den TTL-Pulsgenerator im PC I gesteuert werden. Die maximale Mikrowellenleistung am Verstärkerausgang beträgt 10.8 W. Die Leistung am Verstärkerausgang kann mit dem Dämpfungsglied (8) variiert werden. Außerdem wandelt ein Amplitudendetektor (7) das Ausgangssignal in ein Videosignal um, somit können die erzeugten Pulssequenzen direkt am Oszilloskop (16) beobachtet werden. Für die Doppelresonanz-Experimente wie Mims- und Davies-ENDOR können die Mikrowellenpulse mit Hilfe der ENDOR-Einheit (9) beeinflusst werden. In der Davies-Sequenz wird die Leistung des ersten Pulses gedämpft um die Polarisierung des bestimmten ESR-Übergangs zu ermöglichen. Die Dämpfung kann zusätzlich durch ein eingebautes Dämpfungsglied und einen externen TTL-Generator gesteuert werden. Die aus dem Resonator (11) reflektierte Mi-

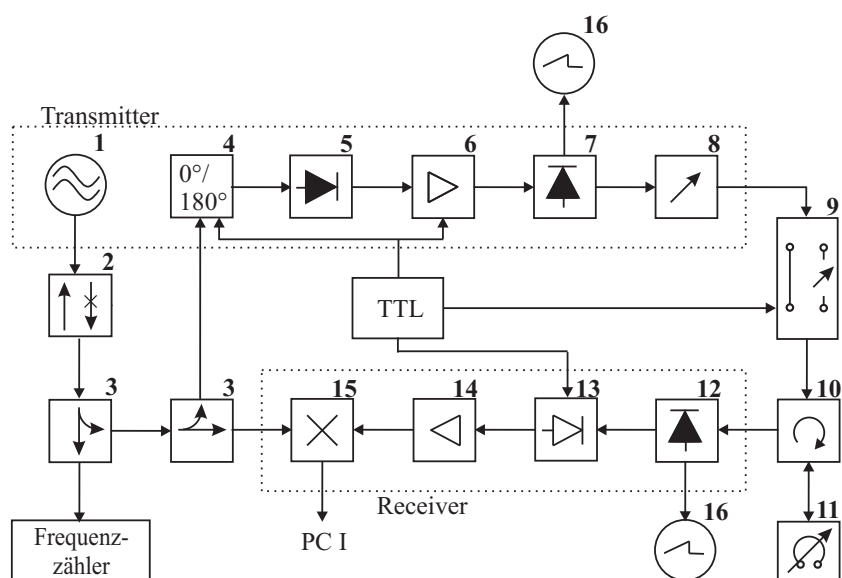


Abbildung 4.3: Anordnung der wichtigsten Bauteile in der gepulsten Q-Band-ESR-Mikrowellenbrücke. 1: Gunn-Oszillator; 2: Isolator; 3: bidirektionaler Koppler; 4: Phasenregler; 5: PIN-Modulator; 6: Zweikaskaden-Verstärker; 7, 12: Amplitudendetektor; 8: Dämpfungsglied; 9: ENDOR-Einheit; 10: Zirkulator; 11: Resonator; 13: Schutzschalter; 14: Kleinsignalverstärker (LNA); 15: Brückenmischer; 16: Oszilloskop.

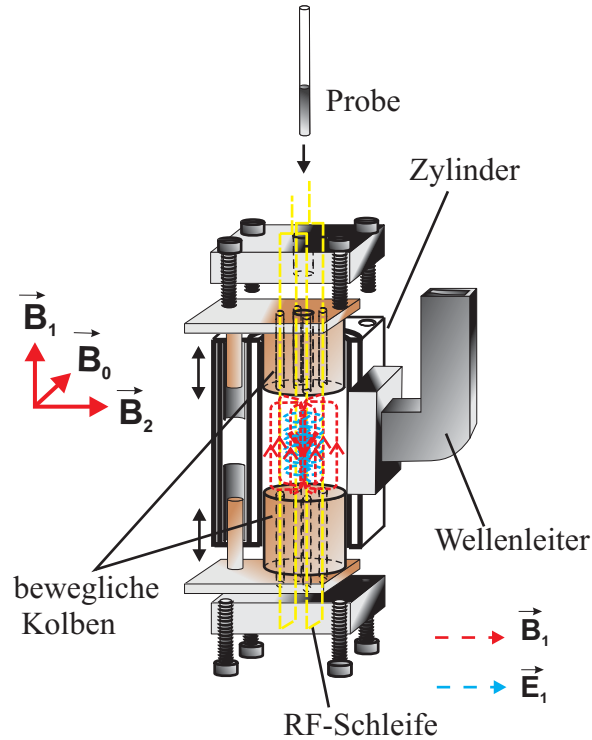
krowellenstrahlung wird durch einen Zirkulator (10) in das Receiver-Modul umgeleitet. Im Reciever-Modul kann das Signal vor der Schutzschaltung (13) erneut durch einen

Amplitudendetektor direkt am Oszilloskop beobachtet werden. Das Echo-Signal wird mit Hilfe eines Kleinsignalverstärkers (14), geschützt durch den PIN-Begrenzer und eine TTL-kontrollierte Schutzschaltung, verstärkt. Die phasenempfindliche Detektion wird mit Hilfe eines Brückenmischers (15) realisiert. Die Echo- und Referenzsignale werden zum Ausgangssignal zusammengemischt und verstärkt. Das generierte Videosignal wird direkt im Hauptrechner (PC I) erfasst.

Resonator

Für alle gepulsten ESR- und ENDOR-Experimente wurde ein im Institut entwickelter und konstruierter zylindrischer TE_{011} -Resonator eingesetzt. Für die Tieftemperaturexperimente wird er in einen speziell für den Heliumdurchfluss-Kryostat (CF9350, Oxford Instruments) gebauten Probenkopf integriert. Alle Bauteile des Probenkopfes sind aus nicht magnetischem Messing gefertigt. In der Abbildung 4.4 ist der Entwurf des zylindrischen Q-Band-Resonators graphisch dargestellt. Der Probenkopf mit dem Resonator wird vertikal zwischen den Polschuhen, parallel zum äußeren Feld B_0 platziert. Der Korpus besteht aus einem Zylinder mit einem Durchmesser von 11 mm und zwei beweglichen Kolben. Die Kolben können mit Hilfe einer Drehstange im Abstand zwischen 5 und 12 mm symmetrisch verstellt werden. Dadurch wird das Volumen des Resonators variiert und die kritische Kopplung eingestellt. Die Probe kann von oben durch den Probenleiter in den Resonator eingeführt werden. Für feste und flüssige Proben werden Suprasil-Röhrchen mit Außendurchmesser von 2 mm eingesetzt. Die Kopplung zwischen dem Resonator und dem rechteckigen Wellenleiter (WR28-Flansch, Quinstar) erfolgt durch die Iris auf der hinteren Seite des Resonators. Der Durchmesser der Iris beträgt 2.9 mm. Um die Störungen durch das siedendes Helium sowie durch die Wasserkondensation im Wellenleiter zu vermeiden wird am oberen Teil des Probenkopfs der Wellenleitereingang durch eine Glimmer-Folie abgedichtet. Der Probenkopf wird zusätzlich mit zwei Dichtungsringen mit dem Außendurchmesser von 40 mm abgedichtet und in dem Kryostat verschraubt.

Für die Elektron-Kern-Doppelresonanz-Experimente werden zusätzlich Helmholz-Spulen mit einer Schleife pro Spule im Inneren des Resonators eingebaut. Die Schleifen der Helmholz-Spulen sind so platziert, dass das erzeugte RF-Feld B_2 senkrecht zum äußeren statischen Feld B_0 und senkrecht zum Wechselfeld B_1 ist. Die Schleifen werden durch spezielle Spannplatten angespannt. Der Stromkontakt erfolgt durch zwei Koaxialkabel, die mit Hilfe von Teflonhaltern parallel zum Probenleiter verlegt sind. Im oberen Teil

Abbildung 4.4: Zylindrischer TE_{011} -Resonator [69].

des Probenhalters sind zwei N-Buchsen für den Anschluss des RF-Verstärkers sowie des Abgleichwiderstandes eingebaut. Die charakteristische Impedanz der RF-Kabel sowie der Helmholtz-Spulen wurde der Ausgangsimpedanz des RF-Verstärkers von 50Ω angepasst. Der Gütefaktor Q des unbeladenen Resonators wird auf 1000 abgeschätzt. Eine ausführliche Beschreibung des im Institut entwickelten gepulsten Q-Band-Spektrometers sowie die Darstellung aller nötigen Steuerungs- und Erfassungsprogramme und die detaillierte technische Information über die eingesetzten Komponenten wurde von Tkach et al. bereits publiziert [69].

4.3 SQUID-Magnetometrie

Die SQUID-Messungen an Pulverproben von beladenen und unbeladenen Cu/H-ZSM-5 wurden am MPMS-XL7-Magnetometer (Quantum Design) im 3. Physikalischen Institut durchgeführt. Die Proben wurden in der Glove-Box unter Ausschluss von Luftsauerstoff in Teflon präpariert. Die Teflon-Presslinge wurden mit Hilfe eines Plastikstrohhalmes im Probenhalter befestigt. Die Proben im Magnetometer werden zuerst bis 1.8 K abgekühlt. Die temperaturabhängige Magnetisierung wurde bei Magnetfeldern zwischen 0.1 und 1 T

gemessen. Zur Bestimmung des diamagnetischen Korrekturterms wurde zusätzlich eine unbeladene, Kupfer-freie H-ZSM-5-Probe gemessen.

Die Alkalimetall-Fulleride wurden im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung an einem ähnlichen Magnetometer gemessen. Eine bestimmte Anzahl von Einkristallen mit einer Gesamtmasse von mindestens 50 mg wurden in den Quarzröhrchen luftdicht abgeschmolzen. Die temperaturabhängige Magnetisierung wurde zwischen 2 und 370 K bei 0.1, 1 und 7 T gemessen. Die diamagnetische Korrektur wurde anhand von Pascal'schen Konstanten [138] theoretisch berechnet.

4.4 Datenanalyse

Für die Auswertung von experimentellen Daten wurde eine Reihe von kommerziellen und frei erhältlichen Programmen angewandt. Die Analyse der am X-Band-Spektrometer gemessenen Spektren wurde direkt mit Hilfe der Bruker-Software *WinEPR* durchgeführt. Hier werden die Korrekturen der Basislinie sowie die Berechnung des Doppelintegrals für die quantitative Auswertung durchgeführt. Anschließend wurden die bearbeiteten Spektren zur Darstellung bzw. zur Simulation unter dem gewöhnlichen ASCII-Format abgespeichert. Die experimentellen Spektren am gepulsten Q-Band-Spektrometer werden direkt im ASCII-Format gespeichert. Die Darstellung aller experimentellen Ergebnisse erfolgt mit Hilfe der Datenanalyse- und Grafiksoftware Origin 8. (OriginLab). Die verwendete Software ermöglicht ebenfalls die Anpassung der Relaxationszeit-Messungen sowie die Korrektur der Basislinien.

Die Simulation der experimentellen ESR- und ENDOR-Spektren wird mit dem *EasySpin*-Programmpaket durchgeführt [139]. Die Architektur von EasySpin ist auf der kommerziellen numerischen Visualisierungssoftware Matlab (Mathworks) aufgebaut. Die Simulation der flüssigen sowie Festkörper-ESR-Spektren erfolgt über die Angabe aller Parameter im Hamilton-Operator sowie über die Auswertung der Übergangsmatrixelemente. Außerdem können die experimentellen Parameter wie Mikrowellenfrequenz, Temperatur, Magnetfeldbereich, Modulationsamplitude u.a. angegeben werden. Die Berechnung der ESR-Spektren der Spintrap-Addukte wird mit Hilfe der frei erhältlichen Software WinSim (<http://epr.niehs.nih.gov>) durchgeführt. Das Programmpaket bildet einen automatischen Fit für die Spektren aus mehreren Radikal-Mischungen und berechnet die relative Intensität von jeder Radikal-Komponente.

Die Anpassung der Resonanzlinien der spezifischen Dyson-Form bei den elektrisch leitenden Fullerid-Proben wird mit Hilfe des kommerziellen Programms Maple (Maplesoft) realisiert. Das berechnete Spektrum wird numerisch im angegebenen Bereich dargestellt und mit dem experimentellen Ergebnis verglichen. Durch die Änderung der spezifischen Parameter wie der Diffusionszeit der Leitungselektronen T_D , der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 und des Resonanzfeldes B_0 kann die Linienbreite, die Linienform sowie die Lage der Resonanz beeinflusst werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Gliederung und Übersicht der Teilkapitel

In diesem Kapitel werden alle experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorgestellt und diskutiert. Da die folgenden Forschungsergebnisse insgesamt drei unterschiedliche Themenbereiche darstellen, werden sie in drei Teilen zusammengestellt.

Untersuchungen der Benzoloxidation an Cu/ZSM-5

Das erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den spektrometrischen Untersuchungen der Benzoloxidation mit molekularem Sauerstoff an Kupfer-ausgetauschten ZSM-5 Zeolithen. Das Hauptziel der Forschung war die Untersuchung der katalytische Aktivität des Katalysators für die selektive partielle Oxidation von Benzol mit molekularem Sauerstoff zu Phenol. Mit Hilfe der kontinuierlichen und gepulsten ESR-Messungen wurden die katalytisch aktiven Metallzentren im Zeolith direkt nach dem wässrigen Ionenaustausch und anschließend nach den unterschiedlichen Vorbehandlungen des Katalysators charakterisiert. Die Zusammensetzung der Proben wurde mittels AAS ermittelt. Durch die Messung der Katalysator-Proben an einem SQUID-Magnetometer wurde zusätzlich das magnetische Verhalten der Proben untersucht und die Spinkonzentration der katalytisch aktiven Cu(II)-Zentren bestimmt. Nach der Adsorption von Benzol und Sauerstoff wurden die Änderungen in den ESR-Spektren untersucht. Der Verlauf bzw. die Änderung des Oxidationszustandes von katalytisch aktiven Metallzentren wurde während der Gasphasen-Adsorption von Benzol und Sauerstoff an der Katalysator-Probe im speziellen Quarzglasreaktor direkt im Resonator des Spektrometers untersucht. Für die Charakterisierung der gebildeten transienten Radikale an der Katalysatoroberfläche wurde die Spintrap-Methode angewandt. Da die Handhabung des Spintrap-Reagenzes DMPO in der Gasphase problematisch war, wurde die Benzoladsorption in der flüssigen Phase durchgeführt. Der Einsatz von speziellen gepulsten ESR-Techniken bei höheren MW-Frequenzen ermöglichte die bessere Trennung der Kupfer-Signale von den Resonanzen der organischen

Radikale im ESR-Spektrum. Der Einfluss von Adsorbaten an Übergangsmetallion-Zentren wurde durch die Relaxationszeit-Messungen untersucht. Durch die Anwendung von gepulsten Elektron-Kern-Doppelresonanztechniken konnte schließlich die Struktur der Adsorptionskomplexe durch die Bestimmung der Superhyperfine-Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins von katalytisch aktiven Metallzentren und den Nachbarkernen von Adsorbaten (^1H -Kerne im Benzol) untersucht werden.

Untersuchungen von Pt-Clustern am KL-Zeolith

Das zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchungen von Platinclustern an KL-Zeolithen mittels ESR-Spektroskopie. Die Erforschung von sehr kleinen metallischen Systemen in unterschiedlichen Umgebungen stellt eine enorme Herausforderung dar. Die gepulste ESR-Spektroskopie hat gegenüber der konventionellen kontinuierlichen Methode eine Reihe von Vorteilen besonders für die Anwendung an übergangsmetallhaltigen Festkörpern. In den experimentellen gepulsten ESE-ESR-Messungen von Pt-Clustern in Zeolithen wurden einzelne paramagnetische Zentren aufgrund ihrer unterschiedlichen Relaxationszeiten durch gezielte Störung des Hamilton-Operators voneinander getrennt. Die Feldabhängigkeit der Zeeman-Wechselwirkung ermöglicht im Q-Band eine höhere Messempfindlichkeit und eine um einen Faktor ~ 4 bessere Auflösung der g-Anisotropie als im X-Band. Zusätzlich konnten durch die Auswahl von bestimmten Pulslängen sowie Pulsleistungen im Hahn-Echo-Experiment verschiedene Pt-Spezies voneinander separiert werden. Es wurden zwei Arten von Proben hergestellt und untersucht: eine Platin-haltige KL-Probe mit dem adsorbierten Wasserstoff und eine zweite mit dem adsorbierten Deuterium. Folgende gepulste Experimente wie T_1 und T_2 -Bestimmung in Abhängigkeit von der Temperatur wurden durchgeführt. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins im Platin-Cluster und den Kernspins der Adsorbate wurden zusätzlich mittels gepulster ENDOR-Spektroskopie untersucht. Somit konnte man die Bindungslängen zwischen den Pt- und H/D-Kernen mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung bestimmen. Die gewonnenen Ergebnisse sollen tiefere Einblicke auf dem Gebiet der Cluster-Chemie in Zeolithen liefern und sind ein Teil der Doktorarbeit von Dipl.-Chem. Christopher Jensen.

Untersuchungen von Alkalimetall-Fulleriden

Im dritten Teil der Arbeit wurden paramagnetische Alkalimetall-Fulleride spektroskopisch untersucht. Die elektronischen Eigenschaften der Alkalimetall-haltigen Fulleridsalze

hängen stark von der Synthesetechnik der Fullersalze ab. In Rahmen der Zusammenarbeit zwischen dem Institut der Physikalischen Chemie und dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung wurden neuartige Synthesemethoden zur Darstellung von Fullerenen mit unterschiedlichen Metall-Kationen angewandt [71]. Das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons in C_{60}^- ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Struktur der Fullersalze mittels ESR-Spektroskopie. Aus der Literatur ist der g-Faktor von C_{60}^- unter dem g-Faktor des freien Elektrons angegeben und wurde bereits zahlreich experimentell sowie theoretisch erforscht [113]. Der kleinere g-Wert ist die Folge der Spin-Bahn-Kopplung zu dem Jahn-Teller-verzerrten t_{1u} -Orbital [111]. Kontinuierliche und gepulste ESR-Spektren von synthetisierten Alkalimetall-Fullerid-Einkristallen wurden orientierungsabhängig aufgenommen. Die Anisotropie der experimentellen ESR-Spektren ist die Folge der Jahn-Teller-Verzerrung des Fullerid-Käfigs. Die temperaturabhängigen ESR- sowie SQUID-Messungen gaben Aufschluss auf mögliche strukturelle Phasenübergänge, die bereits bei der Strukturbestimmungen von Rb- und Cs-Fullerenen beobachtet wurden. Zudem wurde die Leitfähigkeit der hergestellten Systeme mittels CESR* untersucht. Die charakteristischen CESR-Spektren wiesen typische Dyson-Linien auf, die nur unter bestimmter Orientierungen der Einkristalle im äußeren Magnetfeld des ESR-Spektrometers aufgetreten waren. Zur Auswertung der Spektren von leitfähigen Systemen wurden die theoretischen Modelle der leitfähigen Elektronen in Metallen angewandt [140–142].

*engl.: **C**onducting **E**lectron **S**pin **R**esonance

5.1 Untersuchungen der Benzoloxidation an Cu/ZSM-5

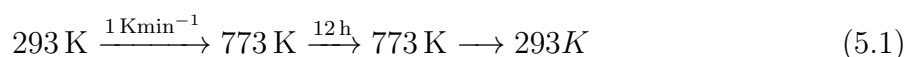
5.1.1 Präparation und Zusammensetzung

Alle Chemikalien, die in diesem Teil der Arbeit eingesetzt wurden, sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. Als Precursor für die Herstellung der Katalysatorproben wurde kom-

Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien (Teil I).

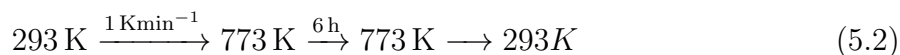
Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
Natriumchlorid	p.a.	Aldrich
Ammoniumnitrat	99 %	Aldrich
Kupfer(II)-Nitrat-Pentahydrat	99 %	Aldrich
DMPO	99,9 %	Aldrich
Cyclohexan	p.a.	Aldrich
Benzol	p.a.	Aldrich

merziell erhältliches H-ZSM-5 Zeolith (ZEOCAT[®] PZ-2/40, CU Chemie Uetikon AG) mit $n_{Si/Al} = 20$ eingesetzt. Vor dem wässrigen Ionenaustausch wird das Zeolithpulver in einem Quarzglasreaktor unter Luftsauerstoff nach dem folgenden Schema kalziniert, um mögliche Reste von organischen Templaten zu beseitigen:



Die Brønsted-saure Form der frisch kalzinierten Zeolith-Probe wurde durch den wässrigen Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat und anschließender Kalzinierung erhalten. Dadurch wurden alle noch vorhandenen Alkalimetall-Kationen im Zeolith gegen Protonen ausgetauscht. Die Prozedur und der Mechanismus des wässrigen Ionenaustausches mit NH_4^+ -Ionen wurde bereits im Unterkapitel 3.3.2 erläutert. Dazu wurden 2 g vom frisch kalzinierten Zeolith in 200 ml 0.1-molarer Ammoniumnitrat-Lösung 6 Stunden unter Rühren bei 353 K gemäß der Literaturvorschrift [143] suspendiert. Die Suspension wurde nach dem Ionenaustausch mit bidestilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 373 K über Nacht getrocknet. Anschließend wurde die trockene Substanz in einem Quarzglasreaktor unter Luftsauerstoff bei 737 K (Reaktionsgleichung 3.5) gemäß

folgendem Schema kalziniert:



Bei hohen Temperaturen zersetzen die Ammonium-Kationen im Zeolith unter Freisetzung von Ammoniak zu H-ZSM-5. Um den Austauschgrad zu erhöhen wird die Austauschprozedur insgesamt dreimal wiederholt. Um die Na-Form des Precursors zu erhalten werden nach dem gleichen Schema 2 g vom frisch kalzinierten Zeolith in 200 ml 0.1-molarer Natriumchlorid-Lösung 6 Stunden unter Rühren bei 353 K suspendiert. Der Austausch wird ebenfalls insgesamt dreimal wiederholt. Beide Formen des Precursors werden anschließend dem wässrigen Ionenaustausch mit den Cu(II)-Ionen unterzogen. Dabei werden jeweils 2 g von Na- bzw. H-ZSM-5 in 0.1 molarer Kupfernitratlösung über 12 Stunden unter Rühren bei 353 K suspendiert. Nach dem Austausch wird die Suspension abfiltriert, das Filterkuchen mehrmals mit bidestiliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank über Nacht bei 373 K getrocknet. Die Prozedur des Ionenaustausches wurde dreimal wiederholt. Die Aktivierung der Proben erfolgte in Vakuum oder im Sauerstofffluss (40 ml/min) nach der Temperaturvorschrift (5.1). Um den Kupfergehalt der Proben zu bestimmen wurde die Elementaranalyse mittels Atomemissionsspektrometrie im Institut der Technischen Chemie am Vista MPX ICP-OES (Varian) durchgeführt. Die Atomemissionsspektroskopie ist die meist angewandte Methode zur Elementaranalyse. Ihr Prinzip basiert auf der Detektion der charakteristischen Linienspektren der Elemente, die während des strahlenden Übergangs von angeregten Elektronen in die energetisch niedrigen Niveaus oder in den Grundzustand entstehen. Als Strahlungsquelle in der optischen Emissionsspektroskopie wird eine Flamme oder ein Plasma eingesetzt. Als Plasma wird ein elektrisch leitendes Gassystem bezeichnet, das aus geladenen Ionen und Elektronen besteht. In modernen OES-Spektrometern nutzt man zur Erzeugung von angeregten Atomen das induktiv gekoppelte Plasma (**ICP***). Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in der Tabelle 5.2 zusammengefasst. Das Si/Al-Verhältnis ist in beiden Formen des Kupfer-freien Zeolithen mit $\text{Si/Al} = 24$ konstant. Allerdings ist die Kupfer-Beladung in dem protonierten Zeolith um fast 54% höher als in der Natrium-Form. Die Bestimmung vom paramagnetischen Cu(II)-Anteil in den Kupfer-haltigen Zeolithen erfolgt mit Hilfe der Gleichung 4.1 (Kapitel 4.1) durch eine quantitative Messung am c.w. X-Band-ESR-Spektrometer im Doppelresonator bei Raumtemperatur gegen eine Ultramarin-Probe be-

*Induced Coupled Plasma

Tabelle 5.2: Elementaranalyse der Katalysatorproben.

Probe	Cu [gew.%]	Si [gew.%]	Al [gew.%]	Na [gew.%]	Si/Al	Cu/Al
H-ZSM-5	–	40	1.6	–	24	–
Na-ZSM-5	–	40	1.6	0.6	24	–
Cu/H-ZSM-5 _{ox.} ¹	1.1	41.4	1.5	–	26.5	0.37
Cu/H-ZSM-5 _{vac.} ²	1.1	41.1	1.6	–	24.7	0.35
Cu/Na-ZSM-5 _{ox.}	0.7	40.8	1.6	0.1	24.5	0.19
Cu/Na-ZSM-5 _{vac.}	0.7	40.8	1.6	0.1	24.5	0.19

¹ aktiviert im Sauerstofffluss² aktiviert im Vakuum

kannter Spin-Konzentration. In der Abbildung 5.1 sind Gesamtmengen an Kupfer-Atomen und der Anteil an Cu(II)-Fraktion für alle hergestellten Katalysatoren pro Elementarzelle des Zeolith-Einkristalls dargestellt. Die niedrigste Beladung an Kupfer mit 0.62 Kupfer-

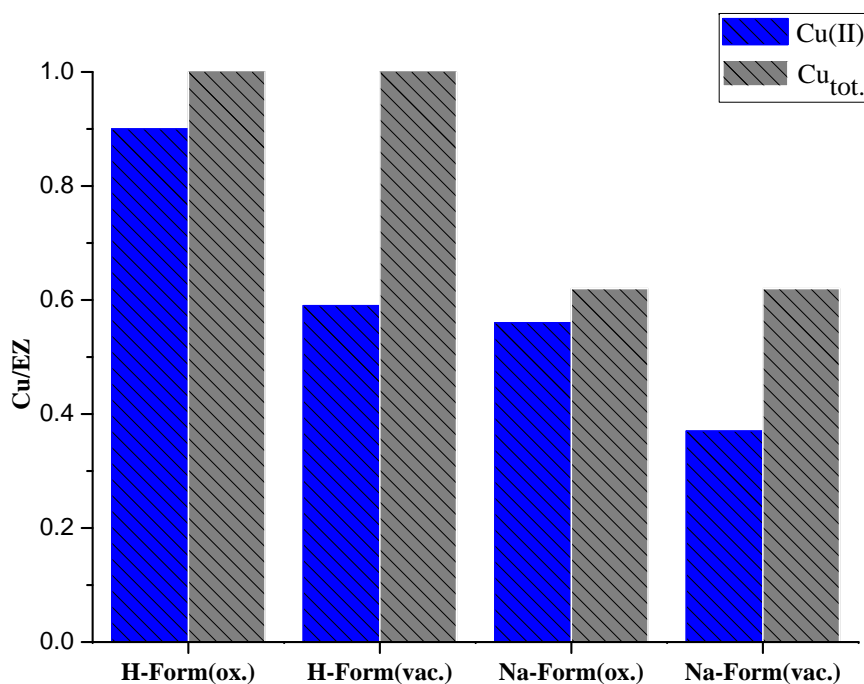
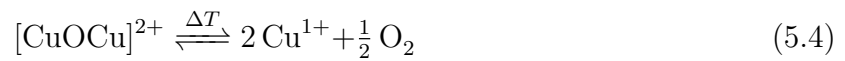
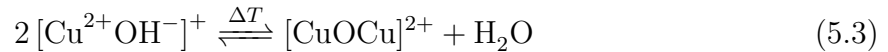
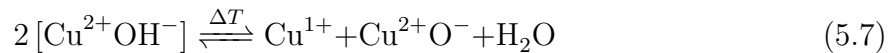
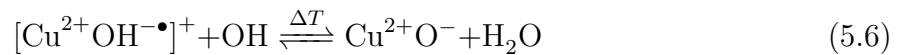


Abbildung 5.1: Spinkonzentration der ESR-aktiven Cu(II)-Zentren nach der Behandlung der Proben.

Atomen pro Einheitszelle nach dem wässrigen Ionenaustausch wird in der Natrium-Form des Zeolithes festgestellt. In der protonierten Form dagegen beträgt die Kupfer-Beladung genau ein Kupfer-Atom pro Einheitszelle. Die Aktivierung des Katalysators bei hohen Temperaturen führt teilweise zur Autoreduktion von ESR-aktiven zweifach positiv geladenen Kupfer-Kationen ($3d^9$ -Spezies) zu diamagnetischen Cu(I)-Kationen ($3d^{10}$ -Spezies). Iwamoto et al. haben bereits einen Mechanismus für die Autoreduktion von Cu^{2+} zu Cu^{1+} in CuY vorgeschlagen [144], der mit der Abnahme der Intensität der ESR-Linie übereinstimmt:



Im ersten Reaktionsschritt bildet sich eine signifikante Menge an $[\text{CuOCu}]^{2+}$. In diesem Komplex können Kupfer-Ionen durch die Austauschwechselwirkung antiparallel ($S = 0$) oder parallel ($S = 1$) koppeln. Der Triplett-Zustand ist paramagnetisch. Tatsächlich wurde im CuY nach der thermischen Behandlung das charakteristische Signal beim „Halbfeld“ nachgewiesen. In Cu/ZSM-5-Proben konnte dagegen kein Triplett-Zustand nachgewiesen werden. Später wurde der Mechanismus der Autoreduktion von Kupfer-Ionen in Cu/HZSM-5 von Larsen et al. aufgestellt [145]:



Im ersten Reaktionsschritt wird Cu^{2+} zu Cu^{1+} unter Freisetzung von Hydroxyl-Radikal reduziert. Hydroxyl-Radikale reagieren mit weiteren $[\text{Cu}^{2+} \text{OH}^-]^+$ -Komplexen zu diamagnetischen $\text{Cu}^{2+} \text{O}^-$ -Spezies. Infolge der Autoreduktion nimmt die Anzahl an ESR-aktiven Kupfer(II)-Kationen für die beiden Formen des Katalysators um 41% während der Aktivierung im Vakuum und um 10% im Sauerstofffluss ab. Der vorgeschlagene Mechanismus stimmt mit den quantitativen Berechnungen überein. Anhand der Beobachtungen wurde festgestellt, dass die Aktivierung der Proben im Vakuum zusätzlich zur Farbänderung von leicht blau zu hellgrau führt. Dagegen ändert sich die Farbe der Proben nach der Aktivierung im Sauerstofffluss zu weiß-blau. Die Ursache, dass nur ein Teil der Kupfer(II)-Kationen reduziert liegt möglicherweise in der Natur von $[\text{Cu}^{2+} \text{OH}^-]$ -Komplexe. Einige davon sind zum Ladungsausgleich in räumlicher Nähe von negativ geladenen Lewis-Zentren, $[\text{SiOAl}^- \text{OSi}]$ (Abbildung 3.4, Kapitel 3.1), lokalisiert und unterliegen leicht der

Autoreduktion nach der Gleichung 5.7. Die anderen befinden sich an gleichen Zentren, deren negative Ladung durch Protonen in der H-Form oder durch Na-Kationen in der Na-Form bereits kompensiert ist. Im zweiten Fall findet die Dehydratisierung ohne Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^{1+} statt. Die dehydratisierten Kupfer(II)-Kationen können quadratisch-planare und quadratisch-pyramidale Komplexe mit dem Gerüstsauerstoff bilden. Die unterschiedlichen Koordinationskomplexe können anhand von typischen Resonanzen in ESR-Spektren charakterisiert werden.

5.1.2 Charakterisierung von Kupfer-Zentren

c.w. X-Band-ESR

Die Charakterisierung der paramagnetischen Kupfer-Ionen in Zeolith-Proben wird mit Hilfe der c.w. X-Band-ESR-Spektroskopie untersucht. Allgemein ist die Elektronenspinresonanz nur für Systeme mit einem Gesamtelektronenspin $S > 0$ empfindlich. Anhand der quantitativen Messungen und experimentellen Ergebnissen aus der Literatur [145, 146] wurde bereits gezeigt, dass die modifizierten Zeolith-Proben nicht nur ESR-aktive Kupfer(II)-Ionen, sondern auch Cu^+ und antiferromagnetisch gekoppelte Kupfer-Sauerstoff-Komplexe enthalten, die in ESR-Spektren keine Resonanzen aufweisen. Zusätzlich zum Elektronenspin von $S = 1/2$ weisen Kupfer(II)-Ionen einen Kernspin von $I = 3/2$ für beide Isotope, ^{63}Cu (natürlicher Anteil von 69.15%) und ^{65}Cu (natürlicher Anteil von 30.85%), auf. Die beiden Kupfer-Isotopen sind aufgrund ähnlicher gyromagnetischer Verhältnisse nicht separat aufgelöst.

Für die X-Band-ESR-Experimente werden jeweils 100 mg vom Kupfer-ausgetauschten Zeolith-Pulver nach der gleichen Vorschrift in speziellen ESR-Röhrchen aus Suprasil mit 4 mm Außendurchmesser im Vakuum und im Sauerstoff aktiviert. Um die paramagnetischen Verunreinigungen in den Zeolith-Proben auszuschließen wird zusätzlich eine Kupfer-freie Probe gemessen. Die Auswertung des ESR-Spektrums vom nicht modifizierten ZSM-5 ergibt keine zusätzlichen paramagnetischen Spezies im Zeolith. Die im Sauerstoff aktivierten Cu/ZSM-5-Proben werden anschließend über Nacht unter Vakuum gestellt, um den restlichen Sauerstoff zu desorbieren. Alle Proben wurden mit einer Mikrowellenleistung von 1 mW und einer Modulationsamplitude von 3 Gauss gemessen. In der Abbildung 5.2 sind die experimentellen ESR-Spektren von Cu(II)/NaZSM-5 (oben) und Cu(II)/HZSM-5 (unten) dargestellt. Beide Formen sind jeweils im Vakuum (a) oder im Sauerstoff (b) aktiviert. Alle Pulverspektren zeigen das typische ESR-Muster von Cu^{2+} -Kationen im Zeolith. Die

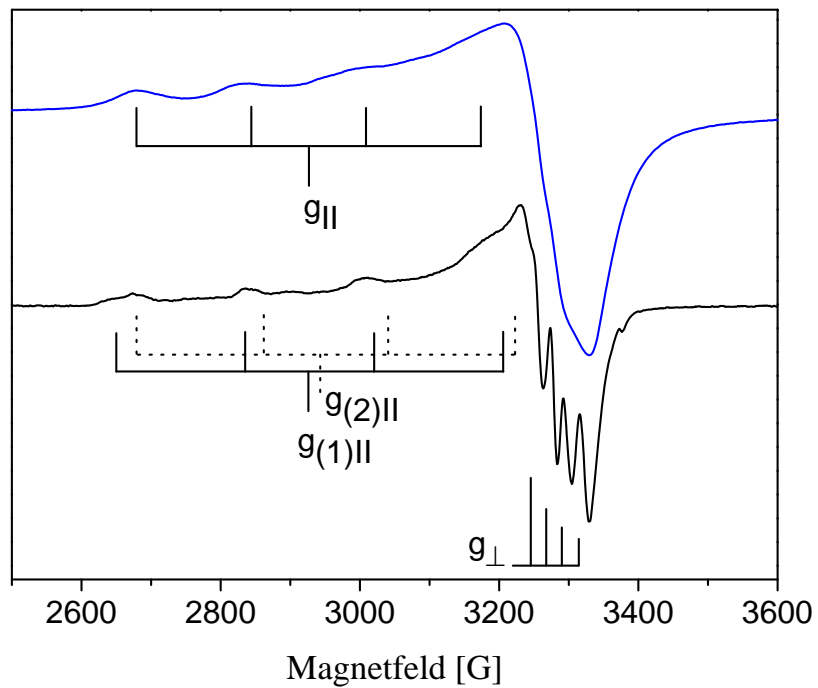
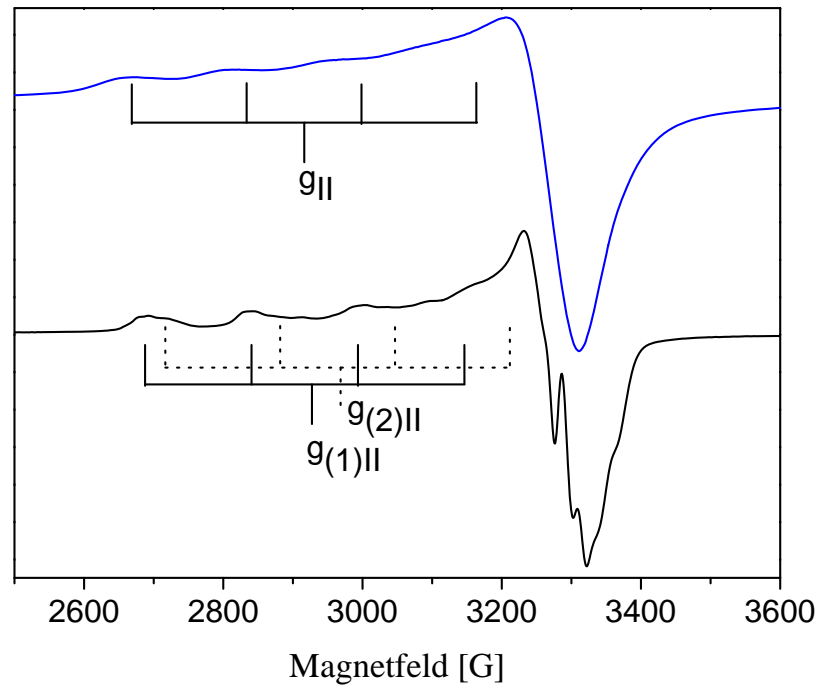


Abbildung 5.2: c.w. X-Band-ESR-Spektren von aktivierten Zeolith-Proben bei 5 K: Natrium-Form (oben) und H-Form (unten). Aktivierung der Proben: im Vakuum schwarze Kurve) und im Sauerstoff (blaue Kurve).

Spin-Hamiltonian-Parameter weisen in diesem Fall eine axiale Symmetrie ($g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$, $g_{zz} = g_{\parallel}$) auf. Die g -Werte sind aufgrund der resultierenden Spin-Bahn-Kopplung in Kupferatomen höher als der g -Wert des freien Elektron ($g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0023$). Vier Linien im parallelen Teil der axialsymmetrischen Spektren im gleichen Abstand resultieren aus der Hyperfein-Wechselwirkung (A_{\parallel}) zwischen dem 3d-Elektron und dem Kernspin von ^{63}Cu bzw. ^{65}Cu mit den magnetischen Spinquantenzahlen $m = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. Die senkrechte Komponente der Hyperfein-Wechselwirkung ($A_{\perp, vac.} = 20 \text{ G}$) ist nur in der im Vakuum aktivierten, protonierten Form des Zeoliths aufgelöst. In den im Vakuum aktivierten Proben sind ESR-Signale von zwei unterschiedlichen paramagnetischen Zentren mit $g_{(1)\parallel} = 2.31$ ($A_{(1)\parallel} = 158 \text{ G}$) und $g_{(2)\parallel} = 2.28$ ($A_{(2)\parallel} = 169 \text{ G}$) überlagert. Bei genauer Betrachtung vom Hyperfeinaufspaltungsmuster im Tieffeld werden insgesamt drei Zentren in der Probe $\text{Cu}/\text{ZSM-5}_{vac.}$ und ein Zentrum in den Probe $\text{Cu}/\text{ZSM-5}_{ox.}$ unterschieden (Abbildung 5.3). Die Hauptwerte des axialen g -Tensors sind aufgrund der

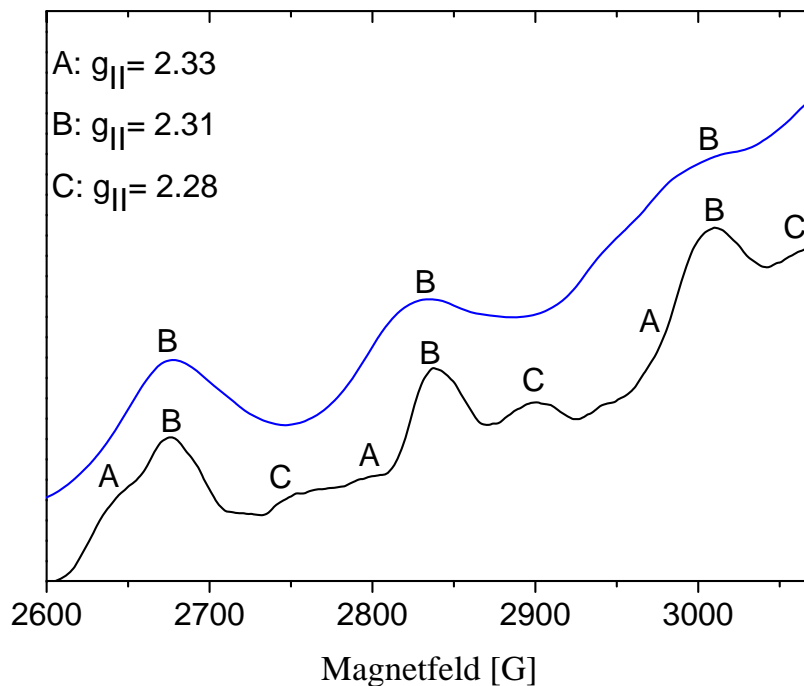


Abbildung 5.3: Senkrechte Komponente der axialsymmetrischen Spektren von $\text{Cu}/\text{HZSM-5}$ bei 5 K (blaue Kurve: aktiviert im Sauerstoff, schwarze Kurve: aktiviert im Vakuum).

unzureichender Auflösung der g -Anisotropie teilweise überlagert, so sind nur drei der vier Linien in der Hyperfeinstruktur der parallelen Komponente aufgelöst. Die Anwesenheit

von Na-Kationen im ZSM-5-Zeolith beeinflusst die Anzahl und die Natur an ausgetauschten Kupfer-Ionen aufgrund der Unterschiede in ESR-Spektren. Im Folgenden werden nur die Spektren der protonierten Form des Cu/ZSM-5-Zeoliths dargestellt.

Die Aktivierung von Katalysator-Proben im Sauerstoff führt zu steigender Linienverbreiterung in ESR-Spektren. Die Linienverbreiterung resultiert aus der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin von Cu^{2+} und dem paramagnetischen Sauerstoff. Die senkrechte Komponente der Hyperfeinstruktur (A_{\perp}) ist nicht aufgelöst. Die Analyse der parallelen Komponente liefert paramagnetische Kupfer-Zentren in einer gleichen Umgebung mit $g_{\parallel} = 2.31$ und $A_{\parallel} = 160$ G. Die Aktivierung der Proben im Sauerstoff bei 773 K führt zur Migration der Kupfer-Zentren zur energetisch günstigsten Plätzen mit höherem g-Wert im Gerüst des ZSM-5-Zeoliths.

Gepulste Q-Band-ESR

Der Nachteil der c.w. X-Band-ESR ist die unzureichende Auflösung der g-Anisotropie in Pulverspektren von Kupfer-ausgetauschten Zeolithen sowie die Limitierung der Modulationsamplitude bei sehr breiten ESR-Linien, z.B. in den Übergangsmetall-haltigen Festkörpern. Im Q-Band ($\nu = 35$ GHz) ist die Auflösung der g-Anisotropie gemäß Elektron-Zeeman-Wechselwirkung um einen Faktor von 3.7 besser als im X-Band ($\nu = 9.48$ GHz). Für die Q-Band-ESR-Experimente werden jeweils 4 mg vom Kupfer-ausgetauschten Zeolith-Pulver nach der gleichen Vorschrift wie für die X-Band-ESR in den Q-Band-ESR-Röhrchen mit 2 mm Außendurchmesser im Vakuum und im Sauerstoff aktiviert. Alle Spektren werden bei Tieftemperatur von 6 K aufgenommen. Die Elektronenspin-echo-detektierten Spektren wurden mit der Hahn-Echo-Sequenz ($\pi/2 - \tau - \pi$, mit $\pi/2 = 20$ ns, $\pi = 40$ ns und $\tau = 200$ ns) aufgenommen. Die Leistung der Mikrowellenpulse betrug ca. 3 W. Die Wiederholungsfrequenz der Zweipuls-Sequenz war auf 990 Hz eingestellt und 150 Transienten pro Feld-Punkt in einem Schritt von 1 Gauss war erforderlich für ein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

In der Abbildung 5.4 sind die Echo-detektierten Spektren der im Sauerstoff (blau Kurve) und der im Vakuum (schwarze Kurve) aktivierten Cu/HZSM-5-Proben dargestellt. Beide Absorptionsspektren zeigen eine für Cu^{2+} -Kationen im Zeolith charakteristische axiale Symmetrie mit besserer Auflösung der g-Anisotropie im Vergleich zu den X-Band-Spektren. Die Hyperfeinstruktur in der senkrechten Komponente der beiden Spektren ist wegen der stärkeren Linienverbreiterung nicht aufgelöst. Die Aktivierung der Zeolith-

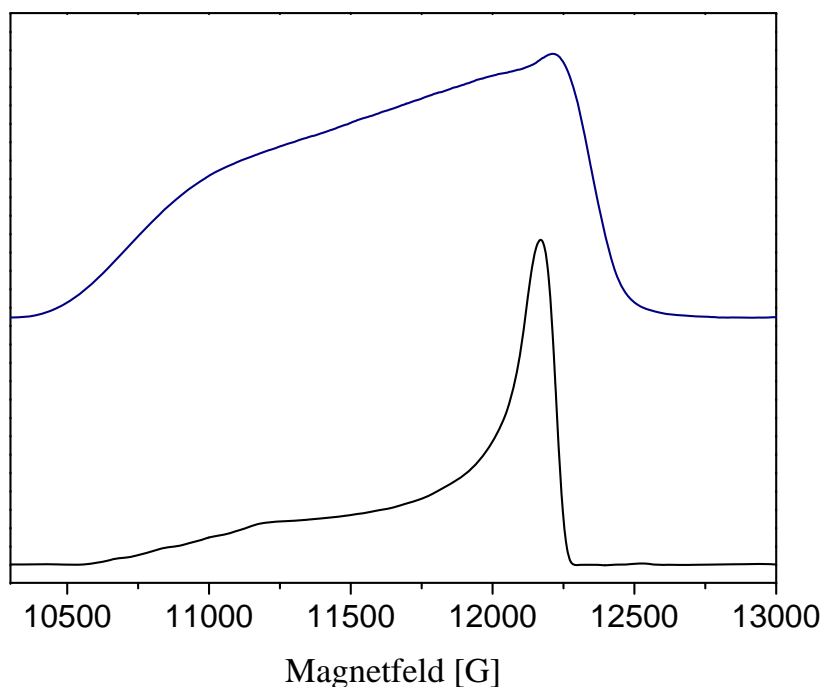


Abbildung 5.4: Gepulste ESE-detektierte Q-Band-Spektren von Cu/HZSM-5 (blaue Kurve: aktiviert im Sauerstoff, schwarze Kurve: aktiviert im Vakuum) ($T = 6$ K).

Probe im Sauerstoff führt zur deutlich stärkeren Linienverbreiterung, sodass die Hoch- und Tieffeldkomponenten der Spektren keinen charakteristischen Aufspaltungsmuster aufweisen. Das Spektrum wird mit folgenden Parametern simuliert: $g_{\perp} = 2.315$, $g_{\parallel} = 2.073$. Die Hyperfeinparameter wurden aus dem X-Band Spektrum übernommen. Zusätzlich, zur besseren Übereinstimmung des experimentellen und des simulierten Spektrums, wurde ein sogenannter Strain-Effekt berücksichtigt. Dieser Effekt resultiert aus den unaufgelösten Hyperfein-Parametern sowie aus der orientierungsabhängigen phänomenologischen Verbreiterung (H-Strain) oder aus der Verteilung von magnetischen Parametern (g-Strain). Im ESE-detektierten Spektrum der im Vakuum aktivierten Probe sind beide Komponenten des axialen g-Tensors voneinander getrennt. Die parallele Komponente der Hyperfeinstruktur beinhaltet das charakteristische Muster von zwei paramagnetischen Kupfer-Zentren. Zur besseren Analyse der Hyperfeinkopplungen sowie der zugehörigen g-Werte wurden die Spektren numerisch abgeleitet. Da die abgeleiteten Spektren ein niedrigeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen, wurden sie zusätzlich mit dem in *Origin 8.0* integrierten Savitzky-Golay-Algorithmus geglättet. In der Abbildung 5.5 sind die abgeleiteten

experimentellen sowie simulierten Tieffeld-Spektren der beiden Proben dargestellt. Im

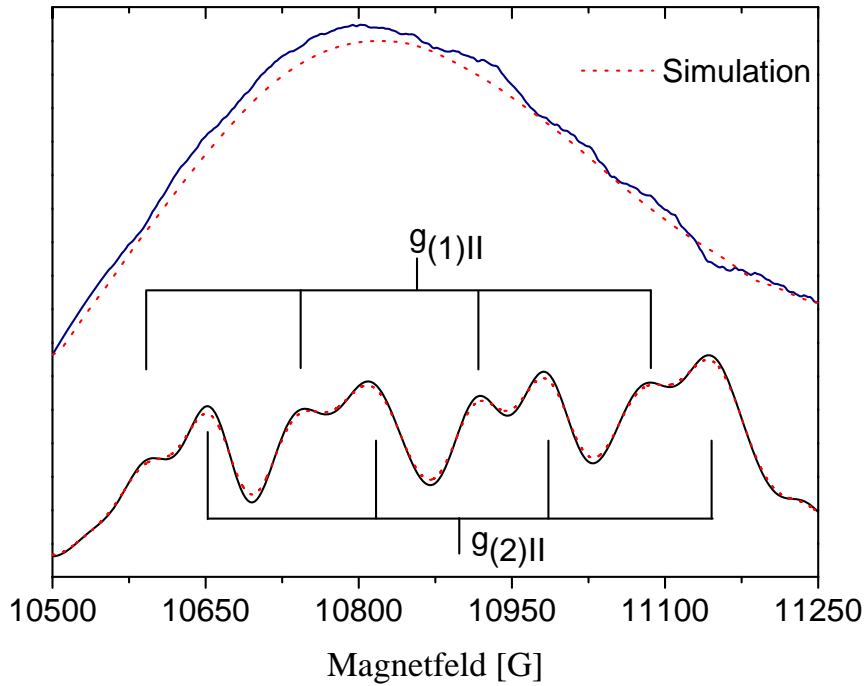


Abbildung 5.5: 1. Ableitung der gepulsten ESE-detektierten Q-Band-Spektren von Cu/HZSM-5 (blaue Kurve: aktiviert im Sauerstoff, schwarze Kurve: aktiviert im Vakuum).

unteren Spektrum sind zwei unterschiedliche paramagnetische Kupfer-Zentren deutlich erkennbar und lassen sich mit folgenden Hamilton-Parametern anpassen: $g_{(1)\parallel} = 2.315$ ($A_{(1)\parallel} = 170$ G) und $g_{(2)\parallel} = 2.283$ ($A_{(2)\parallel} = 158$ G). Aus dem oberen Spektrum lässt sich dagegen keine Hyperfeinstruktur ableiten. Die Ergebnisse aus den gepulsten echodektierten Q-Band-ESR-Experimenten liefern besser aufgelöste Werte für den g-Tensor. Andererseits ist die Hyperfeinwechselwirkung gemäß dem Hamilton-Operator eine feldunabhängige Größe. Somit ist die Hyperfeinstruktur der senkrechten Komponente im Q-Band nicht aufgelöst. Zusätzlich führt die höhere Feldinhomogenität zur Linienverbreiterung der ESE-Spektren.

Die Spin-Hamiltonian-Parameter setzen sich aus beiden Kupfer(II)-Komplexen zusammen und werden mit Hilfe der EasySpin simuliert. Die Simulation von Pulverspektren mit der internen Funktion *garlic* basiert auf dem folgenden Spin-Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = [\mathbf{g}_1 \mu_B B_0 \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{A}_1^{Cu} \mathbf{I}^{Cu}] + [\mathbf{g}_2 \mu_B B_0 \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{A}_2^{Cu} \mathbf{I}^{Cu}] \quad (5.8)$$

Der erste Term in den eckigen Klammern mit den \mathbf{g} - und \mathbf{S} -Tensoren beschreibt die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung, der zweite Term mit den \mathbf{S} - \mathbf{A} - und \mathbf{I} -Tensoren beschreibt die Hyperfein-Wechselwirkung mit dem Kernspin von Kupfer. Beide Zentren lassen sich gleichzeitig mit individueller Gewichtung simulieren. In der Tabelle 5.3 sind die experimentellen ESR-Parameter aller Pulverproben zusammengefasst:

Tabelle 5.3: Spin-Hamiltonian-Parameter der angepassten ESR-Spektren.

System	g-Tensor				A-Tensor			
	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	g_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{iso}
Cu/H-ZSM-5_{ox.}	2.075	2.075	2.315	2.155	–	–	160 G	–
Cu/H-ZSM-5_{vac.}	2.065	2.065	2.315	2.148	20 G	20 G	170 G	70 G
	2.065	2.065	2.283	2.138	20 G	20 G	158 G	66 G
Cu/Na-ZSM-5_{ox.}	2.075	2.075	2.315	2.155	–	–	160 G	–
Cu/Na-ZSM-5_{vac.}	2.065	2.065	2.315	2.148	20 G	20 G	170 G	70 G
	2.065	2.065	2.283	2.138	20 G	20 G	160 G	66.7 G

In der Literatur wurden bereits zahlreiche experimentelle und theoretische Studien über die Umgebung und den Oxidationszustand von Kupfer-Ionen im ZSM-5-Zeolith veröffentlicht. Im Fokus standen die Fragestellungen wie z.B. der Einfluss der Austauschprozedur sowie der Dehydratisierungstemperatur auf die ESR-Parameter. In mehreren Arbeiten wird dabei von maximal drei unterschiedlichen paramagnetischen Kupfer-Spezies im modifizierten ZSM-5 berichtet [147–149]. Kucherov et al. interpretieren die Tieffeld-Struktur von Cu/ZSM-5 mit $g_{\parallel} = 2.30 - 2.33$ und $A_{\parallel} = 145 - 168$ G als eine pyramidale fünffache Kupfer(II)-Koordination. Eine weitere Aufspaltung in der parallelen Komponente mit $g_{\parallel} = 2.26 - 2.28$ und $A_{\parallel} = 157 - 179$ G wurde einer quadratisch-planaren Kupfer(II)-Koordination zugeordnet. Wichterlová et al. [150] beobachten zusätzlich die Unterschiede im Redoxverhalten zwischen den beiden Spezies. So sind die Cu(II)-Plätze mit den höheren g_{\parallel} -Werten leichter erreichbar und werden daher weniger leicht reduziert als die Cu(II)-Plätze mit den niedrigeren g_{\parallel} -Werten. Es wurde angenommen, dass die gebildeten Spezies sich in der unmittelbaren Nähe von einem Gerüst-Aluminiumatom befinden, wo die leicht reduzierbaren Kupfer-Zentren direkt an dem Al-Atom lokalisiert sind. Demzufolge ist die pyramidale Cu(II)-Koordination, charakterisiert durch $g_{\parallel} = 2.30 - 2.33$, nicht an einem Extragerüst-Ligand gebunden, wobei quadratisch-planare Kupfer(II)-Komplexe, charakterisiert durch $g_{\parallel} = 2.26 - 2.28$, die OH^- - oder O^-/O^{2-} -Liganden (auch Extragerüst-

Sauerstoff genannt) zur Ladungskompensation binden. Mit Hilfe von weiteren experimentellen Methoden wie UV-Vis- und IR-Spektroskopie und speziell die ESEEM*-Technik der Elektronenspinresonanz wurden spektroskopische Fingerabdrücke der Kupfer(II)-Zentren vorgeschlagen. So wurde die pyramidale Koordination von Kupfer-Ionen, die von zwei Aluminium-Atomen im Gerüst umgeben ist, zu dem sechseckigen β -Platz der sinusoidalen Zeolith-Kanäle oder zu dem Boot-förmigen γ -Platz an der Verbindungsstelle zwischen den Kanälen zugewiesen. Die quadratisch-planare Koordination der Kupfer-Ionen mit einem niedrigeren g-Faktor in der parallelen Komponente des ESR-Spektrums ist dagegen in der unmittelbarer Nähe zu einem Gerüst-Aluminiumatom und daher zusätzlich an einem Extragerüst-Sauerstoff lokalisiert. Solche Komplexe werden bevorzugt in dem α -Platz gebildet, in dem Sechsring mit überbrücktem T-Platz der geraden Kanäle. Alle drei Plätze im Gerüst des ZSM-5-Zeolithes werden in der Abbildung 5.6 gezeigt. Im Vergleich

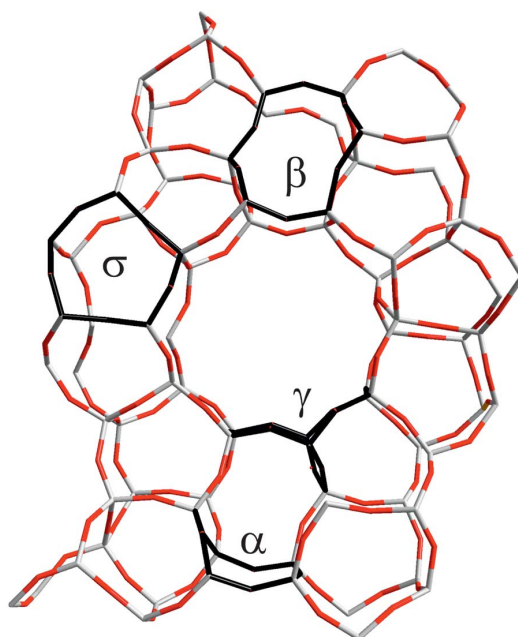


Abbildung 5.6: Struktur von ZSM-5 mit eingezeichneten sechseckigen Plätzen α , β , γ und einem fünfeckigen planaren Platz σ .

mit den theoretischen DFT/*ab initio*-Rechnungen wurde das ESR-Signal mit $g_{\parallel} = 2.315$ ($A_{\parallel} = 160 - 170$ G) zu der fünffachen quadratisch-pyramidalen Koordination von Cu(II) in dem α -Position eines Sechsrings im Seitenkanal des ZSM-5-Zeolithes mit einer zusätzlichen O–Si–O-Brücke zugewiesen. Bei der Betrachtung der ESR-Spektren lässt sich feststellen, dass die relative Intensität der quadratisch-pyramidalen Kupfer-Komplexe eine

*Electron Spin Echo Envelope Modulation

höhere Intensität gegenüber anderen Signalen aufweist. Somit sind sie gegen die Autoreduktion stabiler. Das zweite ESR-Signal mit $g_{\parallel} = 2.283$ ($A_{\parallel} = 158 - 160$ G) konnte dagegen als vierfache pyramidale Koordination von Cu(II) in dem $\gamma 6$ -Platz in einem planaren Sechsring mit einer zusätzlichen O–Si–O–Si–O-Brücke annehmen. Der γ -Platz befindet sich an der Kreuzungsstelle von zwei Zeolith-Kanälen. Beide Kupfer-Koordinationsumgebungen sind in der Abbildung 5.7 visualisiert.

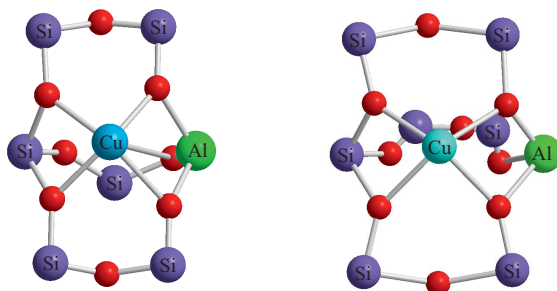


Abbildung 5.7: Struktur der Kupfer-Koordinationskomplexe an den $\alpha 3$ - (links) und der $\gamma 6$ - (rechts) Plätze im ZSM-5. Gerüst-Sauerstoffatome sind mit roter Farbe markiert.

Magnetisierung

Das temperaturabhängige magnetische Verhalten der unbeladenen Zeolith-Proben wurde mit Hilfe der SQUID-Magnetisierung beobachtet. Alle Proben wurden in der Glove-Box präpariert, um die Wechselwirkungen mit Luftsauerstoff auszuschließen. Die Pulverproben wurden zuerst zwischen Teflon-Band gepresst und anschließend in dünnwandigen Polyethylen-Röhrchen eingeschweißt. Anschließend wurden die Proben im Probenhalter des SQUID-Magnetometers befestigt und im konstanten Magnetfeld von 2000 G gekühlt. Alle Messungen der Gleichstromsuszeptibilität* wurden im Temperaturbereich zwischen 1.8 und 300 K bei einem statischen Magnetfeld von 2000 G durchgeführt.

Die experimentellen Daten der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ pro Gramm des gemessenen Katalysators können als Summe des Curie-Weiss-Terms und des temperaturunabhängigen Terms $\chi_{0,g}$ gefittet werden:

$$\chi_g(T) = \chi_{0,g} + \frac{C_g}{T - \Theta} \quad (5.9)$$

*engl.: dc susceptibility

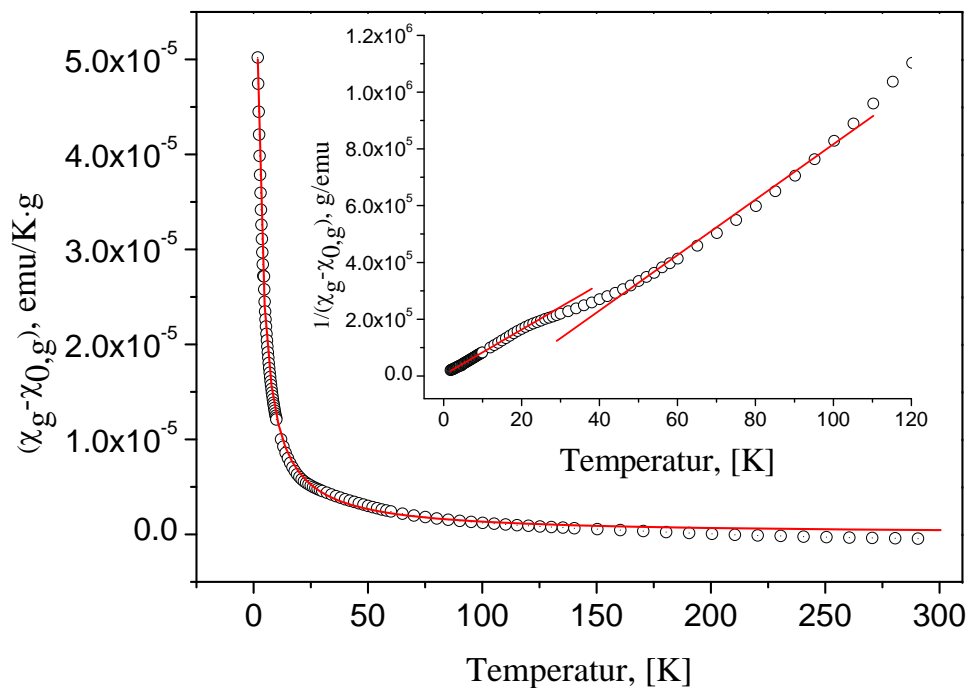
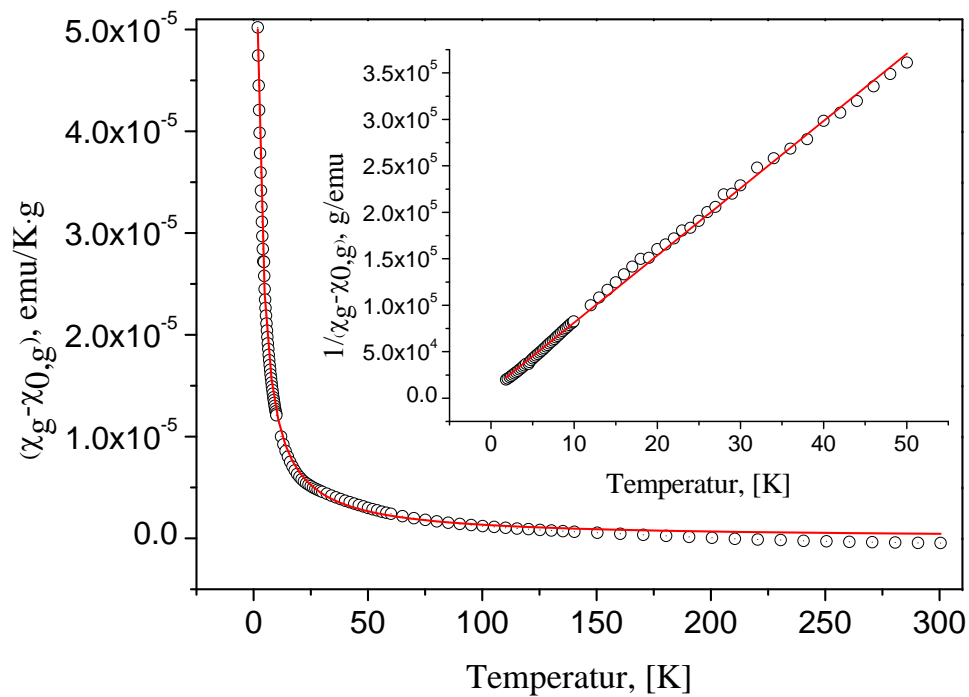


Abbildung 5.8: Magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ als Funktion der Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 2000 G. (oben: Cu/HZSM-5 aktiviert im Vakuum, unten: Cu/HZSM-5 aktiviert im Sauerstoff). Die rote Kurve repräsentiert die Anpassung der experimentellen Ergebnisse mit Hilfe der Gleichung 5.9.

Der temperaturunabhängige Term $\chi_{0,g}$ wurde anschließend subtrahiert. Die ZSM-5-Matrix ist ein typischer Diamagnet mit einer diamagnetischen Suszeptibilität von $\chi_{dia,g} = -1.78 \cdot 10^{-6} \text{emu/g}\cdot\text{Oe}$, die an einer Kupfer-freien Probe bestimmt wurde. Die resultierenden experimentellen sowie die gefitteten Kurven der SQUID-Magnetisierung sind in der Abbildung 5.8 für die im Vakuum (oben) und im Sauerstoff (unten) aktivierten Cu/HZSM-5-Proben dargestellt. Nach der Subtraktion vom temperaturunabhängigen Beitrag $\chi_{0,g}$ zeigt die statische Suszeptibilität $\chi(T)_g$ und die inverse magnetische Suszeptibilität $1/\chi(T)_g$ eine nahezu ideale Curie-Abhängigkeit mit $\theta < 0.01 \text{ K}$ für die im Vakuum aktivierte Probe. Die inverse experimentelle magnetische Suszeptibilität der im Sauerstoff aktivierten Probe wurde dagegen mit zwei unterschiedlichen Geraden angepasst. Die entsprechenden Néel-Temperaturen von 5.6 K sowie von -15 K wurden aus der Gleichungen der Anpassungsgeraden bestimmt. Dies deutet auf die Anwesenheit von zwei unterschiedlichen antiferromagnetisch gekoppelten Kupfer-Sauerstoff-Spezies nach der Aktivierung von Cu/HZSM-5 im Sauerstoff. Solche Kopplung findet nur dann statt, wenn die Elektronenspins beider Kupfer-Atome über den Brücken-Sauerstoff gekoppelt sind. Somit resultiert der Gesamtspin zu $S = 0$. Da der Anteil von antiferromagnetischen Kupfer-Sauerstoff-Spezies in der gemessenen Probe bei 8% vom Gesamtanteil an Kupfer liegt, kann das antiferromagnetische Verhalten der Probe nur schwer mit der konventionellen Technik der ESR-Spektroskopie beobachtet werden. Die oxidative Eigenschaften von Metall-Sauerstoff-Spezies in zahlreichen Enzymen wie z.B. in Tyrosinase, Ferritin oder Methanmonooxygenase, in den synthetischen Oxidationskatalysatoren und in den Zeolithen, wurden bereits mittels UV-VIS-Spektren (Abbildung 5.9) intensiv untersucht und charakterisiert [18, 70, 151, 152]. Aus der Analyse der inversen magnetischen Suszepti-

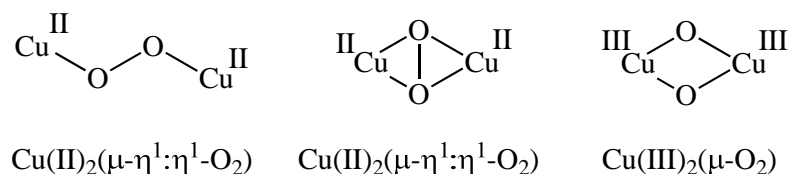


Abbildung 5.9: Unterschiedliche Bindungsgeometrien der katalytisch aktiven Kupfer-Sauerstoff-Intermediaten [70].

bilität χ_g^{-1} wurde zusätzlich das Anteil an paramagnetischen Kupfer(II)-Kationen für beide Proben bestimmt. Die experimentellen Daten wurden dabei an die Fitfunktion $\chi_g^{-1} = (T - \Theta)/C_g = y_0 + mx$, mit der Steigung $m = C_g^{-1}$ angepasst. Der theoretische Curie-

Term für ein Mol äquivalenter magnetischer Einheiten mit einem identischen magnetischen Moment μ_{eff} lässt sich wie folgt berechnen:

$$C_m = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B} = 0.125 \mu_{eff}^2 \left[\frac{emu \cdot K}{mol} \right] \quad (5.10)$$

N_A ist die Avogadro-Zahl ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und k_B ist die Boltzmann-Konstante ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$). Für die beiden Proben setzt man ein $S = 1/2$ -System voraus, sodass der molare Curie Term $C_m = 0.376 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$ für Cu(II)-Kationen beträgt. Da aus der Elementaranalyse der Austauschgrad an Kupfer-Atomen in den gemessenen Proben bereits bestimmt wurde, können die entsprechenden molaren Curie-Terme und die Anteile an Cu^{2+} für die beiden Proben berechnet werden. Somit beträgt der molare Curie-Term für die im Vakuum aktivierte Probe $0.263 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$, was einem Kupfer(II)-Anteil von 70% entspricht. Der berechnete molare Curie-Term für die im Sauerstoff aktivierten Probe von Cu/HZSM-5 beträgt $0.353 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$, was einem Anteil an Kupfer(II) von 94% entspricht (Aus der Geradensteigung im Hochtemperaturbereich). Die Spinkonzentrationen der beiden Proben aus den SQUID-Messungen sind im Vergleich zu denen aus den quantitativen Messungen (jeweils 59% und 90% Cu(II)), mit Hilfe der c.w.-ESR-Spektroskopie, leicht höher. Die Erfassung der Spinmenge in der ESR-Spektroskopie erfolgt durch das zweimaliges Integrieren des ESR Signals der bekannten und der unbekannt Probe. Anschließend wird die Spinzahl der unbekannt Proben relativ zu der Standardprobe berechnet. Somit ist der resultierende Fehler höher als bei der direkten Bestimmung der Spinzahl mit SQUID. Eine weitere Fehlerursache in der ESR-Methode besteht in den sehr kurzen Relaxationszeiten von Kupfer(II) im Zeolith. Die Relaxationszeiten, insbesondere die kürzere Spin-Spin-Relaxationszeit, sind für die Linienverbreiterung in ESR-Spektren verantwortlich. Aus technischen Gründen kann die Bestimmung der Spinkonzentration im speziellen Doppelresonator nur bei Raumtemperatur erfolgen, bei der die Relaxationszeiten im Vergleich zur Tieftemperatur am kürzesten sind. Somit ist auch die Linienverbreiterung der ESR-Signale am stärksten. Die Signalintensität ist stark von den Relaxationszeiten bzw. von der Linienverbreiterung abhängig. So nimmt die ESR-Intensität mit steigender Linienverbreiterung ab. Infolgedessen kann der Fehler im Doppelintegral bei der Auswertung der Spektren und bei der Berechnung der tatsächlichen Spinkonzentration größer sein. Der Vorteil der quantitativen ESR-Methode besteht in der Möglichkeit bestimmte paramagnetische Spezies aufgrund der unterschiedlichen g-Faktoren bzw. aufgrund der unterschiedlichen Resonanzfelder im Spektrum zu erfassen. Dagegen wird im

SQUID-Magnetometer die Anzahl aller möglichen paramagnetischen Spezies ungetrennt erfasst. In Zeolith-Proben können weitere paramagnetische Spezies, wie z.B. Eisen(III), vorhanden sein. Somit wurde für die genauere Bestimmung der Spinkonzentration die Kupfer-freie Probe des Zeoliths gemessen. Durch Subtraktion des diamagnetischen und des paramagnetischen Anteils der Kupfer-freien Probe wurde die Anzahl an Kupfer(II)-Ionen in Cu-ZSM-5-Proben exakt bestimmt.

Diskussion

Die eingesetzten Zeolith-Proben wurden durch den wässrigen Ionenaustausch mit Kupfer(II)-Nitrat-Lösung modifiziert. Die Elementaranalyse der Proben zeigte einen Gesamtgehalt an Kupfer von 1.1% in der protonierten Form und 0.7% in der Na-Form des ZSM-5-Zeolithen. Der Austauschgrad der wässrigen Umsetzung mit Kupfer-Ionen ist in der sauren Form des ZSM-5-Zeolithes am höchsten. Die Anzahl an Natrium-Kationen steht im Zusammenhang mit der Konkurrenz zwischen der Anzahl an Brønsted- und Lewis-Zentren im Zeolith-Gerüst. Die Kupfer-Komplexe, die sich in der unmittelbaren Nähe zu negativ geladenen Lewis-Zentren befinden, unterliegen leicht der Autoreduktion. Im Gegensatz steigt die Anzahl an paramagnetischen Kupfer(II)-Zentren mit der steigenden Anzahl an Brønsted-Zentren. Durch den wässrigen Protonenaustausch lässt sich die Anzahl an Brønsted-Zentren und somit auch die Beladung der Proben mit Kupfer-Ionen in der nachfolgenden Austauschreaktion erhöhen. Dies führt zu einer höheren Dispersion an katalytisch aktiven Zentren für die nachstehende Benzol-Adsorption.

Die Charakterisierung der paramagnetischen Kupfer-Zentren in der Zeolith-Probe erfolgte mittels c.w.-X-Band- und gepulster Q-Band-ESR-Spektroskopie. Die protonierte sowie die Natrium-Form der Zeolith-Proben enthalten nach der Auswertung der X-Band-Spektren drei unterschiedliche Kupfer(II)-Spezies mit $g_{1,\parallel} = 2.330$, $g_{2,\parallel} = 2.315$ und $g_{3,\parallel} = 2.285$ in verschiedenen Umgebungen des Zeolith-Gerüsts. Die axiale Hyperfeinstruktur der drei paramagnetischen Zentren ist nur in den ESR-Spektren der im Vakuum aktivierten Proben aufgelöst. Die Aktivierung der Proben im Sauerstoff führt zur Ausbildung von nur einer Sorte der Kupfer(II)-Zentren in der gleichen Umgebung von $g_{\parallel} = 2.31$. Die thermische Behandlung der modifizierten Zeolith-Proben im Sauerstoff führt also zur Migration der Kupfer-Kationen zu bestimmten Gerüstplätzen mit günstigeren Energien. Es konnte aber nicht ausgeschlossen werden, dass durch die höhere Linienverbreiterung aufgrund von Spinwechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Sauerstoff und Cu(II)-Kationen die

Hyperfeinstruktur der unterschiedlichen aktiven Übergangsmetallzentren nicht aufgelöst ist.

Nach der Auswertung der Echo-detektierten Q-Band-Spektren wurden dagegen nur zwei Kupfer-Zentren an im Vakuum behandelten Probe bei $g_{1,\parallel} = 2.31$, $g_{2,\parallel} = 2.28$ identifiziert. Die Linienverbreiterung bei höheren Frequenzen nimmt mit steigender Feldinhomogenität zu. Aus diesem Grund ist die Hyperfeinstruktur der nahe liegenden magnetisch nicht äquivalenten Zentren im Tieffeldbereich von $g_{\parallel} = 2.33$ bis 2.315 nicht aufgelöst. Die thermische Behandlung der Zeolith-Proben mit Sauerstoff führt zusätzlich zur starken Linienverbreiterung in den Echo-detektierten Q-Band-ESR-Spektren. Die erwarteten vier Resonanzlinien der Hyperfeinstruktur im Tieffeld der Spektren sind zu einem ca. 750 G breiten Signal verschmolzen, das auf eine starke Spinwechselwirkung zwischen Sauerstoff und Kupfer(II)-Zentren hindeutet. Kontinuierliche und gepulste ESR-Spektren wurden mit Hilfe von *EasySpin* simuliert, wobei die höhere Auflösung der g-Anisotropie in den gepulsten Q-Band-Spektren zu besser angepassten Werten des g-Tensors führte.

Anhand von experimentellen und theoretischen Resultaten aus der Literatur wurden einzelnen Zentren im Zeolith-Gerüst eindeutig charakterisiert. Die Kupfer-Resonanzen im Tieffeldbereich des Spektrums von $g_{\parallel} = 2.33$ und 2.315 wurden den fünffach koordinierten quadratisch-pyramidalen Kupfer-Zentren zugeordnet, die nicht an Extra-Gerüst-Liganden gebunden sind. Solche Komplexe werden bevorzugt auf den gekrümmten Sechsringen der $\alpha 3$ -Plätze gebildet, die ein Aluminium-Atom und eine zusätzliche O–Si–O-Brücke enthalten. Die Kupfer(II)-Ionen in den α -Plätzen sind bevorzugt an den Sauerstoffatomen der AlO_4 -Tetraeder koordiniert. Die relative Intensität der ESR-Linien solcher Zentren ist nach dem thermischen Behandlung nahezu unverändert. Dies führt zum Rückschluss, dass sie schwächere Neigung zur Autoreduktion aufweisen. Die Kupfer-Resonanzen bei $g_{\parallel} = 2.283$ wurden den vierfach koordinierten pyramidalen Kupfer(II)-Zentren zugeordnet. Solche Komplexe werden auf den planaren Sechsringen der $\gamma 6$ -Plätze gebildet, die eine zusätzliche O–Si–O–Si–O-Brücke enthalten. Solche Zentren werden zur Ladungskompensation zusätzlich von Extragerüst-Sauerstoff-Spezies koordiniert. Durch die thermische Behandlung nimmt die relative Intensität ihrer ESR-Linien rasch ab. Daraus folgt, dass sie leicht durch Autoreduktion zu diamagnetischen Cu(I)- oder zu antiferromagnetischen binuklearen Zentren reduziert werden.

Mit Hilfe der SQUID-Magnetometrie wurde das magnetische Verhalten der modifizierten Zeolith-Proben untersucht. In Bezug auf die Spinkonzentrationen von paramagne-

tischen Kupfer(II)-Ionen wurden mit Hilfe von SQUID ähnliche Spinzahlen wie bei der quantitativen ESR-Methode bestimmt. Die leichten Unterschiede in der Spinzahl der gleichen Proben sind auf die Besonderheiten der beiden Methoden zurückzuführen. Während die quantitative ESR nur bestimmte paramagnetische Spezies messen kann, wird bei der SQUID-Messung die gesamte Magnetisierung der Probe detektiert. Die im Vakuum aktivierten Proben zeigen wie erwartet eine Mischung aus isolierten diamagnetischen Kupfer(I)-Ionen und paramagnetischen Kupfer(II)-Zentren. Nach dem Subtrahieren der diamagnetischen und temperaturunabhängigen Suszeptibilität, wurde der paramagnetische Anteil der Suszeptibilität dem Currie-Weiss-Gesetz angepasst. Da der bestimmte Curie-Weiss-Term nahezu null ist, gehorcht die aufgetragene reziproke temperaturabhängige Magnetisierung eher dem Curie-Verhalten. Die SQUID-Messungen der mit Sauerstoff behandelten Proben zeigen wie erwartet eine höhere Spinzahl an paramagnetischen Kupfer(II)-Zentren. Die Auftragung der reziproken temperaturabhängigen Suszeptibilität lässt sich dem Curie-Weiss-Gesetz anpassen. Aus der experimentellen Auftragung in der Abbildung 5.8 unten ist ersichtlich, dass die Kurve mit zwei unterschiedlichen Curie-Weiss-Termen angepasst wurde. Dieses Verhalten lässt sich so interpretieren, dass die oxidierte Probe zusätzlich zwei antiferromagnetisch gekoppelte Cu–O–Cu-Spezies enthält. Die Kupfer-Sauerstoff-Komplexe spielen eine entscheidende Rolle in der katalytischen Prozessen und wurden in der Literatur bereits durch mehrere spektroskopische Methoden nachgewiesen und charakterisiert. Ene et al. haben die Anwesenheit von zwei unterschiedlichen Komplexen in Cu/HZSM-5, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\mu - \eta^2 : \eta^2\text{-O}_2)]^{2+}$, mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie nachgewiesen [153].

5.1.3 Benzol-Adsorption

Die Benzoladsorption an Cu/H,NaZSM-5 wurde mit Hilfe der kontinuierlichen X-Band- und der gepulsten Q-Band-ESR untersucht. Die Adsorption fand ausschließlich aus der Gasphase statt. Der Vorteil der konventionellen kontinuierlichen Methode bestand in der Möglichkeit die Spinkonzentrationsänderung des Systems in Abhängigkeit der adsorbierten Benzolmenge *in situ* zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die Flussapparatur (Abbildung 4.1, Kapitel 4) eingesetzt. Im Gegensatz zur c.w.-X-Band-ESR musste die Q-Band-Probe aus technischen Gründen nach der Benzoladsorption abgeschmolzen sein. Somit war es nicht möglich die schrittweise Adsorption von Benzol im gepulsten Q-Band-Gerät zu beobachten.

c.w. X-Band-ESR

In der Abbildung 5.10 links sind die X-Band-ESR-Spektren der schrittweisen Benzoladsorption an Cu/HZSM-5 dargestellt. Die Katalysator-Probe wurde vor der Adsorption über Nacht im Sauerstoff bei 835 K und anschließend im Vakuum bei 423 K über 2 Stunden aktiviert. Durch die steigende Benzolbeladung nimmt die Anzahl der γ 6-Kupfer(II)-

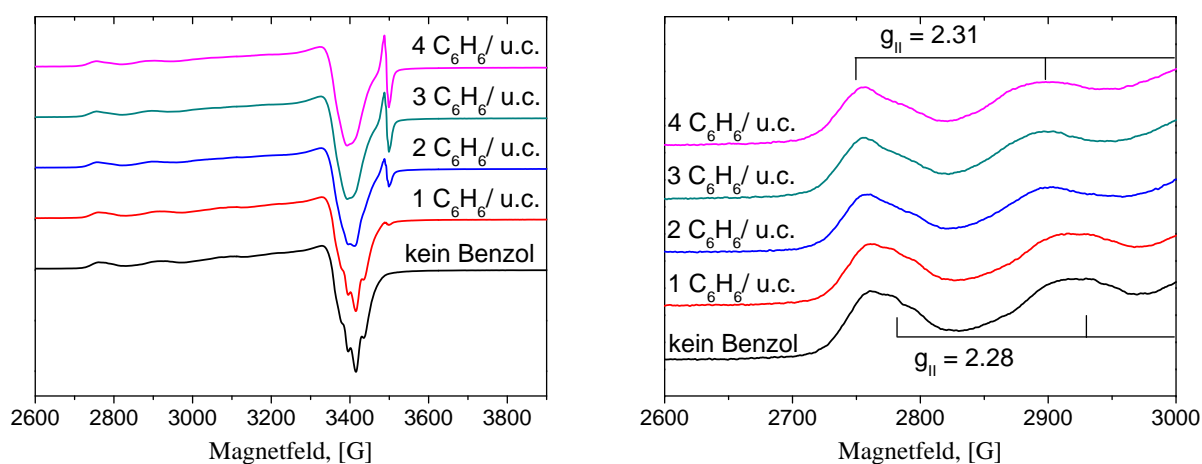


Abbildung 5.10: X-Band-ESR-Spektren von Cu/HZSM-5 nach der schrittweisen Benzoladsorption bei Raumtemperatur (links). Ausschnitt der parallelen Komponente des Cu(II)-Spektrums mit zwei unterschiedlichen paramagnetischen Zentren (rechts).

Zentren bei $g_{||} = 2.28$ im Zeolith kontinuierlich ab (Abbildung 5.10 rechts). Die Intensität der α 3-Kupfer(II)-Signale bei $g = 2.315$ nimmt dagegen nur leicht ab. Zusätzlich bildet sich ein neues Signal bei $g = 2.003$, dessen Intensität proportional zu der zugegebenen Benzolmenge ist. Die neu gebildete Spezies entspricht nach ihrem g -Wert einem organischen Radikal. Nach der Reaktionsgleichung 5.11 kann die Bildung des organischen Radikals, des Benzolradikal-Kations, an Kupfer-Zentren durch einen Ein-Elektronen-Transfer dargestellt werden:



Die Änderung der Spinkonzentration von Cu(II)-Zentren wurde nach jedem Adsorptionsschritt von einem Benzolmolekül pro Einheitszelle des Zeolithen registriert. In der Abbildung 5.11 sind die Gesamtspinzahlen der Proben Cu(II)/HZSM-5 und Cu(II)/NaZSM-5 als Funktion der zugegebenen Benzolmenge dargestellt. Da die Spinzahl der protonierten Probe um einen Faktor von 3.5 höher ist, wurde im Diagramm zwei separate y-Achsen,

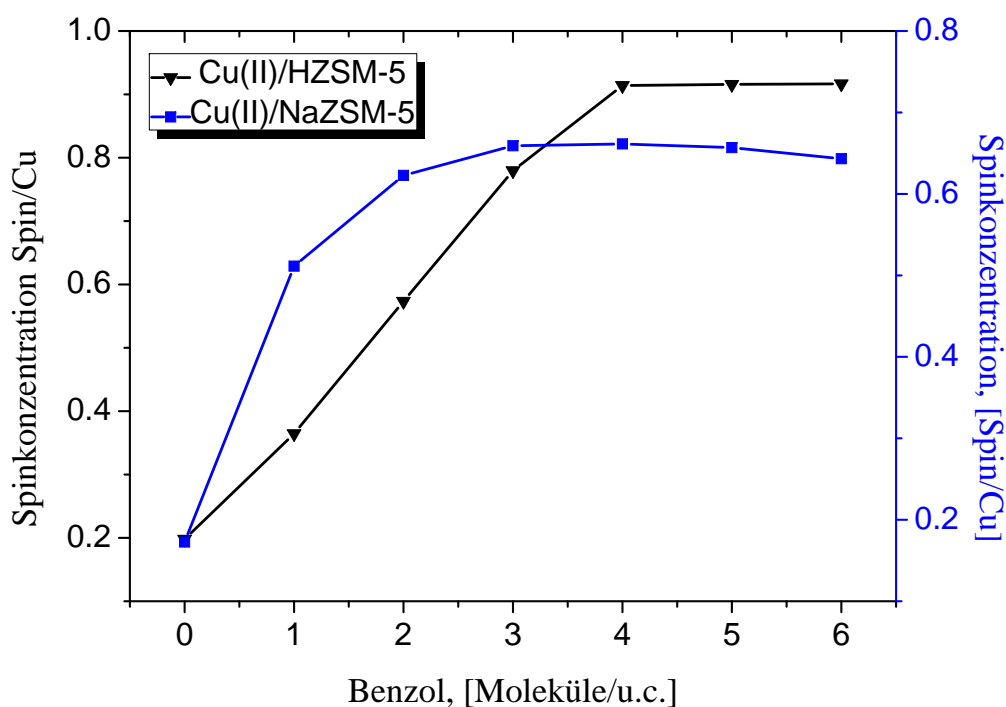


Abbildung 5.11: Gesamtspinzahl der Cu(II)/HZSM-5- und Cu(II)/NaZSM-5-Proben als Funktion der adsorbierten Benzolmoleküle.

links für die protonierte und rechts für die Na-Probe, gewählt. Anfangs führt die Benzoladsorption zur stetig steigenden Spinzahl in den beiden Proben bis zu einer Sättigungskonzentration von ca. 4 Benzolmolekülen pro Einheitszelle des Cu/HZSM-5-Zeolithen und von ca. 2 Benzolmolekülen des Cu/NaZSM-5-Zeolithen. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Proben besteht in der Sättigungsgrenze der Benzolumwandlung. Die höchste Umwandlung in der Na-Probe wird bereits nach der Zugabe von zwei Benzolmolekülen pro Einheitszelle erreicht. Im protonierten Kupfer(II)-Zeolith können bis zu vier Benzolmoleküle pro Einheitszelle von Cu(II)-Zentren in die entsprechenden Radikale umgewandelt werden. Aus diesen Messungen folgt, dass der Cu/HZSM-5 ein höheres Oxidationspotential als die Natrium-Form aufweist. Der Grund für die unterschiedliche katalytische Aktivität der Kupfer-Zentren liegt in den Konzentration an Cu(II) in den beiden Zeolithen. Im Unterkapitel 5.1.1 wurde bereits der Kupfergehalt der protonierten Probe mit 1.0 Kupferionen/Einheitszelle und der Na-Probe mit 0.62 Kupferionen/Einheitszelle bestimmt. Andererseits spielt auch die Polarität und die Konzentration der Brønsted-Zentren eine entscheidende Rolle. Ein unteres Limit des Redoxpotenzials der aktiven Zentren in Na/ZSM-5 wurde bereits von Ramamurthy et al. [154] nachgewiesen. Es sollte auch erwähnt werden,

dass die Benzoladsorption außerhalb des X-Band-Resonators stattfand. Aus diesem Grund kann nicht ausgeschlossen werden, dass die durchgeführte Messung eine hohe Fehlergrenze beinhaltet. Zur genaueren Betrachtung der Spinkonzentrationsänderung während der Benzoladsorption wurden *in-situ* Messungen mit Hilfe der Gasfluss-Apparatur (Abbildung 4.1) durchgeführt. Zum Beginn wurde der Zeolith mit einem He/Sauerstoff-Gemisch im Verhältnis 10:1 bei 413 K und einer konstanten Flussrate von $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ zwei Stunden lang aktiviert. Nach der Aktivierung wurde ein Benzol/He-Gemisch bei 343 K mit einem kontinuierlichen Benzolfluss von $2.4\cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ eingeleitet. Die Spektren wurden in einem zeitlichen Abstand von 1.4 min aufgezeichnet. In der Abbildung 5.12 ist die gesamte Spinkonzentrationsänderung im Integrationsbereich zwischen 2600 und 3800 G der protonierten und der Na-Probe als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Anfangskon-

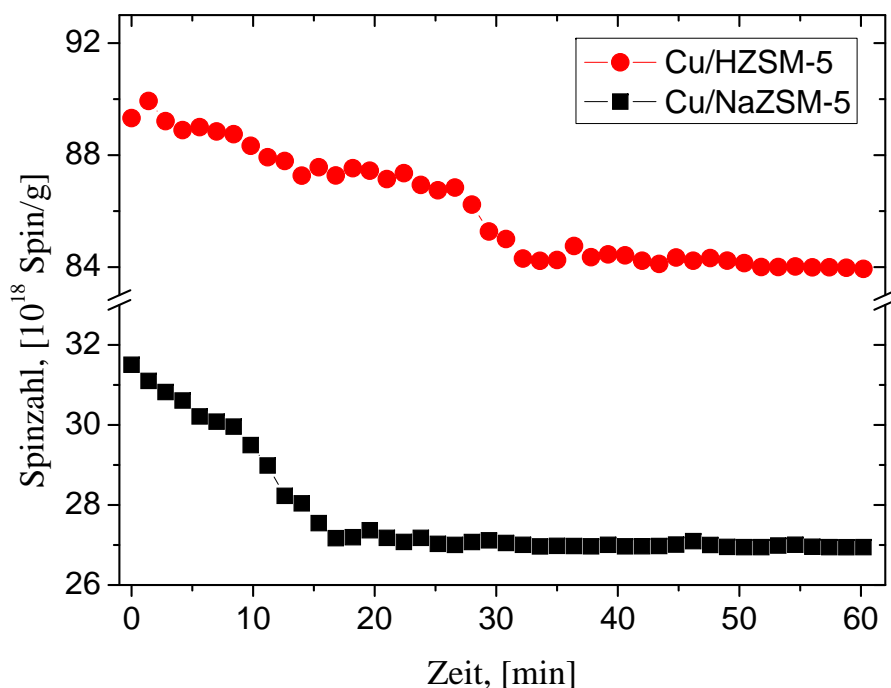


Abbildung 5.12: In situ Spinzahländerung von Cu/H,Na-ZSM-5-Proben unter dem kontinuierlichen Benzolfluss von $2.4\cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ bei $T = 343 \text{ K}$.

zentration an Cu(II)-Ionen ist in der protonierten Probe wie erwartet um einen Faktor 2.8 höher als in der Natrium-Probe. Sobald die ersten Benzol-Moleküle die katalytisch aktive Zeolith-Oberfläche erreicht haben, nimmt die gesamte Spinkonzentration der beiden Proben kontinuierlich ab. Der Grund für die Spinzahlabnahme ist die Reduktion von katalytisch aktiven Cu(II)-Zentren nach der Reaktionsgleichung 5.11. Für die protonierte

Probe ist die Sättigungsgrenze nach ca. 30 min und für die Na-Probe nach ca. 15 min erreicht. Allerdings sollte die gesamte Spinzahl der Proben aufgrund der Bildung einer neuen Radikal-Spezies eher konstant bleiben. Es wurden aber viel weniger organischen Radikale gefunden, als auf Grund der Cu(II)-Abnahme erwartet. Der Grund für die Abnahme liegt wahrscheinlich in der Rekombination der gebildeten Radikale oder in ihrer Austragung aus dem Resonatorraum durch das Trägergas. Zur katalytischen Aktivität des Katalysators und zur Bildung von organischen Radikalen tragen in der protonierten Form nur 0.058 Spin/Cu und in der Na-Form nur 0.075 Spin/Cu bei. Die restlichen 93% (Cu/HZSM-5) und 84% (Cu/NaZSM-5) der Kupfer(II)-Zentren sind für die Benzol-Moleküle nicht erreichbar.

Um das gebildete Radikal zu charakterisieren wurde das ESR-Spektrum im schmalen Feldbereich um $g = 2.003$ mit einer höheren Auflösung aufgenommen. Ene et al. [155] berichteten bereits über die Bildung des Benzolradikal-Kations mit dem charakteristischen isotopen g -Wert von 2.003 und einer isotropen Hyperfeinkopplungskonstante von 4.45 G im Cu/HZSM-5-Zeolith. Theoretisch erwartet man im Falle von $C_6H_6^{\bullet+}$ ein Septett mit einem Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien von 1:6:15:20:15:6:1, getrennt durch die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante a . In der Abbildung 5.13 ist ein experimentelles und ein simuliertes Spektrum des gebildeten Radikals nach der Benzoladsorption über Cu/HZSM-5 dargestellt. Ein analoges Signal wurde ebenfalls in Cu/Na-ZSM-5 gebildet. Die g - sowie Hyperfeinkopplungsparameter wurde aus der Literatur [155] entnommen. Die Lage der beiden Spektren stimmen überein. Allerdings stimmt die Linienbreite und das Aufspaltungsmuster des experimentellen Spektrums mit dem berechneten Spektrum nicht exakt überein. Der Grund für die Abweichung liegt entweder in der stärkeren Linienverbreiterung des experimentellen Spektrums oder in der Anwesenheit einer weiteren paramagnetischen Radikal-Spezies. Durch die Vergrößerung der Linienbreite im berechneten Spektrum verschwindet die Hyperfeinstruktur, die im experimentellen Spektrum nicht komplett verschwommen ist. Vermutlich wirkt sich die Hyperfeinanisotropie stärker bei den äußeren Linien als in der Mitte aus. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass noch weitere Radikale außer dem Benzolradikal-Kation auf den Katalysatoroberflächen gebildet wurden. Zur Charakterisierung weiterer möglicher Radikale wurde die sogenannte Spin-Trap-Methode eingesetzt. Das Prinzip und die Ergebnisse der Spin-Trap-Technik werden ausführlich im Unterkapitel 5.1.4 vorgestellt und diskutiert. Eine weitere Informationsquelle zur Benzoladsorption an Kupfer-Zeolithen bietet die gepulste

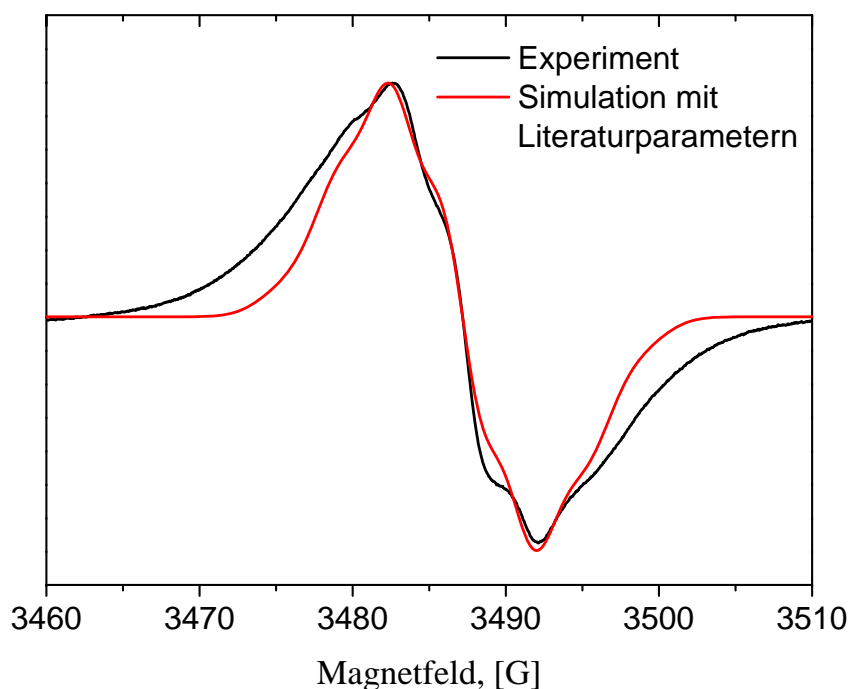


Abbildung 5.13: Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum des Benzol-Peaks im Cu/HZSM-5-Zeolith aufgenommen bei Raumtemperatur.

ESR-Spektroskopie.

Q-Band-ESR

Die gepulste Q-Band-ESR-Spektroskopie ist in der Möglichkeit *in-situ* ESR-Messungen durchzuführen stark limitiert. Einerseits können die typischen Echo-Signale der Übergangsmetalle und einiger organischen Radikale durch die schnelle Spin-Spin-Relaxationszeit erst bei sehr tiefen Temperaturen, meist unter 20 K, detektiert werden, andererseits können die Gasfluss-Experimente im Q-Band aufgrund des kleineren Probenvolumens im Vergleich zum X-Band nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zwei Proben von Cu/HZSM-5 mit adsorbiertem Benzol präpariert. In der Abbildung 5.14 links sind zwei ESE-ESR-Spektren der mit Benzol beladenen Katalysator-Proben von Cu/HZSM-5_{vac.} (aktiviert im Vakuum) und Cu/HZSM-5_{ox.} (aktiviert im Sauerstoff), aufgenommen bei 5 K mit Hilfe der Hahn-Echo-Pulssequenz, dargestellt. Die Menge an adsorbiertem Benzol war ca. ein Benzolmolekül pro Kupfer-Atom im Zeolith. Beide ESE-ESR-Spektren zeigen ein typisches axialsymmetrisches Echosignal im Bereich zwischen $g = 2.007$ und 2.33 . Im Gegensatz zum X-Band-Spektrum ist das gebildete Echosignal des

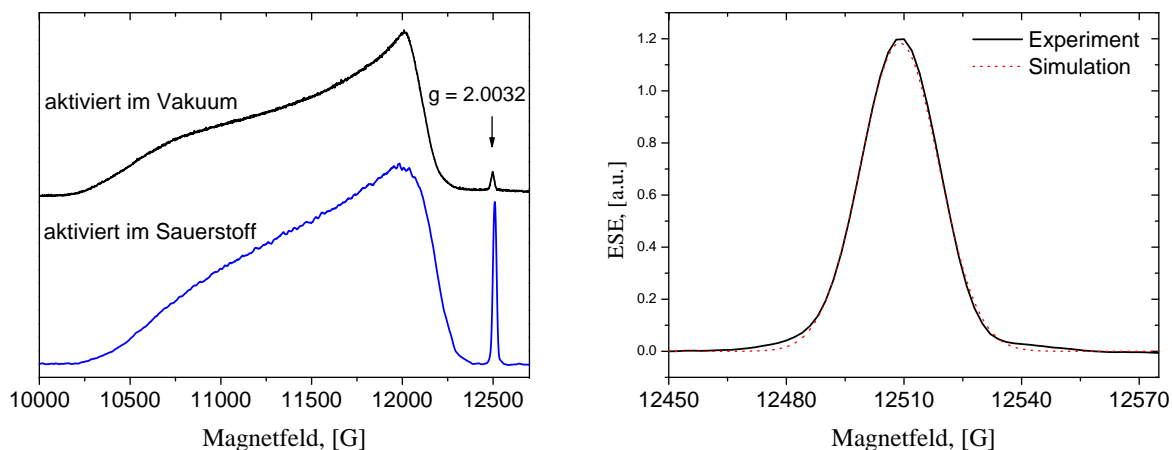


Abbildung 5.14: Q-Band-ESE-ESR-Spektren der Proben Cu/HZSM-5_{vac.} und Cu/HZSM-5_{ox.} nach der Benzoladsorption (links). Das Spin-Echo des organischen Radikals (rechts).

organischen Radikals nicht mit dem von Kupfer überlagert. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Echo-Signalen besteht in der Intensität der Linie bei $g = 2.0032$. Durch die Aktivierung des Katalysators im Sauerstoff liegen ca. 90% aller Kupfer-Ionen in der katalytisch aktiven Cu²⁺-Form vor. Nach der Aktivierung des Katalysators im Vakuum liegen dagegen mehr als 39% aller Kupfer-Ionen als katalytisch inaktives Cu⁺ vor. Aus diesem Grund werden während der Benzoladsorption durch den Ein-Elektronen-Transfer nach der Gleichung 5.11 mehr Radikale in der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe gebildet. Die restliche ESR-aktive Kupfer(II)-Fraktion ist für die Benzolmoleküle nicht zugänglich und wurde im Experiment nicht detektiert. Zur besseren Betrachtung des organischen Radikalechos ist in der Abbildung 5.14 rechts sein Ausschnitt mit dem simulierten Echosignal gezeigt. Die berechnete 20 G breite Gauß-Linie mit dem isotropen g -Wert von 2.0032 zeigt durch die höhere Magnetfeldinhomogenität oder durch die g -Anisotropie, die sich im Q-Band stärker auswirkt, keine sichtbare Hyperfeinstruktur.

Die Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Benzol in beiden Katalysator-Proben wurde zusätzlich durch die Beobachtung der Spin-Gitter-Relaxation untersucht. Zum Vergleich des Relaxationsverhaltens wurden zuerst die unbeladenen Proben Cu/HZSM-5_{vac.} und Cu/HZSM-5_{ox.} gemessen. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wurde mit Hilfe der Drei-Puls-Sequenz, $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2$ (stimuliertes Echo), im Temperaturbereich zwischen 5 und 20 K bestimmt. In der Abbildung 5.16 sind die Relaxationsraten der Probe Cu/HZSM-5_{vac.} (oben) und der Probe Cu/HZSM-5_{ox.} (unten) jeweils ohne und mit

dem adsorbierten Benzol dargestellt. Alle Messungen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt: $\pi/2 = 20$ ns, $\tau = 200$ ns und $T = 200$ - 10000 ns. Die zeitabhängige Abnahme der Echo-Intensität wurde anschließend mit der monoexponentiellen Funktion angepasst:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\tau/T_1) \quad (5.12)$$

Die Relaxationsraten der Cu/HZSM-5_{vac.}-Probe zeigen vor der Benzoladsorption im tieferen Temperaturbereich zwischen 5 und 10 K eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit. Die Änderung der Relaxationszeit ist in diesen Bereich relativ klein. Bei höheren Temperaturen im Bereich zwischen 12 und 20 K nehmen die Relaxationsraten stark zu. Aus der Anpassung der Kurve kann die Raman-typische Beziehung $1/T_1 \propto T^n$ mit $n = 2$ abgeleitet werden. Die Benzoladsorption beeinflusst das Relaxationsverhalten der Probe im tieferen Temperaturbereich kaum, allerdings ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten zwischen 12 und 20 K nur noch linear, obwohl ca. 90% der Cu(II)-Ionen für Benzol nicht erreichbar sind.

Die im Sauerstoff aktivierte unbeladene Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe (Abbildung 5.16 unten) zeigt dagegen eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation. Durch die Wechselwirkung der Kupfer-Ionen mit dem Sauerstoff ist die Relaxationsrate bei 5 K um einen Faktor 4 höher als in der im Vakuum aktivierten Probe. Mit steigender Temperatur nimmt die Relaxationsrate ab und geht über das erste Minimum bei 6 K. Das zweite Minimum der Relaxationsraten liegt bei 12 K. Das ungewöhnliche Relaxationsverhalten der unbeladenen oxidierten Probe und das Vorhandensein der zwei Maxima deuten auf die Bildung von zwei unterschiedlichen antiferromagnetisch gekoppelten Kupfer-Sauerstoff-Spezies $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\mu - \eta^2 : \eta^2\text{-O}_2)^{2+}]$. Die antiferromagnetische Kopplung in der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe wurde bereits bei der magnetischen Messungen im Kapitel 5.1.2 beobachtet. Nach der Benzoladsorption werden die Kupfer-Sauerstoffkomplexe zerstört. Die Spin-Gitter-Relaxation verhält sich analog der mit Benzol beladenen Cu/HZSM-5_{vac.}-Probe allerdings mit einer $1/T_1 \propto T^{1.3}$ -Relation.

Gepulstes Q-Band-ENDOR

Im folgenden wurden die gepulsten ENDOR-Spektren an der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe nach der Benzoladsorption gemessen. Die ENDOR-Spektren wurden mit der Davies-Pulssequenz, $\pi\text{-T-}\pi/2 - \tau - \pi$, aufgenommen. Die Invertierung der Population im ESR-Übergang erfolgte durch einen selektiven π -Puls. Folgende Parameter wurden eingesetzt:

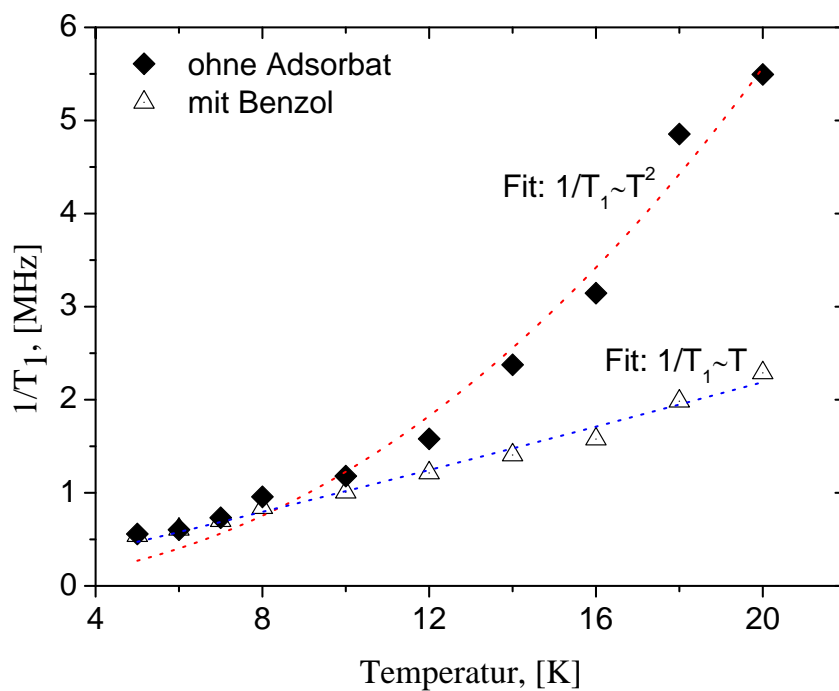


Abbildung 5.15: Relaxationraten $1/T_1$ der Cu/HZSM-5_{vac.}-Probe vor und nach der Benzoladsorption gemessen bei 12000 G.

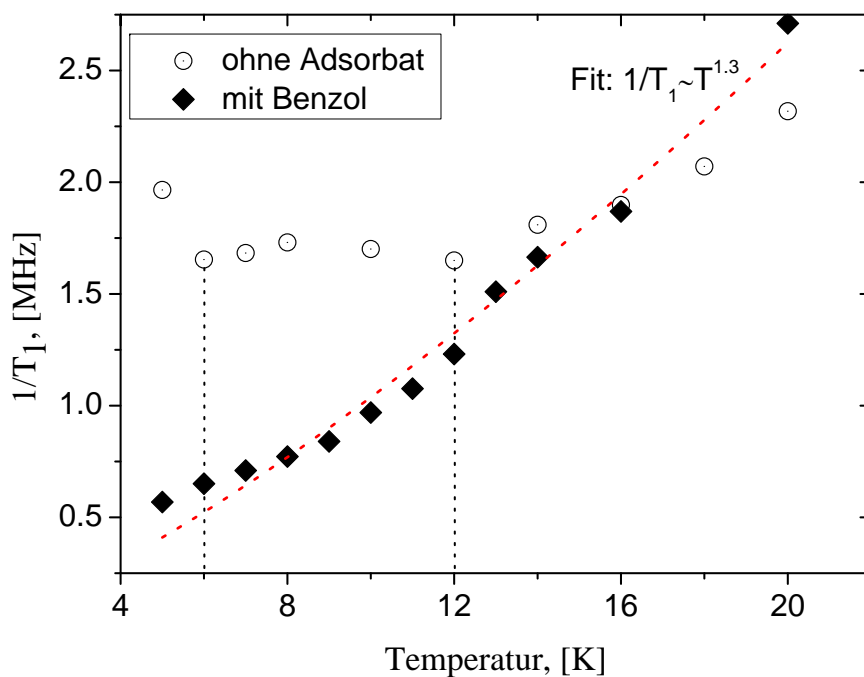


Abbildung 5.16: Relaxationraten $1/T_1$ der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe vor und nach der Benzoladsorption gemessen bei 12000 G.

$\pi_{sel.} = 120$ ns, $\tau = 40$ ns, $T = 45000$ ns und $\pi_{RF} = 44300$ ns. Alle Messungen wurden bei 10 K durchgeführt. In der Abbildung 5.17 ist ein Davies-ENDOR-Spektrum um die Protonen-Zeemanfrequenz des Benzolpeaks bei 12508 G und einer MW-Frequenz von 34.9 GHz gezeigt. Das experimentelle ENDOR-Spektrum zeigt zwei ausgeprägte sehr breite Übergänge mit dem Abstand A_1 von ca. 12.2 MHz, zentriert um die Kern-Zeeman-Frequenz der magnetisch ungekoppelten Protonen von 53.3 MHz bei 12508 G ($g = 2.0032$). Überraschenderweise wurde hier kein klares Kupfer-Signal beobachtet. Beide Protonen-

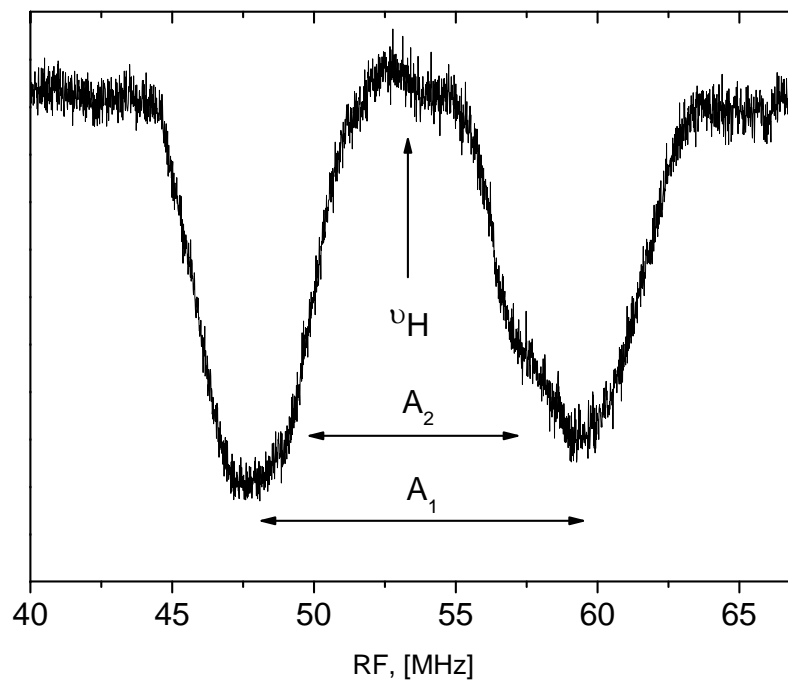


Abbildung 5.17: Experimentelles Davies-ENDOR-Spektrum der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe mit adsorbiertem Benzol aufgenommen bei $T = 10$ K und einem Magnetfeld von 12508 G.

übergänge zeigen eine nahezu symmetrische Intensitätsverteilung. Beim hochfrequentem Übergang ist eine zusätzliche „Schulter“ sichtbar. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass noch mindestens ein Satz magnetisch äquivalenter Protonen mit der Kopplung von $A_2 = 8$ MHz mit dem Hauptsignal überlagert ist. Die beiden Linien zeigen eine ungewöhnlich hohe Linienverbreiterung, so dass die Anwesenheit weiterer Protonen mit ähnlicher Kopplung vermutet wird. Die Hyperfeinkopplungskonstante von 12.2 MHz = 4.25 G im ENDOR-Spektrum auf der Abbildung 5.17 stimmt recht gut mit der aus dem ESR-Spektrum ermittelten Hyperfeinkopplungskonstante von 4.45 G der Ringprotonen

im Benzol-Radikal überein.

Um die Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenspin des Kupfer(II)-Kations und den adsorbierten Benzol-Protonen zu untersuchen wurden zusätzlich die orientierungsselektiven ENDOR-Spektren im ESE-Position von 12000 G (g_{\perp}) und 10780 G (g_{\parallel}) des Kupfer-Spektrums aufgenommen. In der Abbildung 5.18 ist ein experimentelles geglättetes Davies-ENDOR-Spektrum der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe, aufgenommen bei 10 K und einer Magnetfeldposition von 12000 G (g_{\perp} -Bereich des Kupfer-Spektrums in der Abbildung 5.14) dargestellt. Die Auswertung des Spektrums zeigt insgesamt 10 Kernübergänge mit unter-

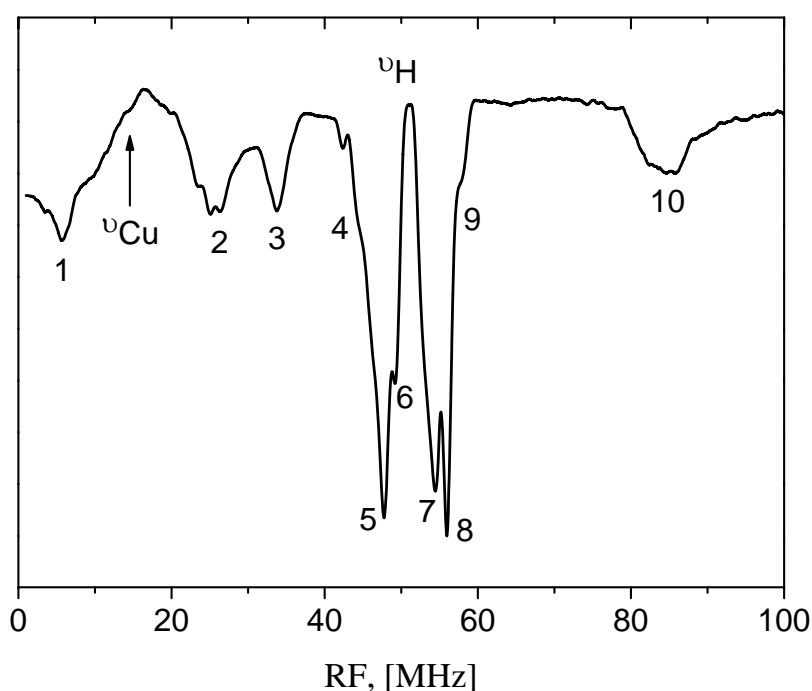


Abbildung 5.18: Experimentelles Davies-ENDOR-Spektrum der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe mit adsorbiertem Benzol aufgenommen bei $T = 10$ K und einem Magnetfeld von 12000 G.

schiedlichen Intensitäten. Bei der Zuweisung der Linien müssen alle möglichen Kerne, in diesem Fall Kupfer- ($I = 3/2$) und Protonen-Kerne ($I = 1/2$) beachtet werden. Im tief-frequenten Teil des Spektrums ist die Larmorfrequenz der Kupfer-Kerne markiert. Beide Kupfer-Isotope weisen eine ähnliche Larmorfrequenz auf und können daher im Spektrum nicht deutlich getrennt werden. Die Signale 1 und 2 sind in dem gleichen Abstand von $A/2 = 10$ MHz zur freien Kupfer-Frequenz positioniert. Die Kopplungskonstante A beträgt somit 7.1 G, die im ESR-Spektrum nicht aufgelöst werden kann. Zusätzlich ist das Signal

2 aufgespalten. Diese Aufspaltung resultiert vermutlich aus der Quadrupolkopplung der Kupfer-Kerne ($I = 3/2$) und beträgt 1.3 MHz. Weitere Signale wurden den Benzolring-Protonen zugeordnet. Die freie Protonenfrequenz liegt im Magnetfeld von 12000 G bei 51 MHz und ist im Spektrum markiert. Insgesamt wurden drei unterschiedliche Hyperfeinkopplungskonstanten identifiziert: $A_{4-9} = 10$ MHz, $A_{5-8} = 9$ MHz und $A_{6-7} = 6$ MHz. Das hochfrequente Signal 10 trat bei fast allen Messungen an der gleichen Position unabhängig von äußeren Magnetfeld auf und ist daher als ein Artefakt zu interpretieren. In der Abbildung 5.19 ist das experimentelle Protonen-ENDOR-Spektrum der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe, aufgenommen bei 10 K und einer Magnetfeldposition von 10780 G (g_{\parallel} -Bereich des Kupfer-Spektrums) dargestellt. Die Resonanzlinien im ENDOR-Spektrum der paral-

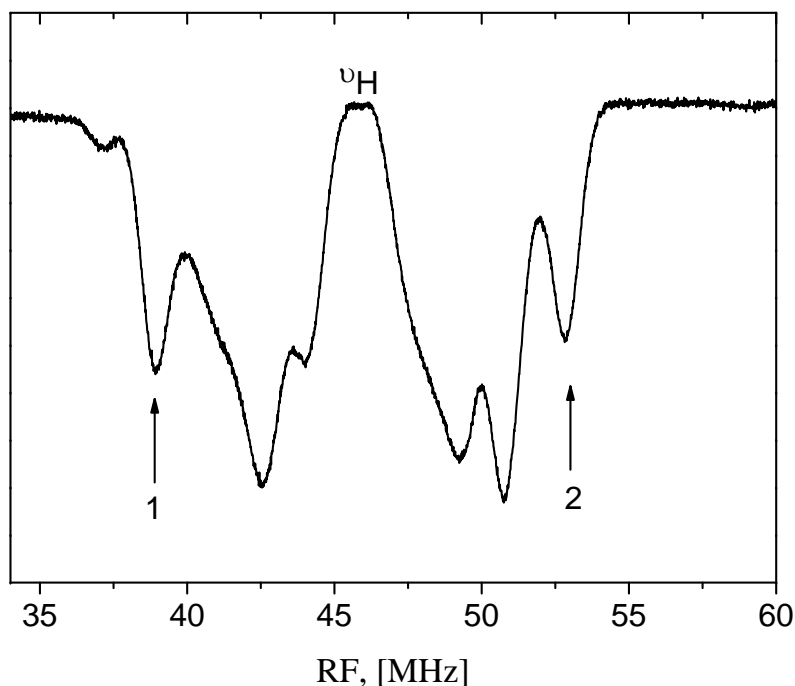


Abbildung 5.19: Experimentelles Davies-ENDOR-Spektrum der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe mit adsorbiertem Benzol aufgenommen bei $T = 10$ K und einem Magnetfeld von 10780 G.

lelen g -Komponente sind nun zu den tieferen Radiofrequenzen verschoben. Die Larmorfrequenz der Protonen liegt im Magnetfeld von 10780 G bei 45.9 MHz. Beim Vergleich mit dem ENDOR-Spektrum der senkrechten g -Komponente wurden zwei neue Linien, 1 und 2, mit einem Abstand zur freien Protonenfrequenz von jeweils 7 MHz (mit Pfeilen markiert) detektiert. Daraus resultiert ein rhombischer Hyperfeinkopplungstensor mit

der Kopplungskonstanten $A_1^H = 14$ MHz und die bereits im Spektrum 5.18 detektierte Konstanten $A_2 = 9$ MHz und $A_3 = 10$ MHz. Da die beiden Hyperfeinkopplungskonstanten A_2 und A_3 nahezu identisch sind kann der rhombische Hyperfeinkopplungstensor näherungsweise als ein axialer betrachtet werden. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass eventuell weitere parallele Komponente im Spektrum sind, die durch die starke Linienverbreiterung überlagert sind. Aus der Analyse der beiden Spektren können isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten von drei unterschiedlichen Protonengruppen bestimmt werden: $a_{1,iso} = (2A_{\perp 2} + A_{\parallel})/3 = 10.7$ MHz und $a_{2,iso} = (2A_{\perp 3} + A_{\parallel})/3 = 11.3$ MHz. Für die senkrechte Komponente ($\theta = 90^\circ$) der Hyperfeinkopplung gilt [117]:

$$A_{\perp} = a_{iso} + T_{\perp}(3\cos^2\theta - 1) = a_{iso} - T_{\perp} \quad (5.13)$$

Daraus lassen sich die dipolaren Kopplungskonstanten zweier Protonengruppen $T_{\perp,1} = 1.7$ MHz und $T_{\perp,2} = 1.3$ MHz berechnen. Die Abstände zwischen den Protonen und dem Elektronenspin von Cu(II) können nun mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung geschätzt werden [117]:

$$T_{\perp} = \frac{\mu_0 g_e g_N \beta_e \beta_n}{4\pi r^3 h} \quad (5.14)$$

Durch die Umstellung der Gleichung 5.14 und anschließende Berechnung können zwei unterschiedliche Abstände $r_1 = 3.6$ Å und $r_2 = 3.9$ Å bestimmt werden.

Diskussion

Eine zentrale Rolle für den katalytischen Prozess der Benzoladsorption in Kupfer-modifizierten ZSM5-Zeolithen spielt das Redoxverhalten der Kupfer-Zentren. Die Aktivierung des Katalysators im Sauerstoff ist daher ein wichtiger Schritt um mehr katalytisch aktive Zentren zu erzeugen. Während der Benzoladsorption findet ein Ein-Elektronen-Transfer zwischen dem Benzol-Molekül und dem Kupfer-Zentrum statt. Die Kupfer(II)-Fraktion wird dabei reduziert und eine neue ESR-aktive Spezies im g-Bereich der organischen Radikale wird gebildet. Bereits im Unterkapitel 5.1.2 wurde gezeigt, dass zwei unterschiedliche Zeolith-Positionen von Kupfer-Ionen besetzt werden. Die Umgebung der Kupfer-Zentren im Zeolith spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Benzoloxidation. Nach der schrittweisen Benzoladsorption wurde mittels kontinuierlichen X-Band-ESR-Messungen festgestellt, dass die Kupfer(II)-Fraktion in den γ 6-Plätzen des Zeolithen bevorzugt von Benzol reduziert wurde als die in den α 3-Plätzen.

Die in situ ESR-Messungen der Benzoladsorption zeigten eine leichte Abnahme der Gesamtspinzahl der Cu/HZSM-5- und Cu/NaZSM-5-Proben. Der Grund für das unerwartete Verhalten kann in der Rekombination der gebildeten organischen Radikale oder in ihrer Austragung aus dem Reaktions- und Detektionsraum liegen. Die jüngsten Ergebnisse von Tabler et al. [156] zeigen nach der Auswertung der GC/MS-Spektren Spuren unterschiedlicher Nebenprodukte wie Biphenyl, Biphenylmethan, Dibenzofuran, Naphthalin und ähnliche Verbindungen. Die Konzentration der gebildeten Radikale hängt stark von der chemischen Natur des Katalysators ab. Beim Vergleich zwischen der protonierten und der Natrium-Form des Zeolithen wurde festgestellt, dass die Benzolumwandlung durch die Kombination aus Cu(II)- und Brønsted-Zentren bevorzugt wird. Dies resultiert in der Anfangskonzentration der Spins, die bei der protonierten Probe um einen Faktor 3.5 höher ist. Auch die gepulsten Q-Band-ESE-ESR-Spektren zeigen unterschiedliche Echo-Intensitäten des organischen Radikals in den beiden Proben. Aus diesen Erkenntnissen folgt, dass die Brønsted-Zentren das Cracken der Benzolmoleküle zusätzlich katalysieren. Der Beweis dafür wurde bereits von Ene et al. [155] erbracht, die die Bildung von Benzolradikal-Kationen auf Kupfer-freien sauren ZSM-5-Zeolithen beobachteten. Während der Adsorption wird auch die Sättigungsgrenze der Benzolbeladung in der Cu/HZSM-5-Probe viel später erreicht. Somit werden mehr Benzolmoleküle an den katalytisch aktiven Zentren der protonierten Probe umgesetzt. Es wurden auch Nachteile in beiden Systemen beobachtet. So wurden die Sättigungsgrenzen der beiden Proben bereits erreicht, obwohl nur 0.058 Spin/Cu in der protonierten und 0.075 Spin/Cu der Kupfer(II)-Fraktion in der Natrium-Form reduziert wurden. Der Anteil der aktiven Zentren für die Benzolumwandlung liegt somit höchstens bei 15% (Na-Form) und 7% (H-Form). Alle weiteren potentiellen katalytisch aktiven Zentren sind aufgrund der Zeolith-Topologie von Benzol-Molekülen nicht erreichbar.

Die gepulste Q-Band-ESR-Spektroskopie wurde zusätzlich eingesetzt, um die Katalysator-Proben Cu/HZSM-5_{vac.} und Cu/HZSM-5_{ox.} vor und nach der Benzoladsorption mit speziellen Methoden wie die Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen und die Elektronen-Kern-Doppelresonanz zu untersuchen. Die longitudinale Relaxation der unbeladenen im Vakuum aktivierten Katalysator-Probe kann als Raman-Typ Relaxationsprozess beschrieben werden. Nach der Benzoladsorption an Cu/HZSM-5_{vac.} wurden die Relaxationsraten nur im höheren Temperaturbereich zwischen 12 und 20 K beeinflusst. Dieses Verhalten war auch zu erwarten, da die gebildete Radikalmenge bereits im ESE-ESR-Spektrum durch

das intensitätsschwache Signal bei $g = 2.0032$ als sehr niedrig angenommen wurde. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten der Cu/HZSM-5_{ox.}-Probe zeigt dagegen keine typische Relation. Bei der ersten Messung liegt die Relaxationsrate der oxidierten unbeladenen Probe um einen Faktor 4 höher als nach der Benzoladsorption. Der Verlauf der Punkte nimmt bereits bei tiefen Temperaturen ab 5 K ab und verläuft durch die zwei Minima bei 6 und 12 K. Die ähnliche Temperaturabhängigkeit wurde bereits an einigen antiferromagnetisch gekoppelten Systemen [157] beobachtet. Der Grund für das fluktuierende Verhalten der Relaxationszeit mit der Temperatur ist das Verschwinden der antiferromagnetischen Kopplung bei den Temperaturpunkten am Minimum. Die antiferromagnetische Komplexe $[\text{Cu}_2(\mu-\text{O})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\mu-\eta^2 : \eta^2-\text{O}_2)^{2+}]$ wurden bereits von Ene et al. [153] nachgewiesen. Ihre Wirkung auf das magnetische Verhalten der oxidierten Probe wurde ebenfalls bei der Auswertung der SQUID-Messungen beobachtet.

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins des Kupfer(II)-Kations und der gebildeten Radikalen mit den Ringprotonen des Benzols wurde anhand der ENDOR-Messungen untersucht. Das ENDOR-Spektrum bei 12508 G ($g = 2.0032$) zeigt eine Kopplung der Ringprotonen mit dem Elektronenspin des Radikals. Zwei Linien, zentriert um die Kernzeeman-Frequenz der Protonen, sind mit ca. 12.2 MHz voneinander getrennt. Die Protonenkopplung stimmt mit der Kopplung aus der c.w.-X-Band-ESR mit $A = 4.45$ G ganz gut überein. Zusätzlich ist eine weitere Kopplung mit ca. 8 MHz zu beobachten. Dies lässt sich als mindestens eine weitere Radikalspezies interpretieren. Es konnte auch nicht ausgeschlossen werden, dass in den adsorbierten Benzolradikal-Kationen nicht alle sechs Protonen magnetisch äquivalent sind und das Benzolmolekül nicht in der Mitte des π -Systems sondern seitlich an Kupfer-Zentren koordiniert wird. Das orientierungsselektive ENDOR-Spektrum im g_{\perp} -Bereich des Kupfer-Spektrums zeigt im ganzen Frequenzbereich mehrere Kernübergänge. Die tieffrequenten Übergänge wurden als Kupfer-Kernübergänge identifiziert, da das gyromagnetische Verhältnis der Kupfer-Kerne um Vergleich zu den Protonen um einen Faktor 3.8 kleiner ist. Aus diesem Grund liegen die Kupfer- und Protonenübergänge im Q-Band getrennt voneinander. Die Protonenübergänge im hochfrequenten Teil des ENDOR-Spektrums bestehen aus mehreren Linien, die zu den insgesamt drei unterschiedlichen Protonengruppen zugeordnet konnten. Um die Zugehörigkeit der Signale zu bestätigen wurde ein weiteres Spektrum im g_{\parallel} -Bereich des Kupfer-Echos bei 10780 G aufgezeichnet. Bei der Auswertung wurde festgestellt, dass die bereits detektierten Kopplungen von 9 und 10 MHz wieder vorhanden sind, allerdings sind sie um

eine niedrigere Frequenz von 45.9 MHz (freie Protonenfrequenz bei 10780 G) zentriert. Zusätzlich wurden zwei neue Protonensignale getrennt durch 14 MHz, detektiert. Aus den Orientierungsabhängigkeit der Davies-ENDOR-Spektren resultiert ein rhombischer Hyperfeinkopplungstensor der Ringprotonen mit dem Elektronenspin des Cu(II)-Kations. Zur Bestimmung der Cu-H-Abstände wurde als Näherung der axiale Hyperfeinkopplungstensor mit der parallelen Komponente der Protonen mit $A_{\parallel} = 14$ MHz und der zwei senkrechten Komponente mit $A_{\perp,1} = 9$ MHz und $A_{\perp,2} = 10$ MHz angenommen. Es kann aber nicht ausgeschlossen sein, dass weitere Protonenübergänge aufgrund der Linienverbreiterung der ENDOR-Spektren überlagert und somit nicht identifizierbar sind. Durch die Punkt-Dipol-Näherung wurden die Abstände zwischen dem Elektronenspin des Kupfer(II)-Kations und den zwei unterschiedlichen Protonen-Gruppen $r_1 = 3.6$ Å und $r_2 = 3.9$ Å bestimmt. Solche langen Abstände deuten auf die Wechselwirkung der β -H-Atome im koordinierten Benzolring mit dem Elektronenspin des Kupfer(II)-Kations hin. Die quantenmechanischen Berechnungen der Benzol-Kupfer-Adsorptionskomplexe in Cu/Y-Zeolithen [158] zeigten eine η^2 -Benzol-Koordination an Kupfer(I)-Zentren mit einem Cu-C-Abstand zwischen 2.697 Å und 2.794 Å. Nach der Interpretation der gepulsten ENDOR-Spektren kann die ähnliche Benzol-Koordination in Cu/ZSM-5-Zeolithen bestätigt werden.

5.1.4 Spin-Trapping von Intermediaten

Eine wesentlich leichtere Methode die unterschiedlichen radikalischen Spezies nach der Benzoladsorption an Kupfer-modifizierten Zeolithen zu charakterisieren bietet die sogenannte Spin-Trap-Technik. Der Nachteil der gebildeten intermediären Radikale während der Benzoladsorption ist ihre begrenzte Lebensdauer, die die spektroskopische Untersuchungen mittels ESR-Spektroskopie erschwert oder gar unmöglich macht. Die direkte Detektion und die Identifikation solcher Radikale mit der Elektronenspinresonanz ist nur dann möglich, wenn sie in einer hohen Konzentration entstehen oder infolge der energetischen Strahlung *in situ* im ESR-Resonator gebildet werden. Eine Möglichkeit, solche Verbindungen indirekt zu messen und zu charakterisieren bietet die Spin-Trap-Methode [159]. Als Radikalfängersubstanzen werden vor allem die diamagnetischen Nitroverbindungen und Nitrone eingesetzt. Durch die Reaktion der eingesetzten Spin-Trap-Molekülen mit den entstandenen Radikalen werden persistente paramagnetische Produkte - die Spinaddukte - gebildet, die aufgrund ihrer Struktur eine ausreichende Lebensdauer aufweisen und mit der ESR-Spektroskopie nachgewiesen und identifiziert werden können. In der Abbildung 5.20 ist das Reaktionsschema der Spin-Trap-Methode mit Hilfe von DMPO* dargestellt. Das gebildete Spinaddukt liefert die charakteristische Information

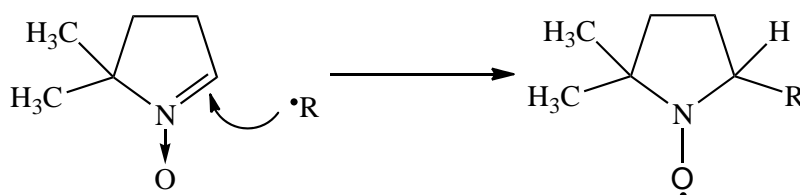


Abbildung 5.20: Reaktionsschema der Spin-Trap-Methode mit DMPO und einem freien Radikal $\cdot R$.

über die Struktur von eingefangenen Radikalen durch die Auswertung von charakteristischen Hyperfeinkopplungskonstanten a_N und a_H . Die Geometrie des β -H-Atoms und auch seine Kopplung zum Elektronenspin im DMPO-Molekül hängen stark von dem Rest R ab. Zusätzlich zur strukturellen Informationen des eingefangenen Radikals ist die Intensität des ESR-Spektrums der Spinkonzentration proportional. Somit kann außerdem die Menge an gebildeten Radikalen bestimmt werden.

Experimenteller Teil

Die Benzoladsorption an Cu/ZSM-5-Zeolithen mit anschließender Identifizierung der intermediären Radikale wurden in Cyclohexan durchgeführt. Die eingesetzten Zeolith-Proben sind bereits in der Tabelle 5.2 aufgelistet. Dabei wurden jeweils 200 mg des Katalysators mit 5 ml Cyclohexan in einem 20 ml Zweihalskolben suspendiert. Zuerst erfolgte die Zugabe von 35 μl (2.4×10^{20} Moleküle) Benzol und unmittelbar danach die Zugabe von 70 μl (3.73×10^{20} Moleküle) von flüssigem DMPO. Die berechnete Menge entsprach 11.4 Molekülen Benzol und 17.9 Molekülen DMPO pro Einheitszelle des ZSM-5-Zeolithes. Nach einer Reaktionszeit von einer Minute wurden die flüssigen Phasen von den festen in einer Zentrifuge separiert. Die flüssigen Phasen wurden anschließend für die ESR-Messungen in die X-Band-ESR-Röhrchen umgefüllt und entgast.

Alle Proben wurden bei Zimmertemperatur in einem rechteckigen TEM₁₀₄-Doppelresonator gegen eine Ultramarin-Standardprobe bekannter Spinkonzentration zur gleichzeitigen Bestimmung der Spinzahl der Lösungen gemessen. In der Tabelle 5.4 sind die experimentellen Einstellungen des Spektrometers zusammengefasst. Die experimentellen Spektren wurden

Tabelle 5.4: Einstellungen am X-Band-ESR-Spektrometer.

Parameter	Einstellungen
Mikrowellenfrequenz, [GHz]	9.487
Gain	2×10^4
Modulationsamplitude, [G]	0.2
Scanbereich, [G]	25
Zentrale Feldposition, [G]	3484
Mikrowellenleistung, [mW]	0.1
Zeitkonstante, [ms]	41
Auflösung	2024
Q-Faktor	3200-4000

mit Hilfe der frei erhältlichen Software *WinSim* (Quelle: <http://epr.niehs.nih.gov/>) simuliert. Die Bestimmung der absoluten Spinkonzentration erfolgte durch das Doppelintegrieren der ESR-Spektren von eingesetzten Systemen mit anschließender Kalibrierung gegen eine Ultramarin-Probe bekannter Spinkonzentration.

Charakterisierung

Zum Beginn wurde eine Reihe von Testmessungen durchgeführt. In der ersten Testmessung wurde die katalytische Aktivität der eingesetzten Zeolith-Probe in Anwesenheit von Cyclohexan getestet, dabei wurde nur DMPO in das Katalysator/Cyclohexan-Gemisch zugegeben. Die Messung der Probe ergab keine ESR-Resonanzen, sodass die Bildung von DMPO-Cyclohexyladdukten ausgeschlossen werden konnte. In der zweiten Testreaktion wurden die Kupfer-freien Zeolith-Proben als Katalysator eingesetzt. Damit konnte man überprüfen, ob ausschließlich Brønsted-Zentren für die Radikalbildung nach der Benzoladsorption verantwortlich sind. Die Messungen aus der zweiten Testreaktion waren ebenfalls negativ. Daraus konnte man ausschließen, dass die Brønsted-Zentren unter den vorher genannten Bedingungen in Abwesenheit von Kupfer-Ionen die Protonenabspaltung am Benzol katalysieren.

In der Abbildung 5.21 sind zwei experimentelle ESR-Spektren der Reaktionsmischung nach der erfolgten Benzoladsorption dargestellt. Im oberen Spektrum (rot markiert) wurde die Suspension ohne DMPO-Zugabe und im unteren (blau markiert) mit DMPO gemessen. Beide Spektren zeigen ein typisches axial symmetrisches ESR-Linienmuster von Cu^{2+} -Kationen im Zeolith-Gerüst. Im Gegensatz zum experimentellen Spektrum der Benzoladsorption aus der Gasphase (Abbildung 5.10) konnte in der Abwesenheit von DMPO kein zusätzliches Radikalsignal detektiert werden. Dieser Befund zeigt die Notwendigkeit der eingesetzten Spin-Trap-Methode. Im rechten Teil des Spektrums dagegen kann die Radikalbildung eindeutig beobachtet werden. In einem g-Wert-Bereich nahe dem des freien Elektrons ist die typische Aufspaltung eines DMPO-Spinaddukts erkennbar. Für die Charakterisierung der ESR-Spektren wurde der feste Katalysator entfernt und die flüssige Phase der Proben gemessen. Die Trennung der Phasen führt zu schmälere Linien im Spektrum und dadurch zur besseren Auflösung der Resonanzen von organischen Radikalen. Außerdem bewirkt die Abwesenheit der starken Kupfer-Signale eine flache Hintergrundlinie, was die Simulation erheblich erleichterte.

Abbildung 5.22 zeigt ein experimentelles (blau) und ein simuliertes (rot) ESR-Spektrum des Spinaddukts, detektiert in der flüssigen Phase nach der Benzoladsorption über den im Sauerstoff aktivierten Cu/HZSM-5-Katalysator (Tabelle 5.5, System 1). Direkt nach der Benzolzugabe änderte sich die Farbe der Katalysatoroberfläche von anfangs leicht blauer in braune Farbe. Solche Farbänderung wurde bei Umgebungstemperatur ausschließlich an ZSM-5-Systemen beobachtet. Das experimentelle Spektrum zeigt eine dominante Aufspal-

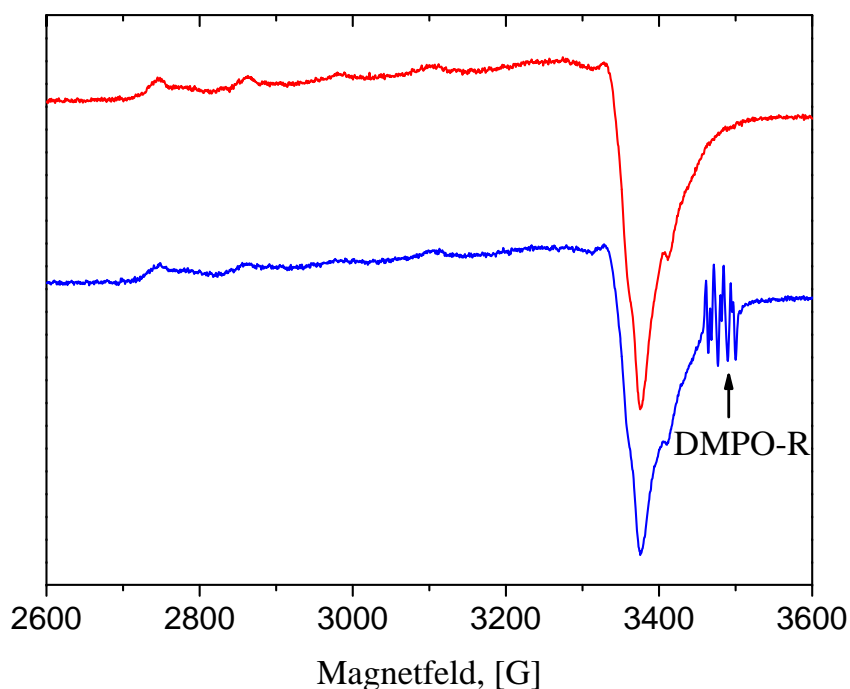


Abbildung 5.21: ESR-Spektren der Cu/HZSM-5/Cyclohexan-Mischung nach der Benzoladsorption (rote Kurve: ohne Zugabe von DMPO, blaue Kurve: mit Zugabe von DMPO).

tung, die zu einem einzigen DMPO-Addukt gehört. Durch die Simulation des Spektrums und den Vergleich mit den in Literatur bereits publizierten Werten wurde das organische Radikal als Spinaddukt des Phenylperoxiradikals (PhOO^\bullet , Ph = Phenyl) identifiziert. Die Berechnung des Spektrums erfolgte mit folgenden isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten: $a_N = 13.7$ G und $a_{H\beta} = 10.3$ G (die angegebenen Literaturparameter für das DMPO-OOPh-Addukt: $a_N = 13.7$ G und $a_{H\beta} = 10.3$ G [160]). Das gleiche Aufspaltungsmuster konnte für die Natrium-Form des Katalysator (Tabelle 5.5, System 2) erhalten werden, allerdings mit einer drei Größenordnungen geringeren Spinkonzentration. Das experimentelle ESR-Spektrum (blau) in der Abbildung 5.23 zeigt die Bildung der intermediären Radikalspezies unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in der Abbildung 5.22, allerdings über den im Vakuum aktivierten Cu/HZSM-5-Katalysator (Tabelle 5.5, System 3). Im Gegensatz zum System 1 und 2 wurden die Resonanzen mehrerer Radikaladdukte nachgewiesen. Folgende Spezies konnten durch die Simulation (Abbildung 5.23, rot) mit Hilfe der in der Literatur publizierten Hyperfeinkopplungskonstanten identifiziert werden: a: DMPO-OOPh mit $a_N = 13.6$ G $a_{H\beta} = 10.6$ G , b: DMPO-OPh mit $a_N =$

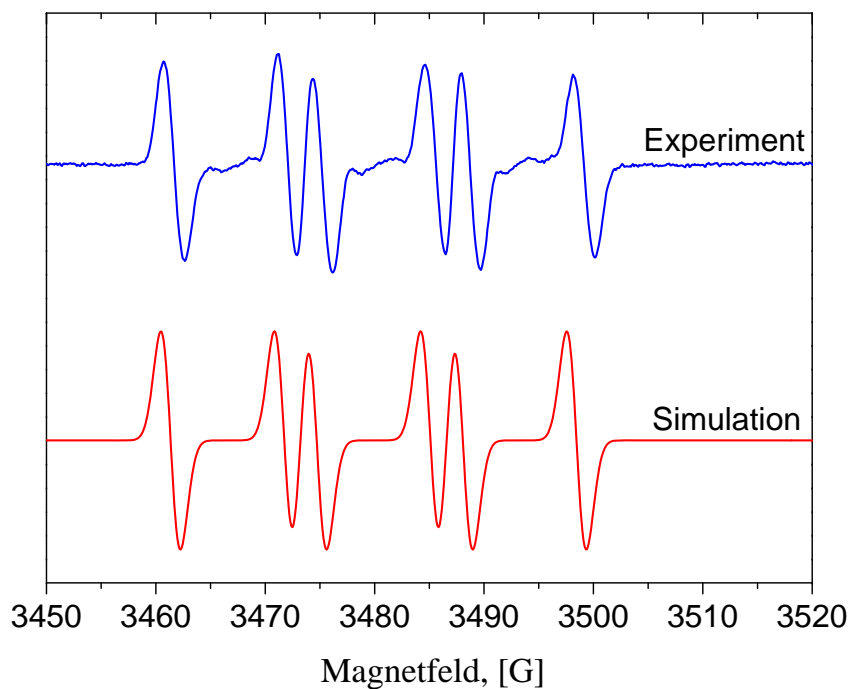


Abbildung 5.22: ESR-Spektrum von DMPO-OOPh gebildet über dem im Sauerstoff aktivierten Cu/HZSM-5 (System 1).

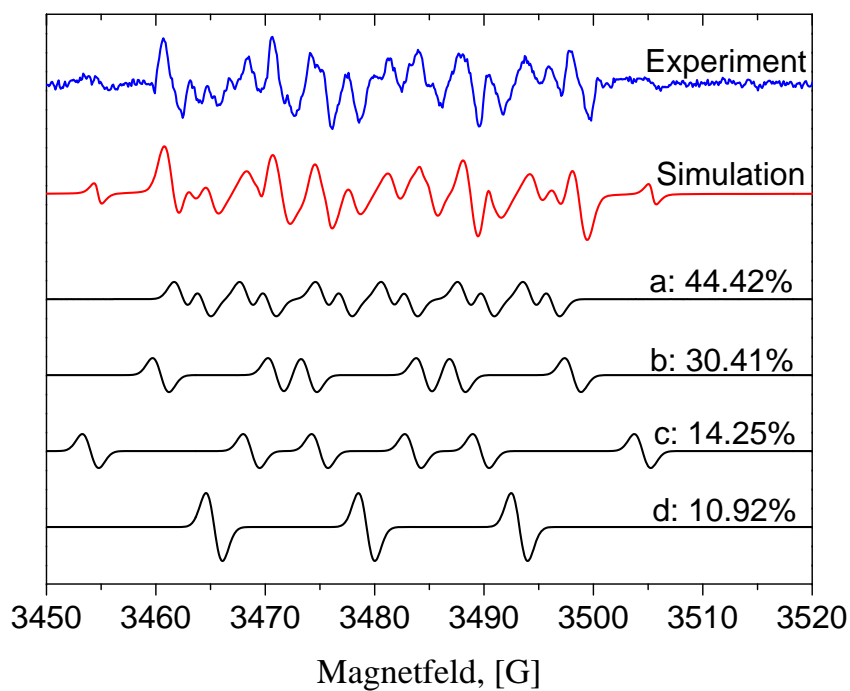


Abbildung 5.23: ESR-Spektrum von DMPO-Addukten gebildet über den im Vakuum aktivierten Cu/HZSM-5. a: DMPO-OPh, b: DMPO-OOPh, c: DMPO-Ph und d: Zerfallsprodukt von DMPO (System 3).

13.2 G, $a_{H\beta} = 6.0$ G, $a_{H\gamma} = 1.9$ G (Literaturparameter: $a_N = 13.4$ G $a_{H\beta} = 8.3$ G, $a_{H\gamma} = 1.5$ G [160]), c: DMPO-Ph mit $a_N = 14.8$ G $a_{H\beta} = 21.1$ G (Literaturparameter: $a_N = 15.7$ G $a_{H\beta} = 22.6$ G [161]) und d: ein Zerfallsprodukt von DMPO ($a_N = 14.0$ G). Einzelne simulierte Spezies mit zugehöriger prozentualer Verteilung sind jeweils unten (schwarz markiert) dargestellt. Mit einer relativen ESR-Intensität von 44.4% und 30.4% sind PhO^\bullet und PhOO^\bullet (wie im System 1 und 2) die dominierenden Radikale im System 3. Die Bildung von DMPO-OPh zeichnet sich durch das Auftreten von zusätzlicher charakteristischer Aufspaltung des γ -Protons am DMPO aus. Die detektierbare Kopplung von γ -Wasserstoff erscheint in ESR-Spektren von DMPO-Addukten relativ selten und wird z.B. im Falle von DMPO-Ph nicht beobachtet. Außerdem ist PhO^\bullet strukturell ähnlicher zum Phenol (Ph-OH) als andere intermediär gebildete Radikale. Neben den Radikalen, die durch Oxidation von Benzol an der Katalysatoroberfläche entstehen, wurden neue Benzol-freie Radikalspezies (Abbildung 5.23 d) detektiert. Hierbei handelt es sich um ein Zerfallsprodukt von DMPO.

Auswirkungen des molekularen Sauerstoffs

Aus den bereits durchgeführten Experimenten ist ersichtlich, dass die Anwesenheit vom Sauerstoff als Oxidationsmittel eine Schlüsselrolle bei der Bildung von bestimmten Radikalen während der Benzoladsorption an der Zeolithoberfläche übernimmt. Im weiteren Experiment wurde die Einwirkung von zusätzlichem molekularem Sauerstoff auf die Benzoloxidation untersucht. In diesem Fall musste die Katalysator/Cyclohexan-Suspension zusätzlich mit blubberndem Sauerstoff mit einer Flussrate von 10 ml/min gesättigt werden. Die Abbildung 5.24 zeigt ein experimentelles Spektrum (blau) gemessen nach der Benzoladsorption am Cu/HZM-5-Katalysator, aktiviert im Sauerstoffatmosphäre, unter der zusätzlichen Sättigung mit molekularem Sauerstoff (Tabelle 5.5, System 5). Wie in der Abbildung 5.23 beobachteten wir ein typisches Aufspaltungsmuster von dem dominanten DMPO-OOPh mit einer relativen ESR-Intensität von 53.2% und der typischen Hyperfeinkopplungskonstanten, $a_N = 13.6$ G $a_{H\beta} = 10.6$ G. Außerdem beobachteten wir im experimentellen Spektrum Signale von zusätzlichen Spin-Trap-Addukten mit einer viel niedrigeren relativen ESR-Intensität. Mit Hilfe der Simulation und den bekannten Werten für die Hyperfeinkopplungskonstanten wurden die restlichen Spezies mitberücksichtigt. Folgende DMPO-Spinaddukte konnten für das System 4 (Tabelle 5.5) identifiziert

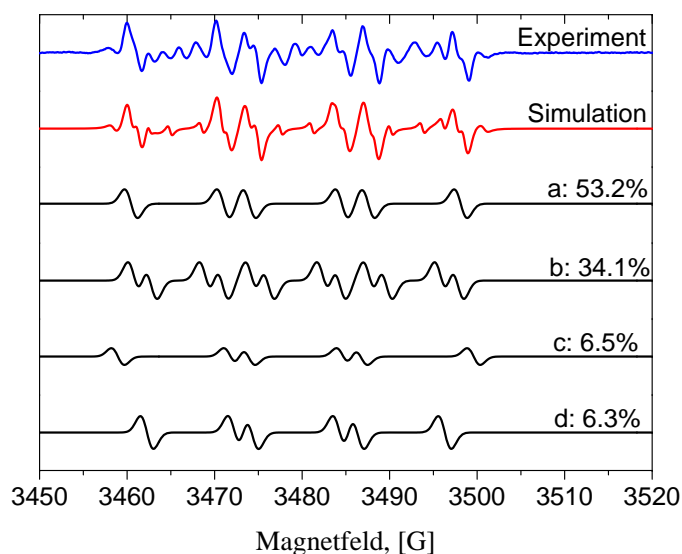


Abbildung 5.24: ESR-Spektrum von DMPO-Addukten gebildet über den im Sauerstoff aktivierten Cu/HZSM-5 mit zusätzlicher Sauerstoffanreicherung. a: DMPO-OPh, b: DMPO-OOPh, c: DMPO-Ph und d: Kohlenstoff-zentriertes DMPO-Spinaddukt (System 5).

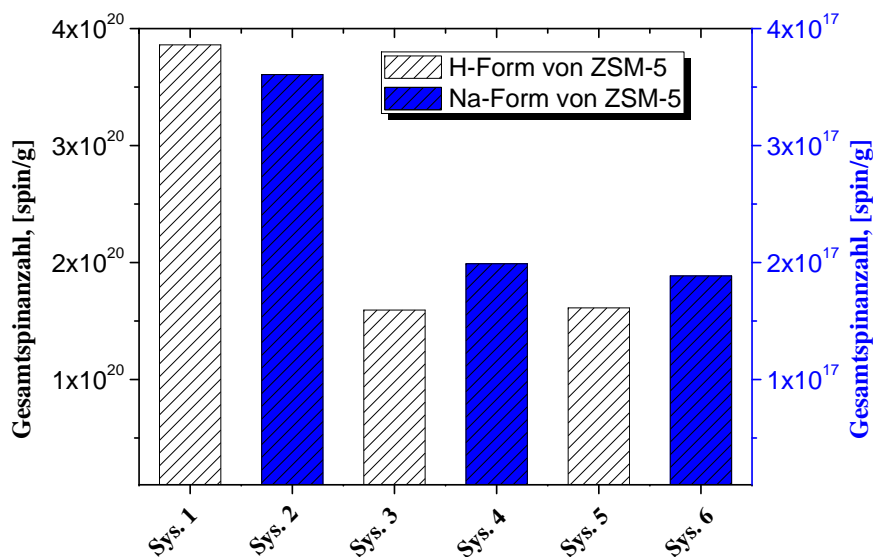


Abbildung 5.25: Gesamtspinzahl von DMPO-Spinaddukten berechnet für alle gemessenen Systeme. Die y-Skala der blauen Säulen ist rechts dargestellt.

Tabelle 5.5: Reaktionssysteme und die ESR-Parameter der DMPO-Spinaddukte

Sys.	Kat.	Cu-Gehalt	Cu/u.c.	Aktivierung	Spinzahl, [g]	Spinaddukt	ESR-Parameter der Spinaddukte			
							a_N , [G]	$a_{H\beta}$, [G]	$a_{H\gamma}$, [G]	Int.
1	Cu/HZSM-5	1.1 Gew. %	1.0	O ₂	3.9×10^{20}	DMPO-OOPh	13.6	10.3		~100%
2	Cu/NaZSM-5	0.7 Gew. %	0.62	O ₂	3.6×10^{17}	DMPO-OOPh	13.7	10.3		~100%
3	Cu/HZSM-5	1.1 Gew. %	1.0	Vakuum	1.6×10^{20}	DMPO-OOPh	13.6	10.6		33.4%
						DMPO-OPh	13.2	6.0	1.9	44%
						DMPO-Ph	14.8	21.1		14.3%
						DMPO _{deg.}	14.2			8.3%
4	Cu/NaZSM-5	0.7 Gew. %	0.62	Vakuum	2.0×10^{17}	DMPO-OOPh	13.6	10.6		32.3%
						DMPO-OPh	13.2	7.0	1.8	49.9%
						DMPO-Ph	14.6	21.1		12.2%
						DMPO _{deg.}	14.2			5.6%
5	Cu/HZSM-5	1.1 Gew. %	1.0	O ₂ *	1.6×10^{20}	DMPO-OOPh	13.7	7.2		53.2%
						DMPO-OPh	13.0	10.0	3.0	34.1%
						DMPO-Ph	14.8	20.8		7.3%
						DMPO-C _x **	12.4	11.3		5.1%
6	Cu/NaZSM-5	0.7 Gew. %	0.62	O ₂ *	1.9×10^{17}	DMPO-OOPh	13.6	7.5		51.2%
						DMPO-OPh	13.3	11.0	1.6	36.4%
						DMPO-Ph	14.8	20.8		7.3%
						DMPO-C _x **	12.4	11.3		5.1%

* Die Reaktionsmischung wurde zusätzlich mit blubberndem Sauerstoff angereicht

** Undefiniertes Kohlenstoff-zentriertes DMPO-Spinaddukt

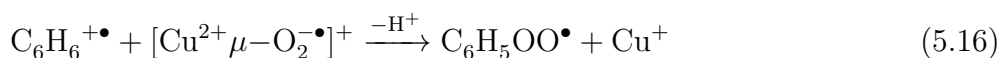
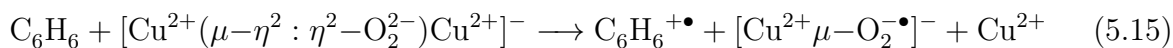
werden: DMPO-OPh mit $a_N = 13.0$ G $a_{H\beta} = 10.0$ G und $a_{H\gamma} = 3.0$ G, ein Kohlenstoff-zentriertes DMPO-Addukt (DMPO-C_x) mit $a_N = 12.4$ G, $a_{H\beta} = 11.3$ G, und DMPO-Ph mit $a_N = 14.8$ G, $a_{H\beta} = 20.8$ G [161, 162].

Mit Hilfe der Spin-Trap-Messungen ist es möglich nicht nur die gebildeten Radikale zu charakterisieren sondern auch ihre Konzentration zu bestimmen. Unter der Annahme, dass genau ein Radikal ein DMPO-Spinaddukt bilden kann, ist die Bestimmung der Spinanzahl plausibel. Durch die Messung gegen eine geeichte Standardprobe wurde die Bestimmung der Spinanzahl der gebildeten Spinaddukte durchgeführt. Die Abbildung 5.25 zeigt die berechneten Spinkonzentrationen von DMPO-Spinaddukten in allen ausgewerteten Systemen. Alle experimentell bestimmten Spinkonzentrationen für Katalysator-Systeme 1-6 sind zusätzlich in der Tabelle 5.5 zusammengefasst. Der Vergleich zwischen der Gesamtspinanzahl mit der Anzahl an zugefügten Benzol-Molekülen zeigt für das System 1 eine außergewöhnlich hohe Benzol-Umsetzung von fast 30%. Die Aktivierung des Katalysators im Vakuum senkt den Benzolumsatz um einen Faktor zwei im Vergleich zur Aktivierung im Sauerstoff. Der Unterschied zwischen zwei unterschiedlich aktivierten Katalysatoren besteht in der Anzahl an katalytisch aktiven Kupfer(II)-Spezies. Durch die Aktivierung im Vakuum wird eine deutlich höhere Fraktion an Cu(II) zu Cu(I) reduziert. Somit stehen weniger katalytisch aktive Zentren für die Benzoloxidation zur Verfügung. Das monovalente Kupfer-Kation kann keine direkte Oxidation von Benzol bewirken. Allerdings ist es in der Lage Sauerstoff zu Superoxid-Anion (O_2^-) zu reduzieren. Die Bildung von Superoxid-Anion führt dementsprechend zu einem breiteren Spektrum von intermediären Radikalen. Zudem wird dabei Cu(I) wieder zu Cu(II) oxidiert.

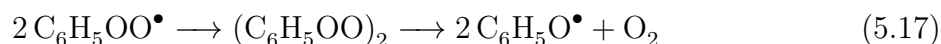
Diskussion

Durch die eingesetzte Spin-Trap-Methode haben wir die Bildung von zahlreichen unterschiedlichen intermediären Radikal-Spezies untersucht. Eine entscheidende Rolle für die Bildung von bestimmten Radikalen spielt die Natur des eingesetzten Katalysators. In den Reaktionssystemen 1, 2, 5 und 6 haben wir die Sauerstoff-aktivierten Katalysatoren eingesetzt. Das Hauptprodukt der Benzoloxidation in der flüssigen Phase war das DMPO-OOPh Spinaddukt. Die Ursache für die Bildung des Peroxiradikals liegt in der Natur der Kupfer-Zentren auf der Zeolithoberfläche. Wie bereits aus dem Unterkapitel 5.1.2 bekannt, führt die Aktivierung des Katalysators im Sauerstoffmilieu zur Mono- aber auch zu Disauerstoff-Kupfer-Komplexen. Aus diesem Grund haben wir folgenden Mechanismus

für die Bildung von PhOO•-Radikal vorgeschlagen:



Im ersten Reaktionsschritt wechselwirkt Benzol mit dem katalytisch aktiven Metall-Sauerstoff-Komplex unter Elektronentransfer zum Benzolradikal-Kation. Im zweiten Schritt findet eine Sauerstoffübertragung statt, die zur Bildung des PhOO•-Radikals und Cu⁺ führt. Als geladenes Teilchen ist das Benzolkation-Radikal in der Cyclohexan-Lösung energetisch nicht besonders stabil. Im geladenen Zustand ist die C₆H₅⁺•-Spezies in der Cyclohexan-Lösung energetisch nicht begünstigt. Obwohl es zur Konversion des π- in das σ-Radikal führt, ist es vorstellbar, dass C₆H₆⁺• in der Zeolith-Umgebung deprotoniert vorliegt und als Ph• getrappt werden kann. Zudem findet die Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) in Abwesenheit von zusätzlichen Reduktionsmitteln statt. Während die Reaktionsgleichungen 5.11 und 5.12 die Bildung von PhOO- und Ph-Radikalen erklären, ist der wahrscheinlichste Reaktionspfad [163] für die Bildung von PhO• die Dimerisierung von zwei PhOO-Radikalen mit folgender Abspaltung von O₂ und PhO-Radikal:



Die Anreicherung der Reaktionssysteme 5 und 6 mit molekularem Sauerstoff führt überraschenderweise zur ähnlichen Verteilung der intermediär gebildeten radikalen und vergleichbar ähnlichen Spinkonzentrationen zwischen den Vakuum- und O₂-aktivierten Systemen. Die Unterschiede bestehen in der Natur des vierten Radikals in der Tabelle 5.5 Für das im Vakuum aktivierte System handelt es sich um ein Zerfallsprodukt von DMPO und im Sauerstoff-angereicherten System ist es ein undefiniertes, Kohlenstoff-zentriertes Spinaddukt. Des Weiteren ist ein leichter Überschuss an DMPO-OOPh auf Kosten von DMPO-Ph zu beobachten. Dies lässt sich interpretieren, dass die Bildung von PhOO• nicht nur nach dem in der Reaktionsgleichung 5.13 vorgeschlagenen Mechanismus stattfindet, sondern auch durch eine direkte Addition von überschüssigem Sauerstoff an das Ph-Radikal.

Die Spinanzahlanalyse zeigt eine hohe katalytische Aktivität der protonierten Zeolithe in der Konversion von Benzolmolekülen zu intermediären Radikalen (Systeme 1,3 und 5; Tabelle), im Gegensatz zur Natrium-Form mit bis zur drei Größenordnungen kleineren

Konversion (Systeme 2,4 und 6). Aus diesen Beobachtungen lässt sich ableiten, dass die Anwesenheit von Brønsted-sauren Zentren eine notwendige Bedingung für die Radikalbildung ist. Ein Vergleich zwischen den drei ersten Systemen zeigt, dass die Ausbeute an getrappten Radikalen im System 1 um einen Faktor zwei größer ist als in den Systemen 3 und 5. Aus den Berechnungen folgt, dass ein einziges aktives Kupfer-Zentrum in der Lage ist bis zu drei Benzolmoleküle zu konvertieren. Aus diesem Grund spricht man hier von einer katalytischen als von einer stöchiometrischen Aktivität. Zusammenfassend zeigen Systeme mit den eingesetzten protonierten Katalysatoren das höchste Oxidationspotenzial im Gegensatz zu den Systemen mit den eingesetzten Katalysatoren in der Natrium-Form. Das niedrige Redoxpotential der aktiven Zentren in Na/ZSM-5 hängt mit der niedrigeren Anzahl an Brønsted-Zentren zusammen und wurde bereits von Ramamurthy et al. [154] experimentell nachgewiesen.

Neben den Messungen an ZSM-5-Systemen haben wir die katalytische Aktivität von Kupfer-impregniertem Y-Zeolith unter gleichen Bedingungen untersucht. Im Gegensatz zum Cu/ZSM-5 wurden keine Spinaddukte während der flüssigen Benzoladsorption an Cu/Y-Katalysatoren detektiert. Um die unterschiedliche katalytische Aktivität beider Systeme zu erklären, ist es wichtig zwischen den strukturellen und chemischen Eigenschaften von ZSM-5- und Y-Zeolithen zu unterscheiden. Aus den früheren Studien ist das unterschiedliche Verhalten der Brønsted-Zentren zwischen Cu/HZSM-5 und katalytisch inaktiven Cu/HY bereits bekannt [158]. Die Struktur des weniger polaren Y-Zeolithen weist eine höhere Symmetrie und eine höhere Kupferbeladung gegenüber Cu/ZSM-5 auf. Die ESR- und FT-IR Untersuchungen demonstrieren die Benzoladsorption bei beiden Zeolith-Strukturen an Kupfer- und an Hydroxyl-Zentren bei Raumtemperatur [153,158]. Außerdem konnte bei beiden Systemen die Bildung des organischen Radikals während der Benzoladsorption unter Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) beobachtet werden. Allerdings aufgrund der höheren Polarität von Cu/ZSM-5 ist die Benzolkoordination schwächer als an den katalytisch aktiven Zentren von Cu/Y. Aus diesem Grund ist das gebildete Radikal für das Spin-Trapping mit DMPO nicht zugänglich.

5.2 Untersuchungen von Pt-Clustern im KL-Zeolith

5.2.1 Präparation

Die Synthese der Platin-Cluster in K/L-Zeolithen und die Wasserstoff/Deuterium-Adsorption wurde von Herrn Christopher Jensen im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. In der Tabelle 5.6 sind die eingesetzten Chemikalien zusammengefasst. Für die

Tabelle 5.6: Verwendete Chemikalien (Teil II).

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
KL-Zeolith	-	Chemie Uetikon
KL-Zeolith	-	Süd-Chemie
KCl	$\geq 99.9 \%$	Carl Roth
[Pt(NH₃)₄]Cl₂	99.99 %	Aldrich
Wasserstoff	$> 97 \%$	Alfa Aeser
Sauerstoff	p.a.	Aldrich
Deuterium	p.a.	Aldrich

gepulsten ESR-Experimente wurde ein eisenhaltiger KL-Zeolith der Firma Chemie Uetikon und ein eisenfreier KL-Zeolith der Firma Südchemie verwendet. Beide Zeolithe werden im Text bei Bedarf durch die Abkürzungen CU und SC ergänzt.

Um eventuell vorhandene Fremdionen zu entfernen wurden 5 g vom jeweiligen KL-Zeolith in 125 ml einer 1 M wässrigen KCl-Lösung bei Umgebungstemperatur über 24 Stunden suspendiert. Im Abschluss wurden die Proben abfiltriert und reichlich mit bidestiliertem Wasser zur Entfernung von Chlorid-Ionen gewaschen. Um Verluste an KL während der Filtration zu vermeiden wurde für alle Filtrationen ein Filterpapier der Firma Macherey-Nagel mit einem mittleren Rückhaltevermögen von 1-2 μm eingesetzt. Der Filterkuchen wurde anschließend im Ofen bei 353 K über die Nacht getrocknet. Diese Austauschprozedur wurde insgesamt dreimal wiederholt.

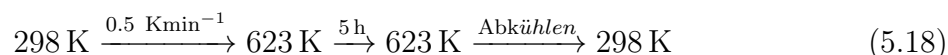
Um möglicherweise aus der Zeolith-Synthese vorhandene organische Templat-Verbindungen zu verbrennen, wurde der KL-Zeolith unter Luft bei einer Heizrate von 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf eine Endtemperatur von 773 K erhitzt, die für etwa 14 Stunden beibehalten wurde.

Ionen austausch mit $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

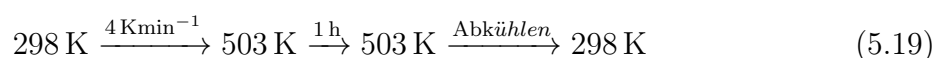
Zur Herstellung einer 6 Gew.% Pt/KL-Probe wurde 1 g Zeolith in 500 ml bidestilliertem Wasser suspendiert. Mit Hilfe eines Tropftrichters wurden bei einer Temperatur von 343 K unter Rühren 109.1 ml einer wässrigen Lösung von $0.0030 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ der Suspension tropfenweise zugeführt. Anschließend stand die Suspension für weitere 72 Stunden unter Rühren. Im Laufe der Reaktion findet der Austausch von Kalium-Kationen im Zeolith gegen die in der Lösung enthaltene $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Komplexe statt. Die theoretisch mögliche Nebenreaktion der Imprägnierung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ wird durch das große Volumen an H_2O verhindert. Der platinionenhaltige Zeolith wurde anschließend filtriert, mehrfach mit bidestilliertem H_2O gewaschen und im Ofen bei 353 K über die Nacht getrocknet.

Calzinierung mit O_2

Der ausgetauschte platinhaltige Zeolith wurde in einen Durchflussreaktor gepackt. Die Calzinierung mit Sauerstoff (Flussrate: $120 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) fand bei einer Heizrate von $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einer Endtemperatur von 623 K statt. Die Endtemperatur wurde für weitere 5 Stunden beibehalten. Nach der Abkühlung der Probe wurde der Reaktor zusätzlich mit Stickstoff (Flussrate: $120 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) gespült, um die Reste von Sauerstoff zu entfernen. Im Schema 5.18 ist der Temperaturverlauf der Calzinierung in Sauerstoff schrittweise dargestellt.

**Reduktion mit H_2**

Für die Reduktion von platinhaltigen Zeolith-Proben wurde ebenfalls der Durchflussreaktor eingesetzt. Der Zeolith wurde im Reaktor bei einer Heizrate von $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ unter dem Wasserstofffluss von $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 503 K erhitzt. Die Endtemperatur von 503 K wurde für 1 Stunde gehalten. Im Schema 5.19 ist der Temperaturverlauf der Reduktion schrittweise dargestellt.



Nach dem Abkühlen wurde die Probe weitere 15 Minuten mit Stickstoff gespült, um die Reste von Wasserstoff zu entfernen.

Der Transfer der Proben in die Suprasil-ESR-Röhrchen (äußerer Durchmesser 2 mm,

Wandstärke 0.5 mm) fand unter der Schutzgasatmosphäre in der Glove-Box statt. Nach dem Umfüllen von ca. 5 mg Zeolith pro ESR-Röhrchen wurden sie abgeschmolzen.

H/D-Isotopenaustausch

Wasserstoffbedeckte Platin-Cluster können bei Raumtemperatur reversibel durch D_2 ausgetauscht werden. Die Austauschreaktion wurde im X-Band-ESR-Röhrchen mit 160 mg Pt/KL unter dem Deuteriumgasdruck von ca. 500 mbar über 3 Tage durchgeführt. Die Austauschgeschwindigkeit konnte erheblich erhöht werden, indem man den Überschuss von Deuterium und Wasserstoff zur Halbzeit durch das Evakuieren entfernte und wiederholt 500 mbar reines Deuterium zufügte. Anschließend wurde die isotopenausgetauschte Probe von Pt_{13}/KL unter der Schutzgasatmosphäre in der Glove-Box in das Q-Band-Röhrchen umgefüllt.

5.2.2 Echo-detektierte Q-Band-ESR

Die gepulsten Echo-detektierten ESR-Experimente wurden mit der Hahn-Echo-Sequenz, $\pi/2 - \tau - \pi$, gemessen. Die Pulslängen und Pulsleistungen wurden so geändert, dass das gewünschte Signal mit optimaler Intensität aufgenommen wurde. Die zeitliche Länge der $\pi/2$ -Pulse betrug zwischen 20 und 80 ns und für die π -Pulse zwischen 40 und 160 ns bei einem Pulsabstand τ von 200 ns. Alle ESE-ESR-Messungen wurden bei einer Mikrowellenfrequenz von 35 GHz und einer Temperatur von 5 K aufgenommen.

In der Abbildung 5.26 sind die Echo-Signale der im Wasserstoffgas reduzierten Proben von $Pt_{13}H_x/KL(CU)$ in Abhängigkeit von den MW-Pulslängen dargestellt. Die Analyse der Echo-Signale zeigt, dass insgesamt vier unterschiedlichen Resonanzen vorhanden sind. Durch die Verdopplung der Pulslängen vom ersten und dem zweiten Puls ist die Zusammengehörigkeit der Signale A ($g = 2.4192$) und B ($g = 2.3621$) im Tieffeld und der Signale C ($g = 2.0629$) und D ($g = 2.0035$) im Hochfeld klar zu sehen. Mit steigender Pulslänge nimmt die Intensität der Signale C und D ab, wobei die Intensitäten von A und B ansteigen. Die Sättigung des Signals D trat schon bei der Pulslänge von $\pi/2 = 60$ ns auf. Die Resonanzen A, B und C konnten auch bei langen Pulsen von $\pi/2 = 80$ ns noch nicht gesättigt werden. Aus der Literatur ist es bereits bekannt, dass die Eisen-Spuren im Zeolith L zu unterschiedlichen Störresonanzen im ESR-Spektrum führen [164]. Allgemein werden Fe-Signale bei $g = 2.0$, $g = 2.2-2.3$ und $g = 4.3$ beobachtet. Aus diesem Grund wurden die Hochfeldechos den Eisen-Signalen zugeordnet. Außerdem wurden Mims- und

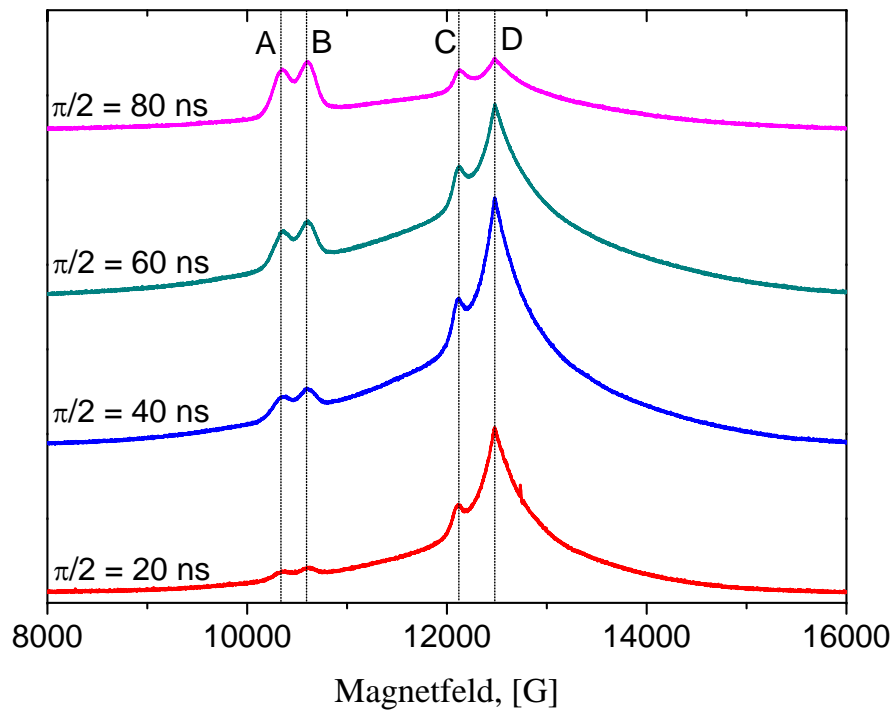


Abbildung 5.26: ESE-ESR-Spektrum von Pt₁₃/KL(CU) aufgenommen mit unterschiedlichen Pulslängen bei 5 K

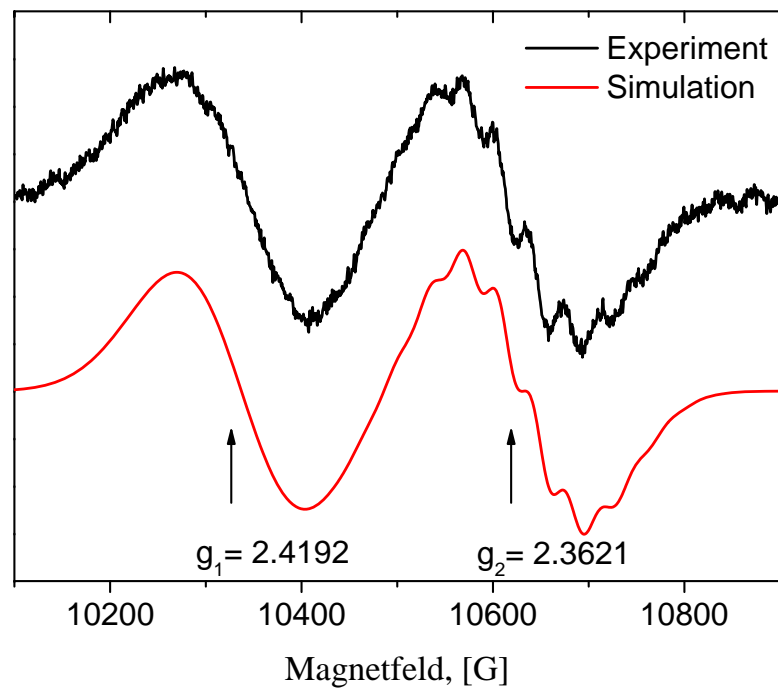


Abbildung 5.27: Das experimentelle und simulierte Tieffeldspektrum (1. Ableitung) von Pt₁₃/KL(CU)

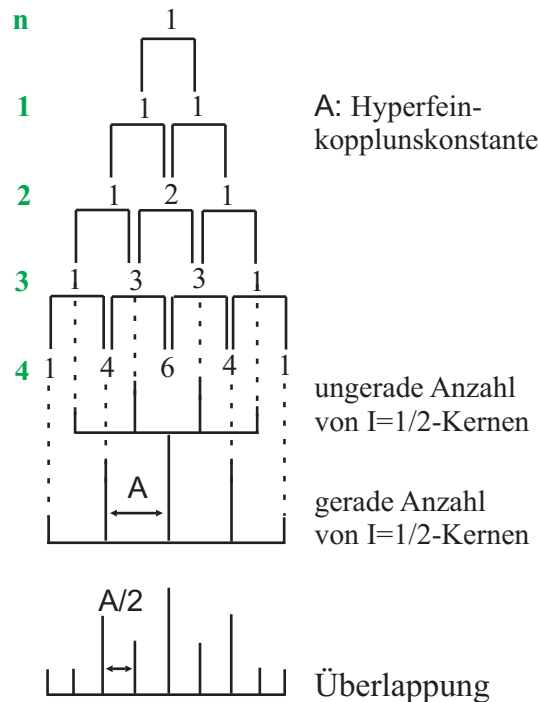


Abbildung 5.28: Schematische Darstellung der Hyperfeinstruktur für n äquivalente Pt-Kerne mit $I = 1/2$ und der Hyperfeinkopplungskonstante A^{Pt} [165].

Davies-ENDOR-Messungen an den Signalen C und D durchgeführt. Es wurden weder Platinkern- noch Protonenübergänge beobachtet. Für die weitere Auswertung sind nur die Signale A und B von Interesse. Bei der genaueren Betrachtung der Tieffeldsignale A und B wurde dieses Teil des Spektrums abgeleitet und mit dem Savitzky-Golay-Filter geglättet. In der ersten Ableitung des Elektronenspinechos (Abbildung 5.27) ist das rechte Signal ein Multiplett, das die gebildeten Pt-Cluster repräsentiert. Der g -Wert ist viel höher als g_e der freien Elektronen, der auf ein ungepaartes Elektron aus der mehr als halb besetzten d -Schale des Übergangsmetallions hindeutet. Bei der Simulation der Pt-Spektren muss aber der Beitrag von allen stabilen Platin-Isotopen berücksichtigt werden. In der Natur kommen insgesamt fünf stabile Platin-Isotope vor. Aufgrund ihrer Häufigkeit sind bei der Berechnung der Spektren nur drei von der Bedeutung: ^{194}Pt ($p = 32.9\%$, $I = 0$), ^{195}Pt ($p = 32.9\%$, $I = 1/2$) und ^{196}Pt ($p = 32.9\%$, $I = 0$). Für alle Cluster muss daher die statistische Verteilung der Isotopen mit der entsprechenden natürlichen Häufigkeit p summiert werden. Dementsprechend kann die Wahrscheinlichkeit für einen Pt_n -Cluster, der m Pt-Kerne mit dem Kernspin von $I = 1/2$ und $(n-m)$ Pt-Kerne mit dem Kernspin I

= 0 enthält, wie folgt angegeben werden [164]:

$$\binom{n}{m} = p_{I=0}^{n-m} p_{I=1/2}^m \quad (5.20)$$

Mit Hilfe der *EasySpin*-Software kann eine beliebige Anzahl von Spektren mit variablen Gewichtungen zu einem Summenspektrum addiert werden. Die Notwendigkeit dieses Schrittes ist in der Abbildung 5.28 schematisch dargestellt. Für die ungerade Anzahl der äquivalenten ^{195}Pt -Kerne mit $I = 1/2$ ist das Aufspaltungsmuster nicht das gleiche wie für die gerade Anzahl gleicher Kerne. Die experimentellen Spektren sind daher eine Überlagerung aus zwei unterschiedlichen Hyperfeinstrukturen der Pt-Cluster mit geradem und ungeradem Anzahl an ^{195}Pt -Kernen mit $I = 1/2$. Für die Simulation der Spektren stellt dies einen wichtigen Aspekt dar, da der Abstand zwischen den Linien im Spektrum nicht mehr durch die Hyperfeinkopplung A sondern durch $1/2 A$ definiert ist. Das simulierte Spektrum (Abbildung 5.27) konnte in guter Übereinstimmung mit dem Experiment unter der Annahme von 12 äquivalenten Pt-Kernen an der Oberfläche eines Ikosaeders oder eines Cuboktaeders (in ESR nicht unterscheidbar) und einem Platin-Atom mit einer niedrigeren Spindichte in der Mitte des Clusters mit folgenden Parametern bestimmt werden: $g_1 = 2.4192$, $g_{2,\perp} = 2.3621$, $g_{2,\parallel} = 2.3734$, $A_{iso}^{Pt} = 68.1$ G und mit einer intrinsischen Linienbreite von 15 G. Der Ursprung des unaufgespaltenen Signals bei $g = 2.4192$ konnte nicht eindeutig geklärt werden. Da es aber die gleiche Pulslängenabhängigkeit im Spektrum aufweist, gehört es zu einer weiteren Pt-Spezies. In der Abbildung 5.29 sind zwei abgeleiteten Spinechosignale von der eisenhaltigen $\text{Pt}_{13}\text{H}_x/\text{KL}(\text{CU})$ -Probe (A) und von der komplett desorbierten eisenhaltigen $\text{Pt}_{13}/\text{KL}(\text{CU})$ -Probe (B) gezeigt. Die desorbierte Probe (Spektrum B) weist ein bereits bekanntes anisotropes Signal von Eisen bei $g = 2.0035$ auf. Im Tieffeld sind keine weiteren Signale von Pt-Spezies sichtbar. Die mit Wasserstoffgas reduzierte Probe (Spektrum A) wurde bereits ausführlich diskutiert. Die Differenz (Spektrum C) aus beiden Spektren A und B zeigt deutlich, dass die Reduktion mit Wasserstoff insgesamt die Bildung von drei Signalen zur Folge hat. Das Differenzspektrum kann mit einem zusätzlichen g-Tensor rhombischer Symmetrie ($g_1 = 2.4192$, $g_2 = 2.2361$ und $g_3 = 2.0629$) berechnet werden. Somit wurde die Anwesenheit einer weiteren Pt-Spezies bestätigt, deren ESR-Signal mit dem hochsymmetrischen Signal der Pt_{13} -Cluster teilweise überlagert ist. Schmauke et al. [164] haben bereits ein ESR-Signal rhombischer Symmetrie von Pt^+ -Ionen im NaY-Zeolith beobachtet.

In der Abbildung 5.30 ist ein ESE-ESR-Spektrum der eisenfreien, Deuterium-ausgetauschten

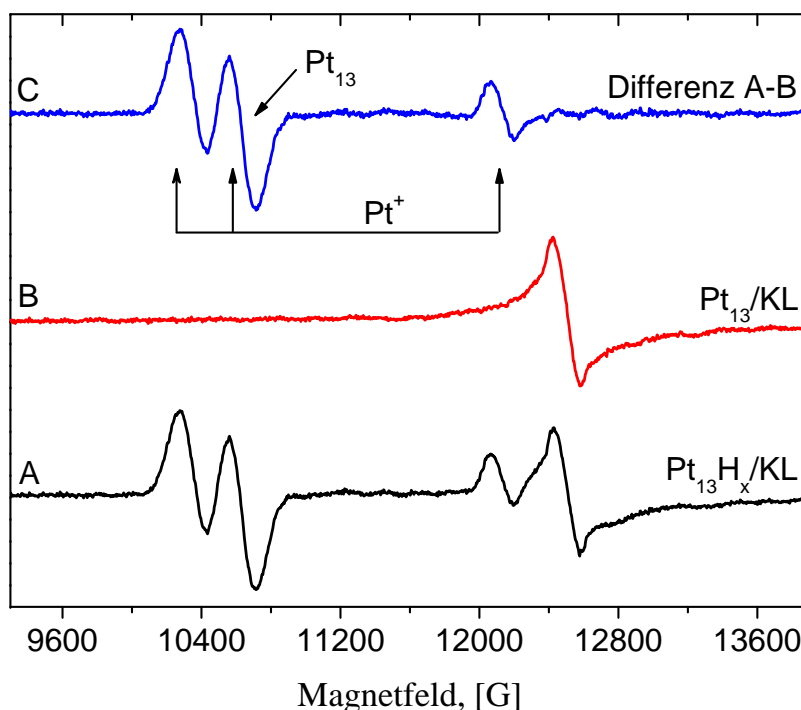


Abbildung 5.29: Abgeleitete ESE-ESR-Spektren der reduzierten ($\text{Pt}_{13}\text{H}_x/\text{KL}$) und desorbierten (Pt_{13}/KL) Probe und ihre Differenz.

$\text{Pt}_{13}/\text{KL}(\text{SC})$ -Probe und der eisenhaltigen Deuterium-ausgetauschten $\text{Pt}_{13}/\text{KL}(\text{CU})$ -Probe aufgenommen bei 6 K dargestellt. Der Hauptunterschied zwischen den beiden experimentellen Spektren ist die Abwesenheit eines Hochfeldsignals ($g = 2.0035$) bei der eisenfreien Probe. Das Tieffeldsignal im Region um $g = 2.36$ zeigt eine typische hochsymmetrische Aufspaltung des Pt_{13} -Clusters, wobei sie bei der eisenfreien Probe besser aufgelöst ist. Zur besseren Betrachtung des Platin-Signals wurde das experimentelle Spektrum der eisenfreien-Probe abgeleitet und mit Hilfe der Savitzky-Golay-Sequenz geglättet. In der Abbildung 5.31 sind das experimentelle und simulierte Spektrum der eisenfreien Probe im Tieffeldbereich gezeigt. Das simulierte Spektrum wurde unter Einhaltung aller möglichen Wahrscheinlichkeiten aus der Gleichung 5.20 für 12 äquivalente Pt-Kerne mit folgenden Parametern bestimmt: $g_{iso} = 2.362$, $A_{iso}^{\text{Pt}} = 66$ G und mit einer intrinsischen Linienbreite von 10 G. Der Deuterium-Austausch an Pt_{13} -Clustern im KL-Zeolith führt zu keiner g -Wert-Verschiebung. Bei der Betrachtung der Linienbreiten wurde ein deutlicher Unterschied beobachtet. Die Reduktion der Proben mit Wasserstoff führt zu einer Linienbreite, die um Faktor 1.5 höher ist als bei den deuterierten Proben. Dies bedeutet, dass die Protonen-Feinstruktur nicht aufgelöst ist, sie beeinflusst aber die Linienbreiten im

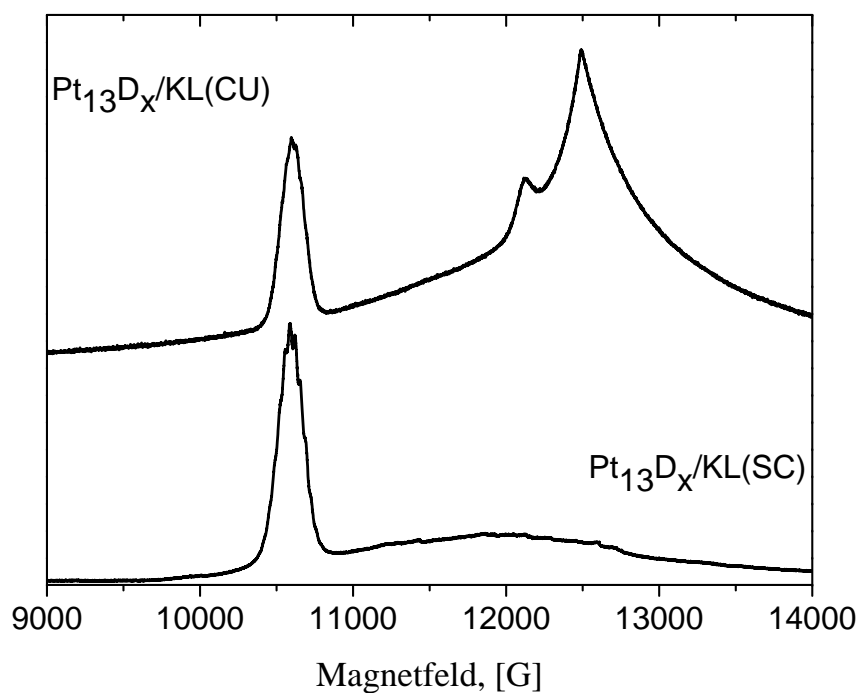


Abbildung 5.30: Experimentelles ESE-ESR Spektrum im Q-Band von eisenhaltiger (CU) und eisenfreier (SC) Pt₁₃D_x/KL-Probe.

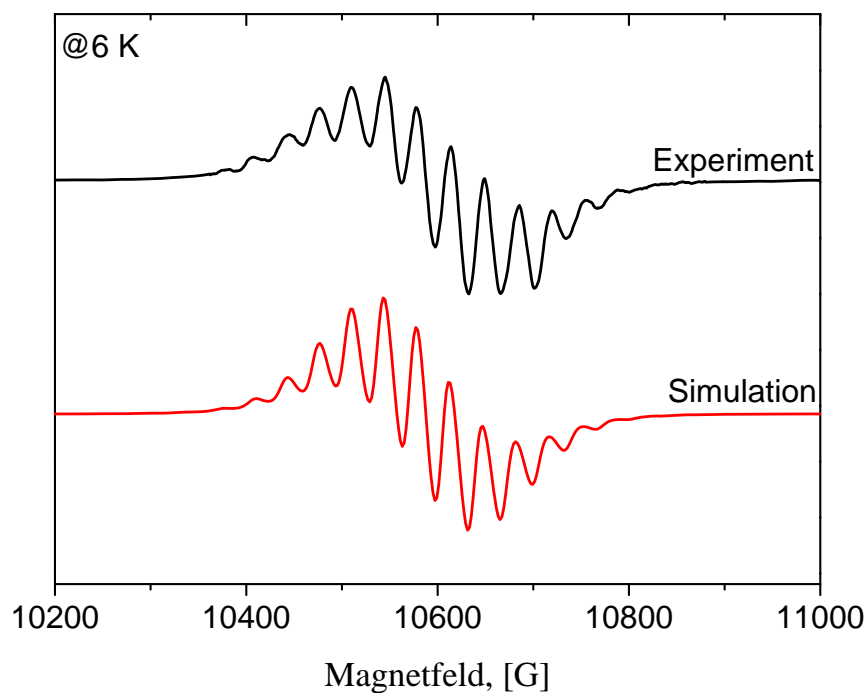


Abbildung 5.31: Erste Ableitung des Platin-Signals der eisenfreien Probe im Tieffeld (aus der Abbildung 5.20)

Spektrum. Die deuterierten Proben zeigen aufgrund der niedrigeren Linienverbreiterung eine aufgelöste isotrope Struktur, die den zwölf äquivalenten Platin-Kernen mit $I = 1/2$, gekoppelt mit einem Elektronenspin von $S = 1/2$, entspricht. Allerdings sind die Linien in der eisenfreien Probe besser aufgelöst als in der eisenhaltigen Probe. Ein weiterer Aspekt ist die Abwesenheit eines zusätzlichen Platin-Signals in der Region um $g = 2.06$.

5.2.3 Gepulste ENDOR-Spektroskopie

Um die Protonen- und Deuteronen-Hyperfeinkopplungskonstanten zu bestimmen wurden die Elektron-Kern-Doppelresonanz-Experimente durchgeführt. Für die gepulsten ENDOR-Experimente wurde die Davies-ENDOR-Sequenz mit der Pulsfolge $\pi-T-\pi/2-\tau-\pi$ eingesetzt. Die Voraussetzung für die Messung der Kernübergänge mit Hilfe der Davies-ENDOR ist die Invertierung der Polarisierung des ESR-Übergangs durch einen selektiven π -Mikrowellenpuls. Aus diesem Grund wurde die Mikrowellenleistung des ersten Impuls um ca. 60% verringert und die Pulslänge verdoppelt. Folgende ENDOR-Parameter wurden für alle Messungen eingesetzt: $\pi_{sel.} = 150$ ns, $\pi/2 = 30$ ns, $\pi = 60$ ns, $T = 25000$ ns und $\pi_{RF} = 24300$ ns. Alle ENDOR-Messungen wurden bei 5 K durchgeführt. In der Abbildung 5.32 ist ein experimentelles und ein simuliertes Davies-ENDOR-Spektrum von $Pt_{13}H_x/KL(CU)$, aufgenommen bei 5 K und einem statischen Magnetfeld von 10614 G (am Maximum des Pt-Echos im ESE-ESR-Spektrum), dargestellt. Das experimentelle Spektrum zeigt insgesamt vier intensive Linien, zentriert um die Larmorfrequenz von Protonen ($\nu_H = 45.19$ MHz bei 10614 G). Mit Hilfe des Simulationstools *EasySpin* wurden die Kernspinübergänge mit folgenden Parameter angepasst: *Exp.Field* = 1061.4 mT, *Exp.Temperature* = 5 K, *Sys.Nucs* = '1H', *Sys.A* = [10.2 10.2 16.4, MHz], *Sys.g* = 2.0621 und *Sys.lwEndor* = 2 MHz. Aus den Werten des axialen A-Tensors mit $A_{\perp} = 10.2$ MHz und $A_{\parallel} = 16.4$ MHz lässt sich die isotrope Hyperfeinkonstante $A_{iso} = (2A_{\perp} + A_{\parallel})/3 = 12.27$ MHz bestimmen. Die Übergangsfrequenzen in der ENDOR-Spektroskopie lassen sich mit der Gleichung 3.27 bestimmen. In dieser Gleichung sind die Beiträge A und B wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} A &= A_{\parallel} \cos^2 \theta + A_{\perp} \sin^2 \theta = A_{iso} + T(3 \cos^2 \theta - 1) \\ B &= (A_{\parallel} - A_{\perp}) \sin \theta \cos \theta = 3T \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \quad (5.21)$$

Daraus lässt sich die dipolare Kopplung von $T = 2.07$ MHz ermitteln. Die Zuordnung von paralleler und senkrechter Orientierung des Protonen-Hyperfeintensors basiert auf

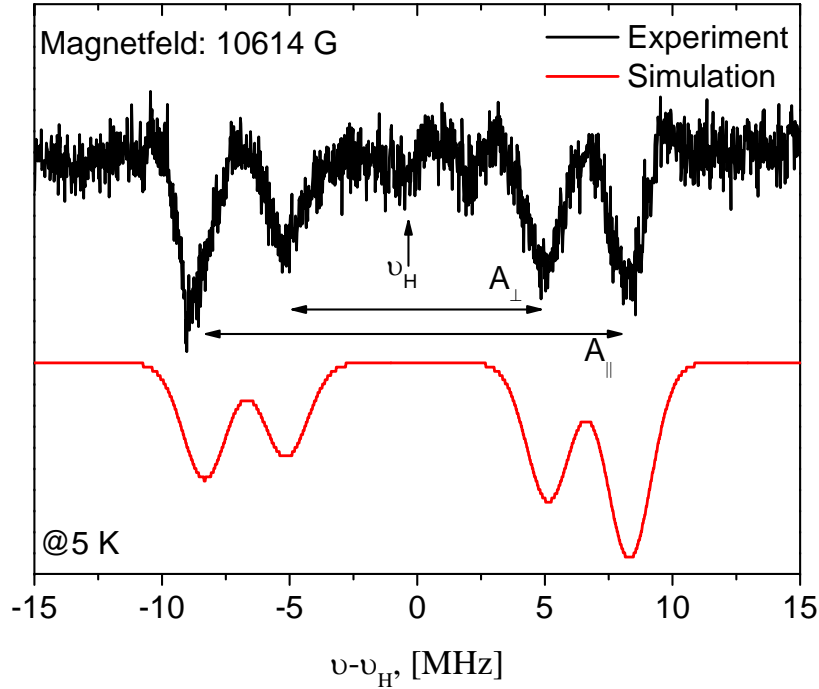


Abbildung 5.32: Experimentelles und simuliertes Davies-ENDOR-Spektrum von $\text{Pt}_{13}\text{H}_x/\text{KL}(\text{CU})$ -Probe reduziert im Wasserstofffluss.

der Linienform im ENDOR-Spektrum. Mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung [129]:

$$T = \frac{\mu_0 g_e g_N \beta_e \beta_N}{4\pi r^3 h} \quad (5.22)$$

wurde ein Kernspin-Elektronenspin-Abstand $r = 3.43 \text{ \AA}$ zwischen den adsorbierten Protonen und dem Elektronenspin vom Pt-Cluster bestimmt. Die Orientierungsselektivität zeigte keine Verbesserung in der Auflösung des ENDOR-Spektrums. Die beobachtete Struktur kann somit als Überlagerung von 12 aller möglichen Einkristall-ähnlichen ENDOR-Spektren interpretiert werden. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass es im ENDOR-Spektrum um zwei isotrope Protonensignale handelt. Um das zu überprüfen sind orientierungsabhängige ENDOR-Messungen bei dem senkrechten und dem parallelen g -Wert notwendig. Die ENDOR-Spektren bei g_{\parallel} ($\theta = 0^\circ$, Gleichung 5.21) würden dann die Komponenten der Hyperfeinkopplung parallel zu den axialen Protonen und senkrecht zu den äquatorialen Protonen und die ENDOR-Spektren bei g_{\perp} ($\theta = 90^\circ$) senkrecht zu den axialen Protonen und parallel zu den äquatorialen Protonen enthalten. In dem experimentellen Spektrum 5.27 kann das äußere Magnetfeld nicht exakt an den entsprechenden g -Werten positioniert werden, da die Anisotropie sehr klein ist. Aus diesem Grund wurde

der dipolare Term T_{\perp} unter Annahme, dass das Magnetfeld von 10614 G der senkrechten Komponente des g -Tensors (g_{\perp} , $\theta = 90^{\circ}$) entspricht nach der Gleichung 5.21 bestimmt. Schmauke et al. [164] haben bereits ein ähnliches axial symmetrisches Q-Band-ENDOR-Spektrum mit den axialen Hyperfeinkopplungstensor, $A_{\perp}^H = 9.3$ MHz und $A_{\parallel}^H = 19.2$ MHz, bei der 10% (Gew.) Pt/KL-Probe beobachtet.

Weitere Proben wie die Deuterium-ausgetauschte, eisenfreie Pt-Probe und die desorbierte Probe wurden ebenfalls gemessen. Allerdings konnten keine Kernübergänge mit ausreichender Auflösung detektiert werden.

5.2.4 Spin-Gitter-Relaxation

Die gepulste ESR-Spektroskopie ist eine direkte Technik für die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 durch die zeitliche Beobachtung der Echo-Intensität. Für die Bestimmung der Zeitkonstante T_1 wurde die Pulssequenz des stimulierten Echos, $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2$, eingesetzt. Durch die kontinuierliche Vergrößerung des zeitlichen Abstandes T zwischen dem zweiten und dem dritten MW-Puls wurde die Echointensität aufgezeichnet. Die Abnahme der Echointensität findet exponentiell mit der Zeitkonstante T_1 statt. Die Intensität des Echo-Signals hängt stark von der Temperatur ab. Aus diesem Grund wurden die Messungen bis zu einem maximalen Temperaturwert von 22 K durchgeführt. Der Verlauf der Relaxation wurde bei konstanten Temperaturschritten von 1 K bei einem Magnetfeld von 10614 G (Pt₁₃-Echosignal) detektiert.

In der Abbildung 5.33 ist die longitudinale Relaxationszeit T_1 (oben) als Funktion der Temperatur dargestellt. Die bestimmte Relaxationsszeit T_1 ist stark von der Temperatur abhängig. Der Verlauf des Echozerfalls wurde an eine biexponentielle Funktion gefittet:

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_0 \quad (5.23)$$

Die aufgetragenen Komponenten τ_1 und τ_2 zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit. Der Verlauf der Kurve in der Abbildung 5.33 hat einen Sprung bei ca. 14 K. Baek et al. [157] berichteten bereits über ein ähnliches Verhalten der Spin-Gitter-Relaxation bei Protonen in den antiferromagnetischen Cr₈-Ringen. Der Sprung im Kurvenverlauf könnte daher auf eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Pt-Spezies im KL-Zeolith deuten. Das antiferromagnetische Verhalten der Pt₁₃-Cluster im NaY-Zeolith wurde bereits von Liu [165] mit Hilfe der Magnetisierungsmessungen beobachtet. In der Tabelle 5.7

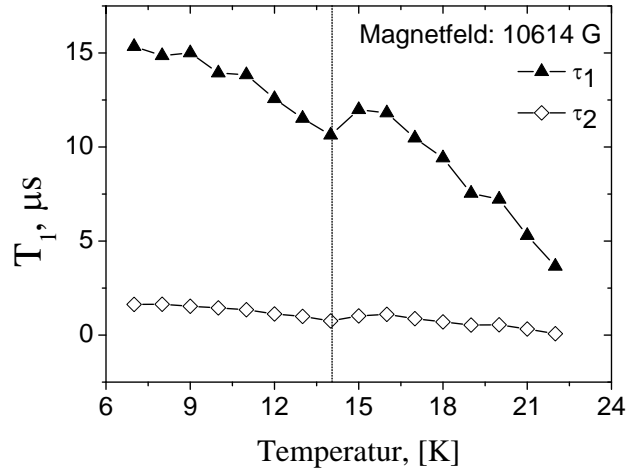


Abbildung 5.33: Relaxationszeit T_1 als Funktion der Temperatur gemessen an der $\text{Pt}_{13}\text{H}_x\text{KL}(\text{CU})$ -Probe bei einem Magnetfeld von 10614 G.

Tabelle 5.7: Liste aller Parameter aus der T_1 -Messung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur, [K]	τ_1 , [μs]	A_1	τ_2 , [μs]	A_2	I_0
7	15.34	0.157	1.63	0.10	0.06
8	14.86	0.428	1.64	0.30	0.05
9	15.00	0.143	1.53	0.08	0.05
10	13.93	0.15	1.45	0.09	0.04
11	13.84	0.14	1.35	0.08	0.05
12	12.57	0.12	1.12	0.11	0.03
13	11.52	0.09	0.99	0.06	0.02
14	10.63	0.09	0.75	0.05	0.01
15	11.99	0.08	1.10	0.05	0.02
16	11.81	0.07	1.10	0.04	0.02
17	10.48	0.06	0.87	0.04	0.01
18	9.42	0.06	0.70	0.03	0.02
19	7.54	0.06	0.53	0.03	0.02
20	7.22	0.06	0.55	0.03	0.02
21	5.29	0.07	0.32	0.03	0.02
22	3.67	0.06	0.10	0.04	0.01

sind alle gefittete Komponente aus der Gleichung 5.23 zusammengefasst. die eingesetzten Chemikalien zusammengefasst.

5.2.5 Diskussion

Durch den Einsatz der Standardmethode wurden paramagnetische Pt₁₃-Clustern im KL-Zeolith präpariert und mit Hilfe der gepulsten ESR-Techniken im Q-Band untersucht. Die echo-detektierten Spektren der reduzierten Platin-Proben zeigen neben dem Pt-Hauptsignal bei $g = 2.3621$ zahlreiche Nebensignale. Die Möglichkeit der gepulsten Technik besteht darin, die unterschiedlichen paramagnetischen Zentren infolge ihrer unterschiedlichen Relaxationszeiten zu trennen. Durch die Variation der Pulslängen und der Pulsleistungen im Hahn-Echo-Experiment konnten die Echos der Pt-Zentren von anderen Signalen separiert werden. Durch den Einsatz eines eisenhaltigen KL-Zeolithen erwartet man zusätzlich weitere paramagnetische Zentren in Form von Fe²⁺-high-spin- oder Fe³⁺-Kationen. In der Literatur wurden solche Zentren bereits mit der ESR untersucht. Das Hochfeldsignal im experimentellen ESE-Spektrum (Abbildung 5.26) wurde somit als ein Eisen-Signal charakterisiert. Im X-Band (9.48 GHz) ist der Abstand zwischen den Pt- und Fe-Spezies im Bereich um $g = 2.1-2.0$ so klein, so dass sich die Resonanzen überlagern.

Die Reduktion mit Wasserstoff spielte eine entscheidende Rolle bei den ESR-Untersuchungen der Platin-Cluster. Die erste Ableitung vom Echosignal der desorbierten Probe von Pt₁₃/KL (Abbildung 5.29) zeigt ein einziges breites Echo bei 2.0035, das bereits als eine Eisen-Spezies identifiziert wurde. Das Differenzspektrum aus der reduzierten und desorbierten Probe zeigt ein weiteres Signal bei $g = 2.0629$, das vermutlich von isolierten Pt⁺-Ionen stammt. Im X-Band konnte am gleichen System kein Signal mit der rhombischen Symmetrie detektiert werden. Die Erklärung dafür liegt wohl in der schwächeren Empfindlichkeit bei tieferen Magnetfeldern.

Der Isotopenaustausch der Probe mit Deuterium beeinflusst kaum die Lage des Pt₁₃-Spektrums und die Größe der Hyperfeinkopplungskonstanten. Allerdings ist die Auflösung der Hyperfeinstruktur und die Intensität des Echos im Vergleich zur H₂-reduzierten Probe deutlich höher. Die höhere Echointensität ist proportional zu der Konzentration an ESR-aktiven Metallclustern. Im Zeolith stehen deshalb die paramagnetischen und diamagnetischen Platin-Spezies im Gleichgewicht. Die Bildung der paramagnetischen Cluster wird aufgrund der unterschiedlichen Nullpunktsenergien von D₂ und H₂ im Deuterium bevorzugt. Andererseits führt die isotrope Hyperfeinaufspaltung von Protonen, die um Fak-

tor 6.5 höher ist als bei Deuteronen, zur größeren inhomogenen Linienverbreiterung. Mit Hilfe der gepulsten ENDOR-Spektroskopie wurden die Superhyperfeinkopplungskonstanten $A_{\perp}^H = 10.2$ MHz und $A_{\parallel}^H = 16.4$ MHz bestimmt werden. Aus diesen Daten wurde der Abstand r zwischen den Kernspins von Protonen und dem Elektronenspins von Pt-Cluster mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung zu 3.43 Å bestimmt. Im Vergleich mit den Arbeiten von Schmauke [164] und Liu [165] ist der berechnete Wert für den Elektron-Proton-Abstand mit den Pt/KL- ($r = 3.3$ Å) und Pt/NaY($r = 3.3$ Å)-Systemen ähnlich. Allgemein gilt die Punkt-Dipol-Näherung nur für Abstände größer als 2.6 Å [166] und nur solange die Wellenfunktion des ungepaarten Elektronen kompakt ist. Für die Pt-Cluster ist sie aber deutlich delokalisiert. Aus diesem Grund ist diese Näherung nur eine Unterschätzung des Abstandes zum nächsten wechselwirkenden Kern und wird daher als Untergrenze bezeichnet [164]. Die ENDOR-Messungen an deuterierter Probe führten zu keinen brauchbaren Spektren. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften beider Kernsorten wie das magnetische Moment, die Larmorfrequenz und das gyromagnetische Verhältnis. Alle diese Faktoren wirken im Falle vom Deuteron negativ auf die Empfindlichkeit der ENDOR-Messungen aus.

Zusätzlich zu den gepulsten ESE-ESR- und ENDOR-Messungen wurde die elektronische Spin-Gitter-Relaxation von Pt₁₃-Cluster untersucht. Aus der Theorie der NMR-Spektroskopie ist es bereits bekannt, dass die metallischen Systeme die umgekehrt proportionale Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit zur Temperatur aufweisen (Korringa-Beziehung). Die Auftragung der experimentell ermittelten T₁-Werte als Funktion der Temperatur zeigt diese Abhängigkeit nicht. Außerdem wurde bei T = 14 K ein Sprung in der Auftragung (Abbildung 5.33) detektiert. Dieses Verhalten wurde bereits bei den antiferromagnetischen Systemen beobachtet. Anhand der vorliegenden Ergebnisse sind die Pt₁₃-Cluster im KL-Zeolith nicht metallisch und bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch gekoppelt. Ungewöhnlich für die Anpassung der Temperaturabhängigkeit war das biexponentielle Verhalten. In der Theorie der Spin-Gitter-Relaxationsmechanismen [129] tritt das biexponentielle Verhalten nur in den niederviskosen Systemen aufgrund der Konvektion und der Spindiffusion auf. Andererseits wurde durch die ESE-ESR-Messungen gezeigt, dass womöglich zwei unterschiedliche Pt-Spezies im Feld von 10614 G überlagert sind. Beim Vergleich der Amplituden aus der Tabelle 5.7 wurde festgestellt, dass die Nebenspezies, in diesem Fall Pt⁺, eine um einen Faktor 1.5 niedrigere Amplitude hat als die Pt₁₃-Cluster.

5.3 Untersuchungen von Alkalimetall-Fulleriden

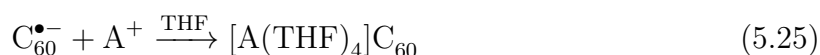
5.3.1 Synthese und Präparation

Die Synthese von Einkristallen der Alkalimetall-Fulleride wurde von Herrn Wilhelm Gutjahr im Rahmen seines Forschungspraktikums am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung durchgeführt. In der Tabelle 5.8 sind alle eingesetzten Chemikalien zusammengefasst. Die Synthese von Alkalimetall-Fulleriden läuft simultan in einem Reaktionsschritt

Tabelle 5.8: Verwendete Chemikalien (Teil III).

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
Fulleren C ₆₀	99.99 %	MER-Corporation
Tetrahydrofuran	≥ 99.9 %	Carl Roth
n-Oktan	99.99 %	Aldrich
Zinkpulver	> 97 %	Alfa Aeser
KOH	p.a.	Aldrich
RbOH	p.a.	Aldrich
CsOH	p.a.	Aldrich

ab. Es wurden 50 mg ($6.9 \cdot 10^{-5}$ mol) vom kommerziell erhältlichen sublimierten C₆₀ mit 50 mg ($7.6 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.1 Äq.) Zinkpulver und 6.7 mmol AOH (A = K, Rb, Cs) in einer Mischung aus 9 ml THF, 1 ml n-Oktan und 0.25 ml bidestilliertem Wasser als Lösungsmittel suspendiert.



Alle Komponenten des eingesetzten Lösungsmittels wurden vorher destilliert und unter Rückfluss über Natrium (außer Wasser) für 3 Stunden erhitzt. In der Abbildung 5.34 links ist die eingesetzte Apparatur für die abgedichtete Behandlung des Lösungsmittels dargestellt. Das Lösungsmittel wurde aus dem Rundkolben in die Ampule mit flüssigem Stickstoff kondensiert und abgeschmolzen.

Fullerid und Zinkpulver wurden in einem 250 ml Rundkolben vorgelegt und mit n-Oktan nachgespült. Unter langsamem Rühren wurde der Kolben an einer Schlenk-Linie, die an einer Hochvakuumpumpe angeschlossen war, evakuiert bis kein Lösungsmittel mehr

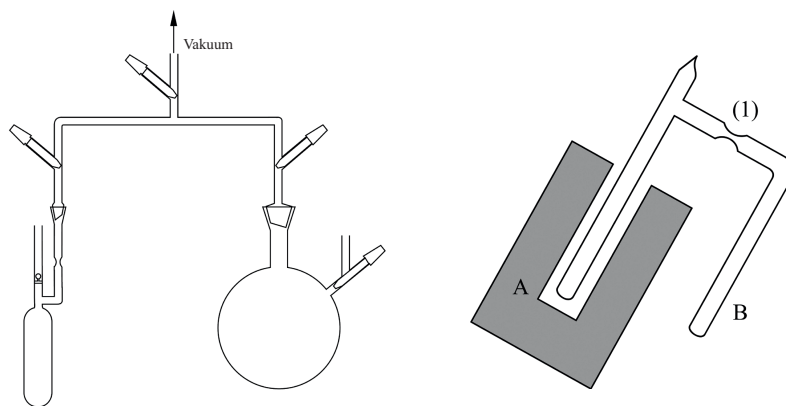


Abbildung 5.34: Links: Apparatur zur Vorbereitung vom Lösungsmittel. Rechts: Das Prinzip der *Temperaturdifferenzmethode* [71].

vorhanden war. Danach wurde der Magnetrührer ausgeschaltet. Anschließend wurde der Kolben mit Argon geflutet. Für die Komplexbildung erfolgte die Zugabe von bidestilliertem Wasser und gelöstem Alkalimetallhydroxid mit Hilfe einer Spritze. Unter der Argonatmosphäre wurde zusätzlich das vorbereitete Lösungsmittel eingesetzt. Die Fullerid-Suspensionen wurden in einer abgeschlossenen Apparatur bei Umgebungstemperatur bis zu einer dunklen rot-purpurnen Farbe ca. 20 Stunden gerührt. Die Reaktion lief nach folgendem Schema ab: Im ersten Reaktionsschritt wurde das Fulleren mit Zink zu $C_{60}^{\bullet-}$ reduziert. Im zweiten Reaktionsschritt reagierte das entstandene Anion mit dem Alkalimetallion des Hydroxids zu $[A(THF)_4]C_{60}$. Nach der Synthese wurde die Reaktionsmischung analog dem Lösungsmittel (Abbildung 5.34 links) in die h-Form Glasampulle umgefüllt und eingeschmolzen. Dazu wurden zuerst zwei Ampullen an der Schlenk-Linie vorbereitet, getrocknet und mit Argon mehrmals gespült. Im Ar-Gegenstrom wurde die fertige Reaktionsmischung aus dem Rundkolben mit einer 20 ml Spritze aufgenommen, über einen $0.2 \mu\text{m}$ Spritzenfilter (Rotilabo[®], PTFE Carl Roth GmbH & Co. KG) gereinigt und in der Ampulle abgeschmolzen. Zur Kristallisation wurde das Schema der *modifizierten Temperaturdifferenzmethode* [71], dargestellt in der Abbildung 5.34 rechts, eingesetzt. Die h-förmige Ampulle wurde mit dem Oberschenkel A in einem programmierbaren Ofen unter dem Neigungswinkel von ca. 30° eingesetzt. Ein anderer Schenkel, B, war außerhalb des temperierten Ofens bei der Umgebungstemperatur platziert. Der Temperaturunterschied der beiden Schenkel lag zwischen 2 K und 4 K, wobei die Temperatur im Ofen höher als die Umgebungstemperatur war. Die Kristallisation dauerte ca. zwei Wochen.

Dabei wurde das Lösungsmittel aus dem Schenkel A in den Schenkel B kondensiert. Die Kristallbildung erfolgte an den Wänden der Ampulle im Ofen und wurde periodisch ab dem dritten Tag der Kristallisation unter dem Mikroskop nachgeprüft. Nach der erfolgreichen Kristallbildung wurden die Ampullen an der Stelle (1) (Abbildung 5.34 rechts) abgeschmolzen.

5.3.2 Strukturbestimmung

Die Röntgenstrukturanalyse wurde am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung durchgeführt. Die Ampullen wurden gebrochen und unter dem Mikroskop angeschaut. Geschützt vom Luft in einem hochviskosen Öl wurden die Einkristalle ausgesucht und an dem speziellen Kristallhalter befestigt. Die Beugungsdaten wurden an einem Smart APEX II Diffraktometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) mit einer Mo-K α -Quelle ($\lambda = 71.073$ pm) bei unterschiedlichen Temperaturen gesammelt. Die Datenreduktion erfolgte mit der Bruker Software und die Absorptionskorrekturen mit dem Programmpaket SADABS. Die Einkristallstrukturen wurden durch die direkte Methode gelöst und mit der Methode der kleinsten Quadraten im SHELXTL präzisiert.

In der Tabelle 5.9 sind die kristallographischen Daten aller gemessenen Systeme zusammengefasst.

Rb- und CsC₆₀

Beide Verbindungen mit der Summenformel $[M(\text{THF})_4]C_{60}$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$) kristallisieren monoklin in den Raumgruppen $C2/c$ für Rubidium- und Cc für Cäsium-Kationen mit jeweils vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Strukturen sind annähernd identisch und werden im Folgenden gemeinsam diskutiert. Die ausführliche Analyse der Rb- und Cs-Strukturen wurde bereits von Frau Yvonne Krämer im Rahmen ihrer Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung durchgeführt [167]. Die anionischen und kationischen Einheiten sind jeweils das Radikalanion $C_{60}^{\bullet-}$ und das Kation $[M(\text{THF})_4]^+$. Vier THF-Moleküle pro Kation fungieren als einzähnige Liganden, die einen quadratisch-planaren Komplex bilden. Die Koordinationssphäre des Alkalimetallkations wird durch zwei Fullerid-Einheiten abgeschlossen, die einen Sandwich-Komplex $[M(\text{THF})_4(\eta^6-C_{60})_{2/2}]$ (Abbildung 5.35 links) bilden. Jedes Fulleren-Anion ist zweifach durch das Alkalimetallkation koordiniert. Daraus resultiert ein lineares Kanalsystem mit alternierenden anionischen und kationischen Einheiten (Abbildung 5.35 rechts). Die resul-

Tabelle 5.9: Kristallographische Daten der synthetisierten Alkalimetall-Fulleriden (Die Bestimmung der Strukturen wurde von Herrn Dr. K. Amsharov am MPI für Festkörperforschung durchgeführt)

System	Mol. Gewicht, [g/mol]	T, [K]	Kristallsystem	Raumgruppe	Gitterkonstanten, [Å]	V, [Å ³]
[Rb(THF)₄]C₆₀	1093.91	100(2)	monoklin	Cc(9)	a = 22.513(9)	4438.3(3)
					b = 14.419(6)	
					c = 13.681(3)	
[Cs(THF)₄]C₆₀	1141.35	100(2)	monoklin	Cc(9)	a = 22.733(11)	4486.1(4)
					b = 14.447(7)	
					c = 13.665(6)	
KC₆₀(THF)₅·(THF)₂	1192.32	100(2)	orthorhombisch	P2 ₁ 2 ₁ 2(18), 4	a = 17.802(5)	5283.2(3)
					b = 30.085(9)	
					c = 9.863(3)	

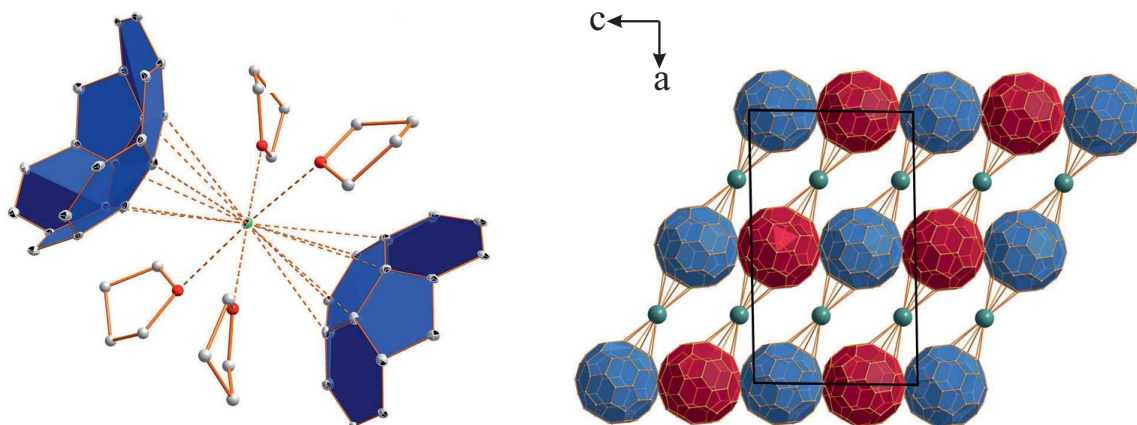


Abbildung 5.35: Sandwich-ähnlicher Komplex $[M(\text{THF})_4(\eta^6\text{-C}_{60})_{2/2}]$ (links). Kanalstruktur von $\text{C}_{60}\text{-M}$ -Einheiten entlang $[010]$ mit einer Elementarzelle aus vier Fullerid-Anionen (rechts) [168].

tierenden Kanäle setzen sich in einer zweidimensionalen Packung zusammen, in der jedes $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ von vier Fulleriden mit einem Mitte-zu-Mitte-Abstand von 9.94 \AA für Rubidium und 10.0 \AA für Cäsium innerhalb eines Kanals, und 13.3 \AA bzw. 13.5 \AA zwischen den Schichten umgeben ist. Zwei der koordinierten THF-Moleküle befinden sich in den Hohlräumen der Fullerid-Kette und verhindern die Dimerisierung der Radikalanionen. Konarev et al. [169] berichteten bereits über eine solche untypische Fullerid-Anordnung mit kurzen interanionischen Kontakten, die einen zweidimensionalen metallischen Charakter zeigen sollten. Wie aus der Abbildung 5.35 links ersichtlich ist, nehmen die C_{60} -Einheiten eine Haptizität von sechs zum nächsten Metallion an. Die Abstände zwischen den Metallatomen und den sechs Kohlenstoffatomen im Fullerid-Anion betragen 3.5 \AA für Rubidium und 3.6 \AA für Cäsium. Daraus lässt sich die vollständige Summenformel zu $[M(\eta^1\text{-THF})_4(\eta^6\text{-C}_{60})_{2/2}]$ ableiten.

KC_{60}

Die Kalium-Verbindung mit der Summenformel $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2\text{THF}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ (Nr. 18) mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle. Pro Kalium-Kation liegt ein Fulleren C_{60} in Form des Anionradikals $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ vor. Jedes Kalium-Atom ist durch fünf THF-Moleküle koordiniert, die als einzähnige Liganden mit einem Abstand $d(\text{K-O})$ von ca. 2.7 \AA eine quadratisch-pyramidale Umgebung

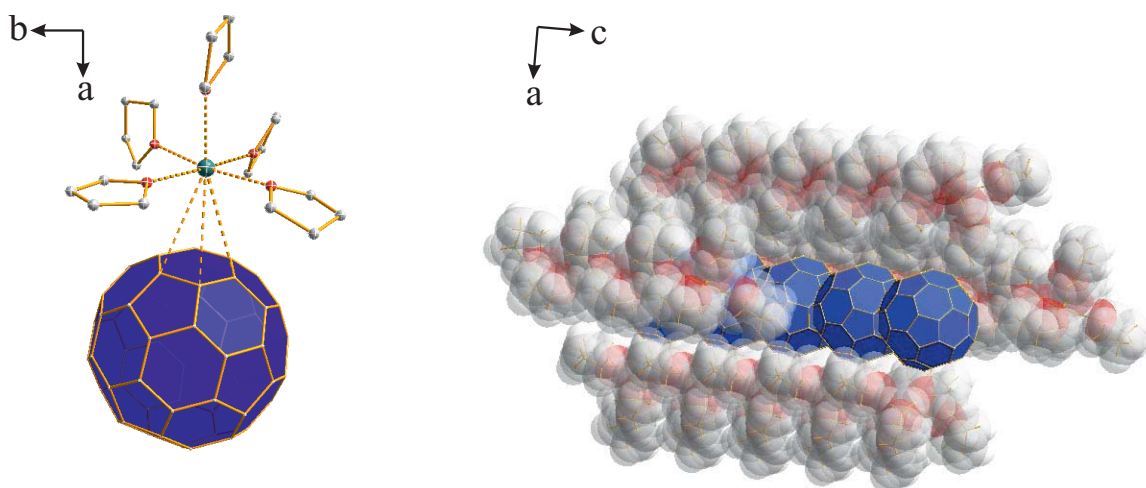


Abbildung 5.36: Koordinationsschema der Verbindung $[\text{K}(\eta^3\text{-C}_{60})(\eta^1\text{-THF})_5]\cdot 2\text{THF}$ (links). Isolierte Fullerid-Kanäle entlang der c -Achse des Einkristalls (rechts). Die dargestellte Struktur wurde von Herrn Dr. K. Amsharov am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung bestimmt.

bilden. Die oktaedrische Koordination des Kalium-Atoms wird durch die Koordination von einem Sechseck des Fulleridbals abgeschlossen (Abbildung 5.36 links). Eine ähnliche Koordination der Kaliumionen und der THF-Moleküle wurde bereits in der Struktur $\infty^1[\{\text{K}(\text{THF})_5\}_2(\text{C}_{60})\{\mu\text{-K}(\text{THF})_4\}]$ [170], mit einem Abstand $d(\text{K}-\text{O})$ im Bereich zwischen 2.61 und 2.74 Å beobachtet. Zwei weitere THF-Lösungsmittelmoleküle sind nicht koordiniert und befinden sich an den Rändern bzw. in der Mitte der Einheitszelle.

Fulleridanionen und Kaliumkationen bilden Ionenpaare, die an einer Seite mit drei Kohlenstoffatomen eines Fulleridhexagons koordiniert sind. Hier resultiert die C_{60} -Haptizität von drei mit drei unterschiedlichen Kohlenstoff-Kalium-Abständen von 3.36, 3.21 und 3.43 Å. Daraus lässt sich die vollständige Summenformel zu $[\text{K}(\eta^3\text{-C}_{60})(\eta^1\text{-THF})_5]\cdot 2\text{THF}$ ableiten. Der kürzeste Mitte-zu-Mitte-Abstand zwischen den Fullerid-Käfigen benachbarter Schichten beträgt 10.12 Å und der Mitte-zu-Mitte-Abstand zwischen den benachbarten Käfigen entlang der c -Achse 9.86 Å. Die $\text{K}^+\text{C}_{60}^{\bullet-}$ -Ionenpaare bilden gewellte Schichten in der kristallographischen ac -Ebene aus.

5.3.3 Rb- und Cs-Fulleride

ESR-Messungen

Eine Reihe von $[M(\text{THF})_4]\text{C}_{60}$ -Einkristallen ($M = \text{Rb}$ und Cs) wurden in speziellen Suprasilröhrchen für die ESR-Experimente am c.w.-X-Band- und gepulsten Q-Band-Spektrometer vorbereitet. Die Einkristalle wurden unter dem Lichtmikroskop ausgesucht und in die Silikonpaste zum Schutz vom Sauerstoff in unterschiedlichen Orientierungen eingesetzt. Die Dimension der Einkristalle lag zwischen 0.5 mm und 1 mm in der Länge. Das anisotrope magnetische Verhalten konnte durch die kontinuierliche Drehung der Einkristallproben im Resonator mit Hilfe eines Goniometers untersucht werden.

In der Abbildung 5.37 sind die orientierungsabhängigen X-Band-Spektren der Einkristalle von $\text{Rb}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ (oben) und von $\text{Cs}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ (unten) dargestellt. Beide Proben wurden bei 5 K gemessen. Die Orientierung der Einkristalle änderte sich kontinuierlich bei der Rotation um die kristallographische a -Achse von 0° bis 180° (ac -Ebene senkrecht zum äußeren Magnetfeld). Beide Spektren zeigen eine schwach orientierungsabhängige Lorentz-Linie. Die g -Anisotropie der Linien war so klein, dass sie im X-Band (9.46 GHz) nicht ausreichend aufgelöst werden konnte. Die Bestimmung des isotropen g -Faktors und der Linienbreite wurde durch Simulation der Resonanzen mit *EasySpin* durchgeführt. Die Lorentz-Linienbreite der Rubidium-Probe beträgt 0.9 G bei einem g -Wert von 2.0006(4). Für die Cäsium-Probe ist die Lorentz-Linienbreite von 1.7 G fast doppelt so hoch bei einem g -Wert von 2.0024(1). Für die diskreten Fulleride ist der g -Faktor zwischen 1.944 und 2.001 [113] bereits bekannt. Die kleine Abweichung vom g -Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.002319$) resultiert aus der Spin-Bahn-Kopplung infolge der elektronischen Bandstruktur von Fullerid-Salzen und der Beimischung der Wellenfunktionen der Alkalimetall-Kationen. Zu beachten ist, dass die beiden Beiträge den tatsächlichen g -Wert in entgegengesetzten Richtungen vom g -Wert des freien Elektrons verschieben. Aufgrund des Schweratomeffekts unterliegen die Elektronen im Cs-Salz einer stärkeren Spin-Bahn-Kopplung als im Rb-Salz, somit würde man die stärkere g -Wert-Verschiebung in $\text{Cs}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ erwarten. Das Experiment zeigt allerdings das Gegenteil, $\Delta g = 2.0006 - 2.0023 = -0.0017$ für die Rb-Probe und $\Delta g = 2.0024 - 2.0023 = 0.0001$ für die Cs-Probe in der Orientierung der ac -Ebene senkrecht zum äußeren Magnetfeld. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass die elektronische Bandstruktur von Fullerid-Anionen einen stärkeren Beitrag zur g -Wert-Verschiebung leistet.

Für die bessere Auflösung der g -Anisotropie wurden die Einkristalle am gepulsten Q-

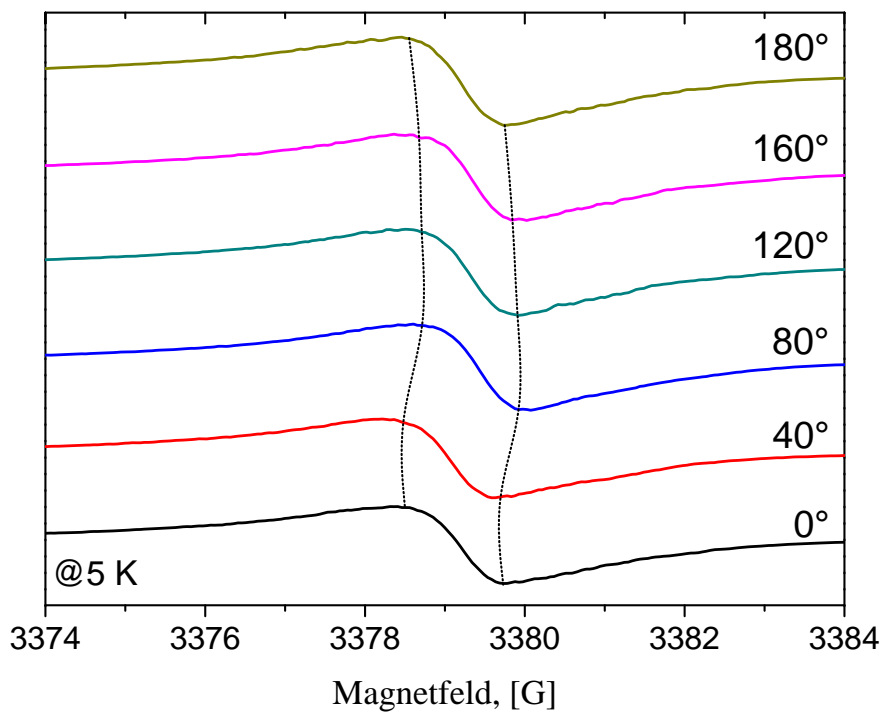
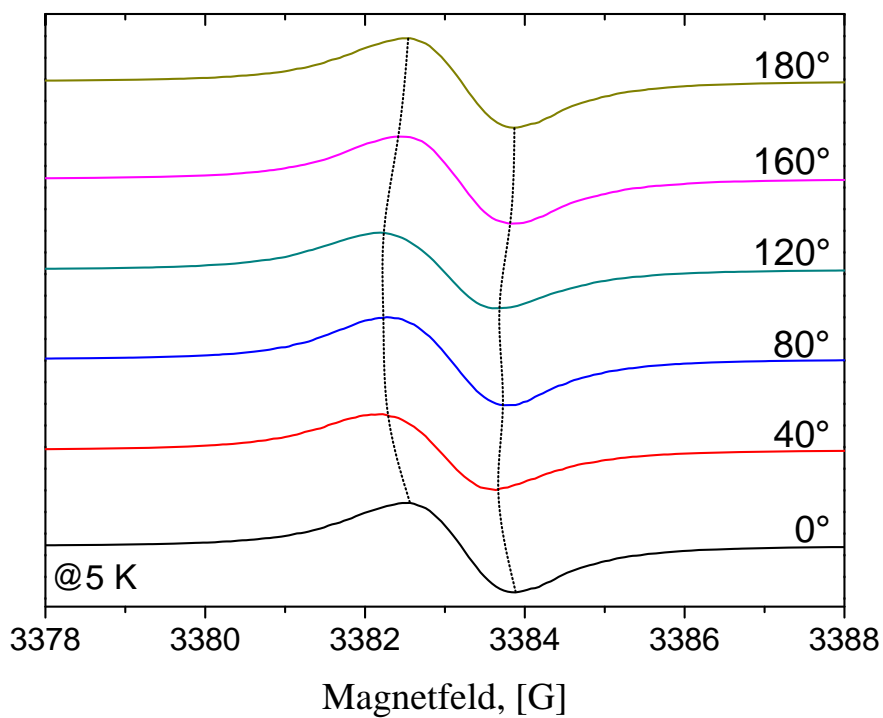


Abbildung 5.37: Orientierungsabhängige X-Band-ESR-Spektren von $\text{Rb}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ (oben) und $\text{Cs}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ (unten).

Band-Spektrometer in der gleichen Position wie im X-Band gemessen. Für die Echo-detektierten Experimente wurde die Hahn-Echo-Sequenz mit den Pulslängen von $\pi/2 = 20$ ns und $\pi = 40$ ns eingesetzt. Der zeitliche Abstand τ zwischen den Pulsen betrug 200 ns. Die Abbildung 5.38 zeigt, wie erwartet, eine höhere Orientierungsabhängigkeit der Lorentz-Linien beim Cs-Einkristall. Im Gegensatz zu den X-Band-Experimenten zeigt das Echo-detektierte Spektrum eine axiale Symmetrie des Echosignals mit $g_{\parallel} < g_{\perp}$. Der Grund dafür ist vermutlich die Anwesenheit einer weiteren Nebenkomponente mit einer sehr niedrigen Spinkonzentration. Die analoge Orientierungsabhängigkeit der ESE-ESR-Linie und die axiale Anisotropie wurde auch für den Rb-Einkristall beobachtet. In der Abbildung 5.39 sind die experimentellen und simulierten ESE-ESR-Spektren beider Einkristalle dargestellt. Folgende Hauptwerte der axialen g -Tensoren konnten durch Simulation der gepulsten Q-Band-Spektren bestimmt werden:

- $\text{Rb}(\text{THF}_4)\text{C}_{60}$: $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = 2.0006(4)$
- $\text{Cs}(\text{THF}_4)\text{C}_{60}$: $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = 2.0024(5)$

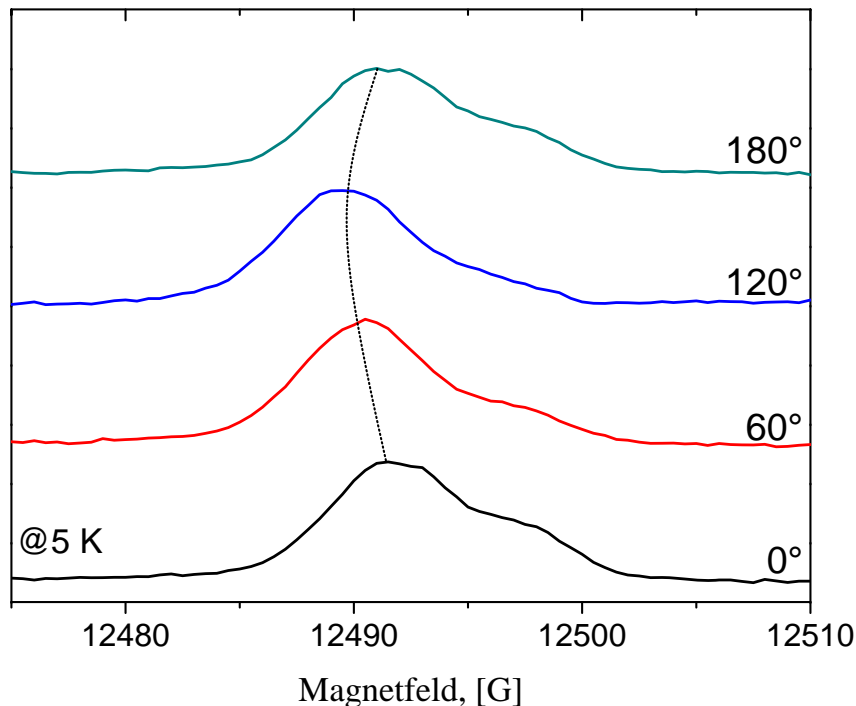


Abbildung 5.38: Orientierungsabhängigkeit des Spinechos vom $\text{Cs}(\text{THF})_4$ -Einkristall im Q-Band.

Das experimentelle Spektrum des Rb-Einkristalls hat im Vergleich zum Cs-System eine breitere Linie, die im Gegensatz zu den X-Band-Linien um einen Faktor 4 breiter ist. Diese untypische Verbreiterung wurde durch die Sauerstoffverunreinigung verursacht. Im ESE-ESR-Spektrum von $\text{Rb}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ ist dies als zusätzliches Schultersignal rechts mit * gekennzeichnet. Durch Anwesenheit von Sauerstoff war die Echo-Detektion nur mit einem überkoppelten Resonator möglich, da eine sehr kurze Spin-Spin-Relaxationszeit von O_2 das Echo-Signal der Fullerid-Probe erheblich störte.

Die Einwirkung von Sauerstoff kann anhand der c.w.-X-Band-ESR-Spektren demonstriert werden. In der Abbildung 5.40 sind zwei experimentelle ESR-Spektren des Rb-Einkristalls unter der Sauerstoff-Druck von ca. 100 mbar und unter der Hochvakuum-Bedingung ($\sim 10^{-7}$ bar) dargestellt. Das untere Spektrum zeigt eine für das $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ -Radikal typische isotrope Lorentz-Linie. Nach der Zugabe von Sauerstoff treten zusätzliche Resonanzlinien auf, die als eine Überlagerung des Fullerid-Signals mit demjenigen von kondensiertem Sauerstoff interpretiert werden können. Pardi et al. [171] beobachteten bereits im W-Band ein Sauerstoffsignal von eingefrorenem Luft bei $g = 2.000$. Aufgrund der nachweisbaren Reversibilität können die Bildung von Sauerstoff-Fullerid-Spezies und die Sauerstoffsättigung ausgeschlossen werden.

Für eine weitere Interpretation der Ergebnisse wurden temperaturabhängige X-Band-Spektren beider Systeme zwischen 5 K und 298 K aufgenommen. In der Abbildung 5.41 sind die entsprechenden Linienbreiten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die anschließende Analyse der Resonanzlinien zeigt eine nahezu kontinuierliche Zunahme der Linienbreiten mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten lässt sich mit der steigenden Rotation der Fullerid-Käfige und einer zunehmenden Spin-Rotationswechselwirkung im Kristallstruktur erklären. Allerdings wirken beide Beiträge zu einander entgegen. Die schnelle Rotation der Fullerid-Käfigen führt zur schmäleren Linien, dagegen wird die Linienverbreiterung durch die Spin-Rotationswechselwirkung, den dominierenden Beitrag, verursacht. Bei tiefen Temperaturen ist die statische Struktur beider Systeme „eingefroren“ und die Symmetrierniedrigung der ursprünglichen I_h -Symmetrie aufgrund der statischen Jahn-Teller-Verzerrung kann mittels gepulster ESR-Experimente und der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Da die Jahn-Teller-Verzerrung im Alkalimetall-Fulleriden gering ist, kann die auftretende Anisotropie im X-Band nicht beobachtet werden. Mit steigender Temperatur erlischt die Anisotropie, da die Rotationsfrequenz der Fulleridkäfigen höher als die Zeitauflösung der ESR ist. In diesem Fall werden die gemittelten isotropen

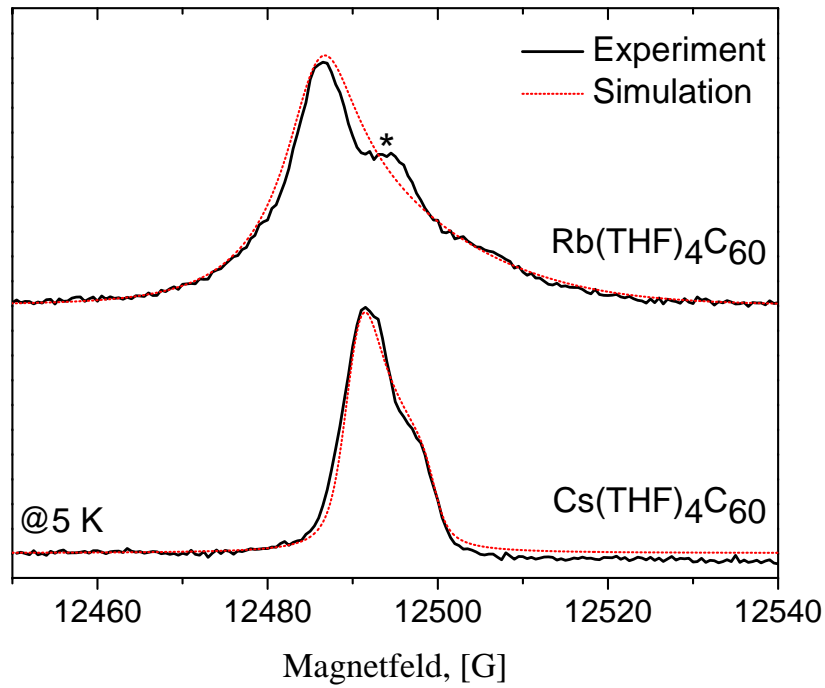


Abbildung 5.39: Experimentelle und simulierte ESE-ESR-Spektren von Rb- und Cs-Verbindungen aufgenommen bei 5 K.

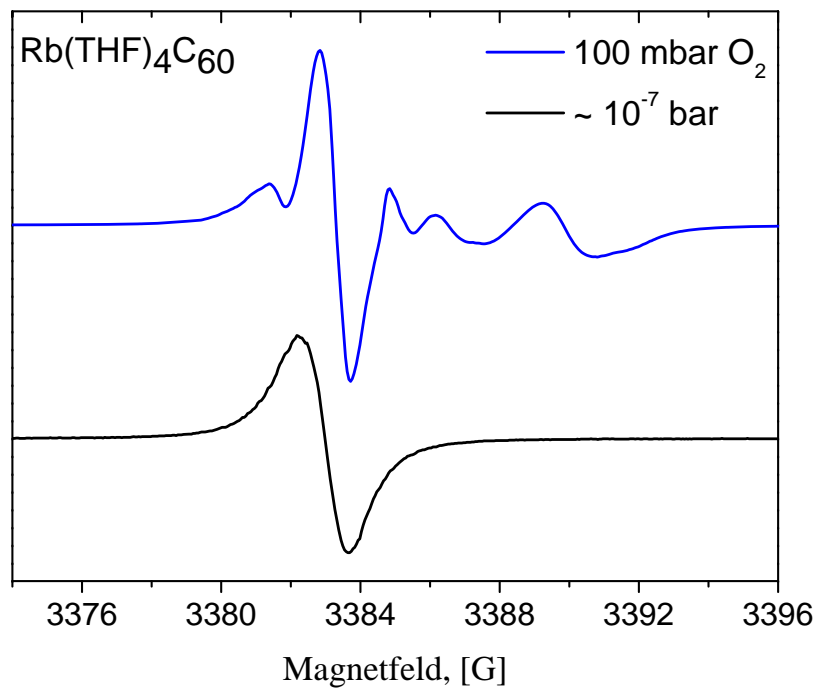


Abbildung 5.40: c.w.-X-Band-ESR-Spektren von RbC_{60} -Einkristall aufgenommen bei 5 K unter Hochvakuum (schwarz) und unter Sauerstoffatmosphäre (blau).

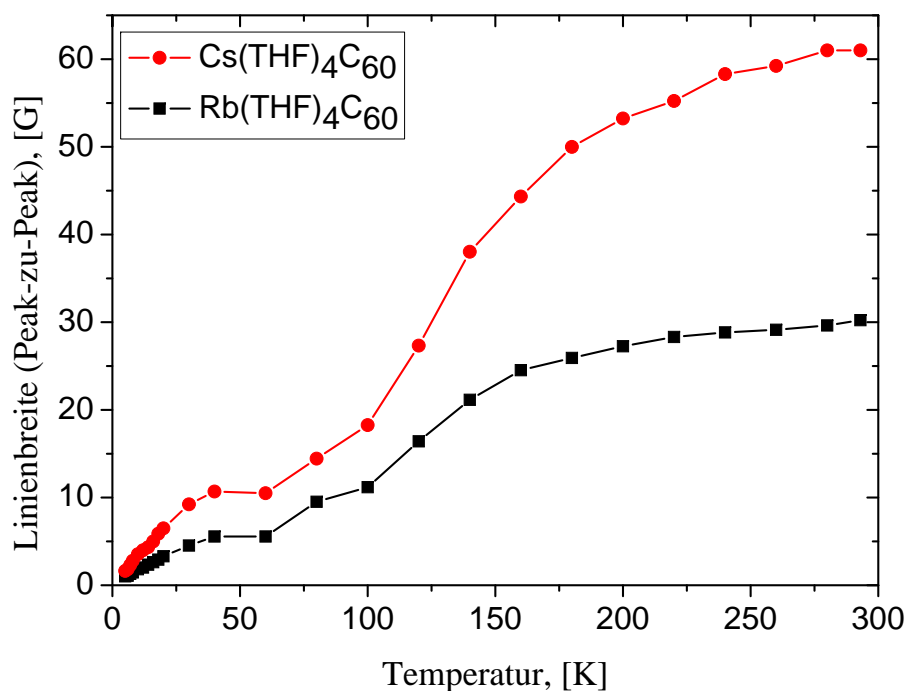


Abbildung 5.41: Temperaturabhängige Linienreiten von Rubidium- und Cäsiumfulleriden.

Spektren aufgenommen. Der flüssige Übergang zwischen den isotropen und anisotropen Effekten wird als statisch-dynamischer Jahn-Teller-Effekt bezeichnet. Durch die Auswertung der temperaturabhängigen gepulsten Q-Band-ESR-Spektren kann dieser Übergang nicht eindeutig beobachtet werden. Der Grund dafür sind die schnellen Relaxationszeiten in Fullerid-Kristallen, die die Refokussierung des Elektronenspinchos mit steigender Temperatur erschweren. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Magnetisierung der Proben untersucht, um die möglichen Phasensprünge zu detektieren.

Magnetisierung

Die SQUID-Messungen wurden im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung am kommerziellen Magnetometer bei einem Magnetfeld von 1000, 5000 und 10000 G im Temperaturbereich zwischen 1.9 und 300 K durchgeführt. Für die messbare Magnetisierung wurden jeweils eine bestimmte Menge von Einkristallen im Bereich zwischen 20 und 35 mg präpariert. Die Messung an einzelnen Einkristallen war nicht möglich, da die Spindichte der Fulleride sehr klein ist. Der diamagnetische Anteil der Suszeptibilität wurde mit Hilfe der Pascal'schen Konstanten [138] berechnet und anschließend von der Gesamtmagnetisierung

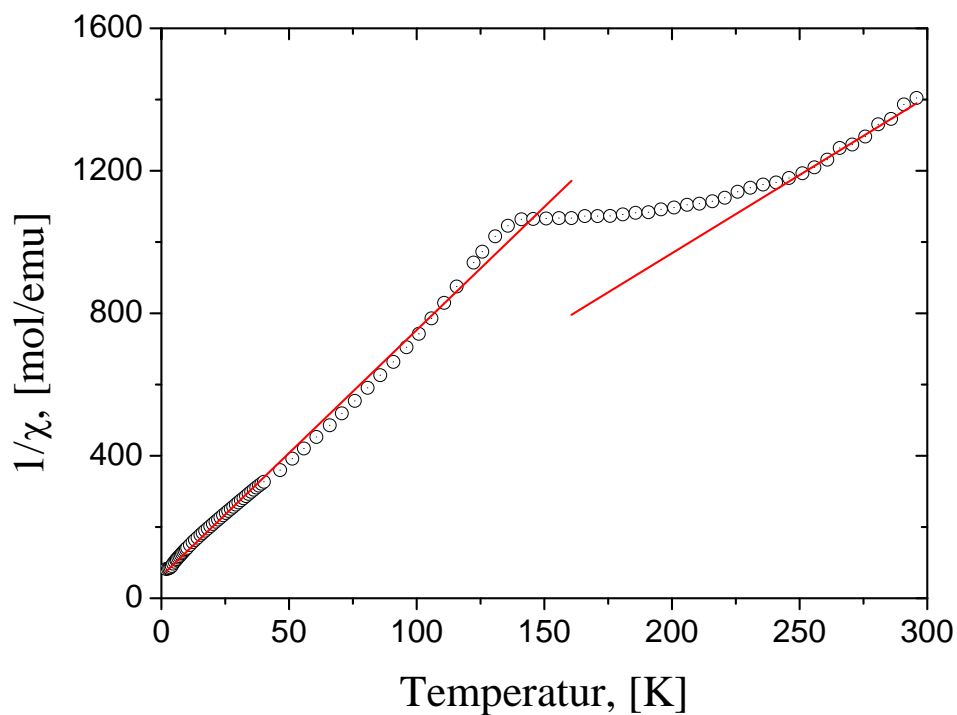


Abbildung 5.42: Inverse paramagnetische Spinsuszeptibilität als Funktion der Temperatur von $\text{Rb}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ gemessen bei 10000 G.

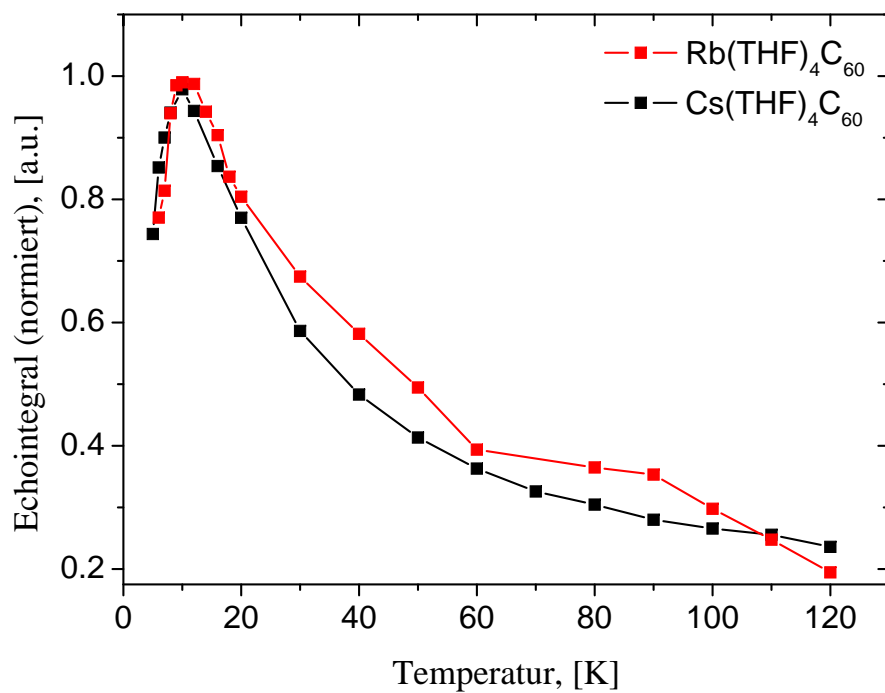


Abbildung 5.43: Das normierte Spinechointegral beider Verbindungen als Funktion der Temperatur aus Q-Band-ESE-ESR-Messungen.

subtrahiert. Die Abbildung 5.42 zeigt die inverse paramagnetische molare Suszeptibilität $1/\chi$ im Rb-System als Funktion der Temperatur gemessen bei einem Magnetfeld von 10000 G. Die experimentellen Daten bei niedrigeren Magnetfeldern streuten sehr stark und konnten daher nicht akkurat ausgewertet werden. Bei tiefen Temperaturen verhalten sich die Spins beider Verbindungen nach dem Curie-Weiss-Gesetz. Durch das Anpassen beider Kurven wurden die Curie-Konstanten $C = 0.23 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\theta = -12 \text{ K}$) für das Rb-System und $C = 0.26 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\theta = -14 \text{ K}$) für das Cs-System bestimmt. Anhand der ausgewerteten Daten zeigen beide Verbindungen bei tiefen Temperaturen eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Spins. Bei höheren Temperaturen zeigen beide Systeme das nahezu ideale Curie-Verhalten, allerdings sind die Werte für Curie-Konstanten etwas niedriger ($C_{mol} = 0.30 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ für RbC_{60} und $C_{mol} = 0.28 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ für CsC_{60}) als für das $S = 1/2$ System mit 100% Spins ($C_{mol} = 0.374 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$). Da die antiferromagnetische Kopplung bei höheren Temperaturen ausgeschlossen ist, beruht der niedrigere Wert entweder auf den Empfindlichkeitsfehlern und dem ungenauen Abwiegen der Probe oder auf dem zu hohen statischen Magnetfeld. Die temperaturabhängige inverse Suszeptibilität hat bei beiden Verbindungen einen Phasensprung bei $T = 130 \text{ K}$. Oberhalb dieser Temperatur rotieren die Fulleridbälle so schnell, dass es zur Phasenumwandlung kommt. Dieser Punkt kann auch als der Übergang zwischen dem statischen und dynamischen Jahn-Teller-Effekt interpretiert werden.

Der Nachweis der antiferromagnetischen Kopplung konnte auch mit Hilfe der Echointensitätsmessungen als Funktion der Temperatur am gepulsten Q-Band-Spektrometer erbracht werden. In der Abbildung 5.43 wurde das normierte Spinechointegral als Funktion der Temperatur aufgetragen. Beide Kurven zeigen eine deutliche Abnahme der Spinechointensität unterhalb 12 K. In diesem Bereich bilden sich lokal $(\text{C}_{60})_2^{2-}$ -Dimere mit einem resultierendem Gesamtspin von $S = 0$ aus. Da solche Spezies diamagnetisch sind, können sie mit Hilfe der magnetischen Resonanz nicht mehr erfasst werden.

5.3.4 K-Fullerid

ESR-Messungen

Für die c.w.-X-Band- und gepulsten Q-Band-Messungen wurde eine Reihe von KC_{60} -Einkristallen ausgesucht und analog den Verbindungen von Rb und Cs präpariert. Die Orientierungsabhängigkeit der Resonanzlinien von $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5\cdot 2\text{THF}$ bei 5 K ist in der Abbildung 5.44 dargestellt. Die Orientierung des Einkristalls änderte sich kontinuier-

lich zwischen 0° und 180° bei der Rotation um die kristallographische a-Achse (ac -Ebene $\angle = \text{ca. } 60^\circ$ zum äußeren Magnetfeld). Die Auswertung der ESR-Resonanzen zeigt einen leicht anisotropen Charakter der Linien mit einer schwachen Orientierungsabhängigkeit. Wie erwartet, kann auch an Kalium-Einkristallen keine eindeutige g -Anisotropie im X-Band beobachtet werden. Das ESR-Signal wurde mit dem isotropen g -Wert von $2.0050(3)$ und der Lorentz-Linienbreite (Peak-zum-Peak) $lwpp = 1 \text{ G}$ gefittet. Der isotrope g -Wert ist wenig kleiner als derjenige bei der Rb-Verbindung. Für die bessere Aufklärung der Resonanz-Linie wurde ihre Temperaturabhängigkeit untersucht. In der Abbildung 5.45 sind die ESR-Spektren des $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2\text{THF}$ -Einkristalls im Bereich zwischen 10 K und 180 K dargestellt. Aus dem Verhalten der Resonanzen kann eine starke g -Wert-Verschiebung zu höheren Werten mit steigender Temperatur beobachtet werden. Zudem nimmt der Unterschied zwischen g_{\parallel} und g_{\perp} ab und die Anisotropie kollabiert ab einem Temperaturpunkt von $\text{ca. } 40 \text{ K}$. Dieses Verhalten wurde bereits bei Rb- und Cs-Fulleriden beobachtet. Das g -Wert-Maximum von $g_{iso} = 2.0029(3)$ wird bei der Umgebungstemperatur von 293 K erreicht. Analog der Rb- und Cs-Verbindung beobachtet man auch im K-Fullerid die zunehmende Linienverbreiterung, die kontinuierlich bis zu 21 G (293 K) ansteigt. Im Temperaturintervall zwischen 40 K und 240 K haben die ESR-Linien einen asymmetrischen Charakter. Die sogenannte *Dyson*-Linie tritt ausschließlich in den Materialien mit leitenden Elektronen auf. Die ausführliche Analyse dieses Effektes wird im folgenden Unterkapitel durchgeführt.

Zur besseren Auflösung der g -Anisotropie wurde der Kaliumfullerid-Einkristall am gepulsten Q-Band-Spektrometer in der gleichen Einkristallorientierung wie im X-Band untersucht. Alle Einstellungen am gepulsten Gerät waren den Rb- und Cs-Systemen analog. In der Abbildung 5.46 ist, wie erwartet, eine höhere Orientierungsabhängigkeit der ESE-ESR-Spektren des Kaliumfullerids zu sehen. Im Gegensatz zu Rb- und Cs-Systemen liegt hier eine rhombische Symmetrie der Echosignale vor. Die Simulation des Echosignals (Abbildung 5.47) bei 5 K wurde mit folgenden Parametern durchgeführt: $g_1 = 2.0057(3)$, $g_2 = 2.0039(1)$, $g_3 = 1.9987(4)$, Lorentz-Linienbreite (Peak-zu-Peak) $lwpp = 1.3 \text{ G}$. Die ungenaue Anpassung der Lorentz-Linie in höheren Feldern entstand wahrscheinlich durch den sogenannten g -Strain-Effekt, der aufgrund der Verteilung von leicht unterschiedlichen Strukturen durch makroskopisch unterschiedlichen Plätze in der Einkristall-Matrix. Auch in diesem Einkristall sind weitere paramagnetische Zentren vorhanden, die nicht isoliert werden konnten.

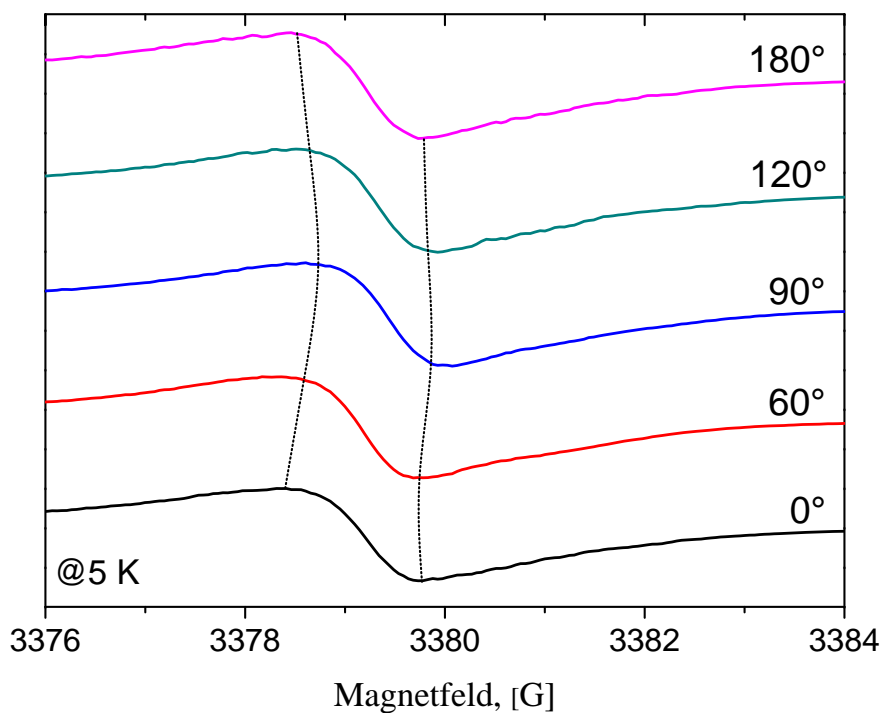


Abbildung 5.44: Orientierungsabhängige c.w.-X-Band-ESR-Spektren des KC_{60} -Einkristalls bei 5 K (Orientierung der ac -Ebene ca. 60° zum äußeren Magnetfeld).

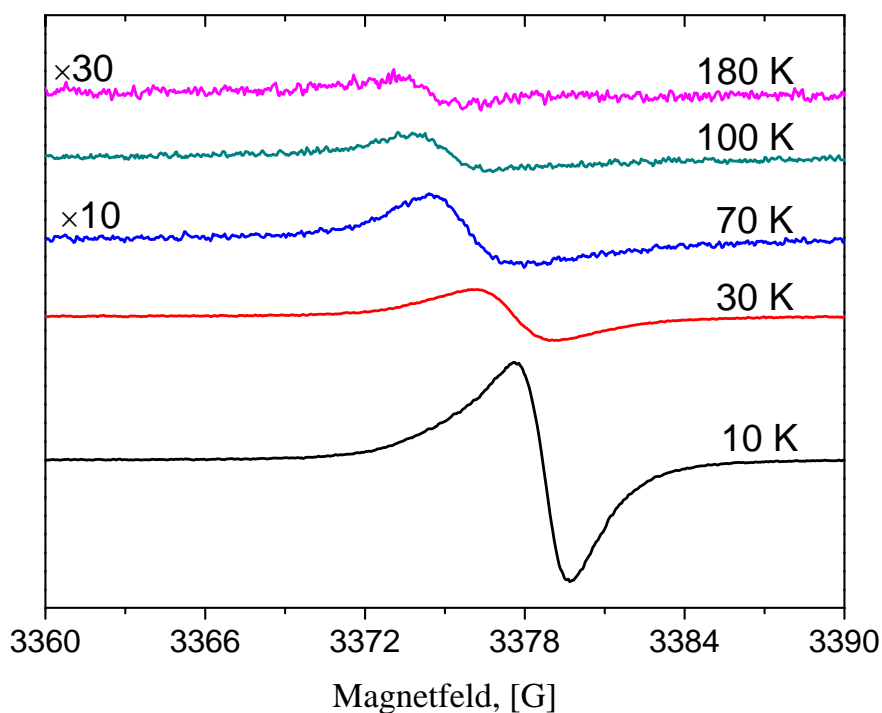


Abbildung 5.45: Temperaturabhängigkeit der ESR-Linie im X-Band vom $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2\text{THF}$ -Einkristall.

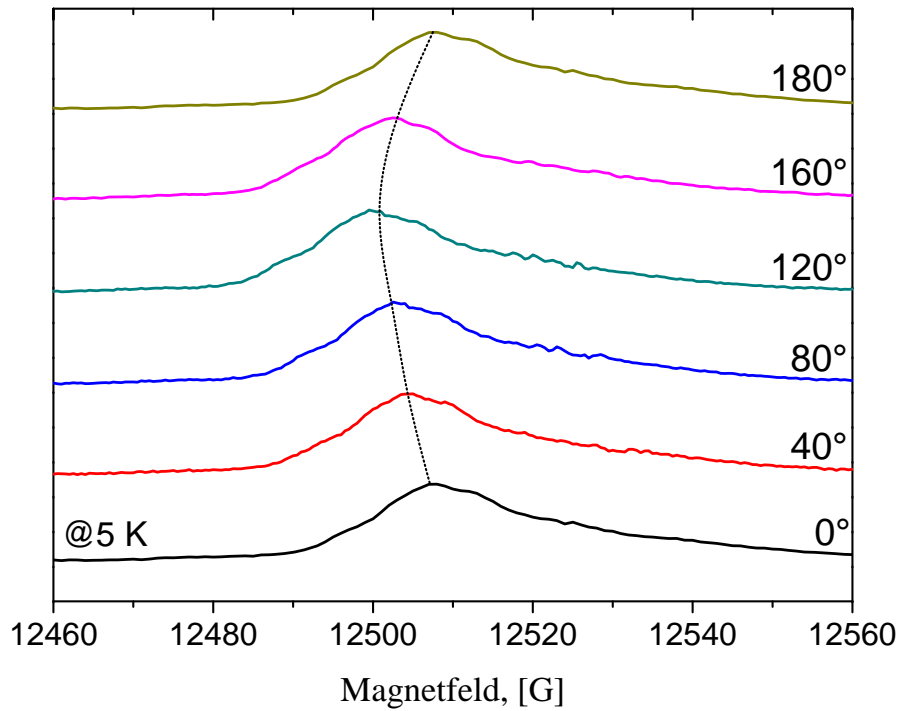


Abbildung 5.46: Orientierungsabhängigkeit der Spinechos vom $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2\text{THF}$ -Einkristall im Q-Band

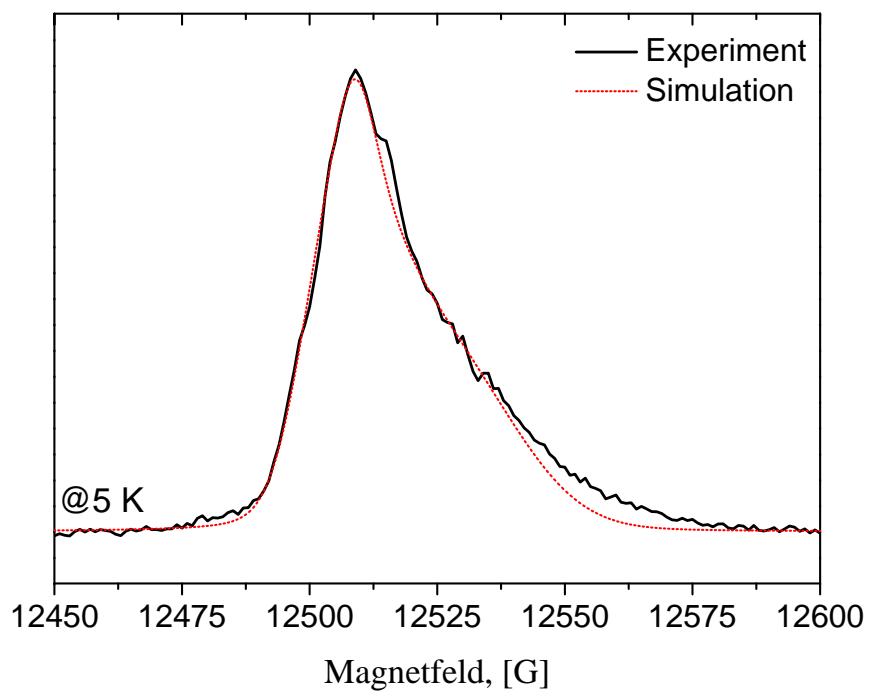


Abbildung 5.47: Experimentelles und simuliertes ESE-ESR-Spektrum der K-Verbindung

5.3.5 Elektrische Leitfähigkeit in KC_{60}

Der Fingerprint für das Vorhandensein der elektrischen Leitfähigkeit in paramagnetischen Systemen ist die typische asymmetrische Linie im ESR-Spektrum, die sogenannte *Dyson-Linie*. Dieser Effekt resultiert aus der Formierung einer Schicht auf der Oberfläche der Probe, auch Skin-Layer genannt, infolge der Wechselwirkung zwischen den leitenden Elektronen und der elektrischen Komponente der eingestrahlten Mikrowelle. Befindet sich eine elektrisch leitfähige Probe im Resonator, induziert das elektromagnetische Feld oszillierende Ringströme, die die Probe vor einfallenden Mikrowelle abschirmen. Die Eindringtiefe δ kann theoretisch bestimmt werden:

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\omega\sigma}} \quad (5.26)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, ω die Mikrowellenfrequenz und σ die spezifische Leitfähigkeit der Probe sind. Die Eindringtiefe ist direkt proportional zur Leitfähigkeit der Probe. Ihre Änderung bewirkt daraus die Änderung des Gütefaktors Q der Kavität und somit auch die Änderung der Resonanzfrequenz. In den temperaturabhängigen X-Band-ESR-Spektren spiegelt sich die Frequenzänderung in der g -Wert-Verschiebung wider. Die typischen ESR-Linien wurden bereits von Konarev et al. [169] im zweidimensionalen Fullerenid (MDABCO⁺)*·TPC[†]·(C₆₀^{•-}) beobachtet.

Die ersten experimentellen Resultate, die auf den theoretischen Berechnungen von Dyson [142] basierten, wurden von Feher und Kip [140] veröffentlicht. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Dispersionslinien, in denen das erste Integral über die Resonanz null ist, sind die Dyson-Linien phasenverschoben und das erste Integral ist nicht null. Nach der Theorie der ESR-Absorption in Metallen ist das Asymmetrieverhältnis A/B (Verhältnis des positiven und negativen Teils in der 1. Ableitung der ESR-Absorptionslinie) stark vom Asymmetrieparameter $R = \sqrt{T_D/T_2}$ (T_D : Diffusionszeit der Elektronen durch die Eindringtiefe, T_2 : Spin-Spin-Relaxationszeit) abhängig. In der Abbildung 5.48 ist das Verhältnis A/B von drei im Magnetfeld unterschiedlich orientierten K_{60} -Einkristallen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Das höchste A/B -Verhältnis von 2.5 wurde aus dieser Messreihe bei 120 K und einem Winkel von 45° zwischen der kristallographischen a -Achse und dem elektrischen Feldvektor \vec{E} der Mikrowellenstrahlung beobachtet. Wird der Einkristall mit der kristallographischen a -Achse senkrecht zum elektrischen Feldvektor positioniert, ver-

*N-Methyldiazabicyclooktan-Kation

†Triptycen

schwindet die Asymmetrie der Resonanzlinie. Dieser Zwischenergebnis führt zuerst zur Annahme, dass der Einkristall nur entlang der Flächenebene ac elektrisch leitend ist. Für weitere Messungen wurde der Einkristall im Resonator so positioniert, dass die a -Achse bzw. die Flächenebene ac parallel zum elektrischen Feldvektor der Mikrowellenstrahlung war. Der Einkristall wurde entlang der kristallographischen c -Achse gedreht und die Orientierungsabhängigkeit vom A/B -Verhältnis wurde beobachtet. In der Abbildung 5.49 ist das Asymmetrieverhältnis A/B in Abhängigkeit vom Winkel zwischen der kristallographischen a -Achse und dem elektrischen Feldvektor \vec{E} aufgetragen. Aus dieser Auftragung ist ersichtlich, dass die elektrische Leitfähigkeit nur dann detektiert werden kann, wenn das elektrische Feldvektor \vec{E} der Mikrowellenstrahlung mit den Elektronen des Fullerids entlang der a -Achse im Einkristall, nämlich nur in einer Dimension, wechselwirkt.

Die theoretische Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit im $KC_{60}(THF)_5 \cdot 2THF$ -Einkristall erfolgt mit dem bereits genannten Dyson-Modell. Die experimentellen asymmetrischen Resonanzlinien wurden numerisch mit Hilfe der reduzierten Gleichung für die Dyson-Absorptionslinie P [140, 142] mit $R^2 > 1$ berechnet:

$$P = A \left\{ \frac{R^4(x^2 - 1) + 1 - 2R^2x}{[(R^2x - 1)^2 + R^4]^2} \left[\frac{2}{R} \frac{\xi}{\sqrt{1 + x^2}} + R^2(x + 1) - 3 \right] + \frac{2R^2 - 2xR^4}{[(R^2x - 1)^2 + R^4]^2} \times \left[\frac{2}{R} \frac{\eta}{\sqrt{1 + x^2}} + R^2(x - 1) - 3 \right] \right\} \quad (5.27)$$

Weitere Funktionen in der Gleichung 5.27 werden wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} x &= (\omega - \omega_0)T_2 \\ \xi &= \text{sign}(x) \sqrt{\sqrt{1 + x^2} - 1} \\ \eta &= \sqrt{\sqrt{1 + x^2} + 1} \end{aligned} \quad (5.28)$$

Die Kreisfrequenz ω ist die eingestrahlte elektromagnetische Mikrowelle und ω_0 ist die Resonanzfrequenz infolge des Zeeman-Effekts im externen magnetischen Feld B_0 . Die Konstante A in der Gleichung 5.27 ist die Amplitude. Da die experimentellen Dyson-Linien zusätzlich einen beigemischten Teil der Lorentz-Linie aufweisen, wurden in der Simulation beide Linienformen berücksichtigt. Es wurden alle experimentellen Spektren aus der Orientierung 2 (Abbildung 5.49) im Bereich zwischen 40 K und 140 K an die erste Ableitung der Gleichung 5.27 unter Berücksichtigung des Lorentz-Anteils angepasst. In der Abbildung 5.50 links wurden als Beispiel das experimentelle und berechnete ESR-Spektrum

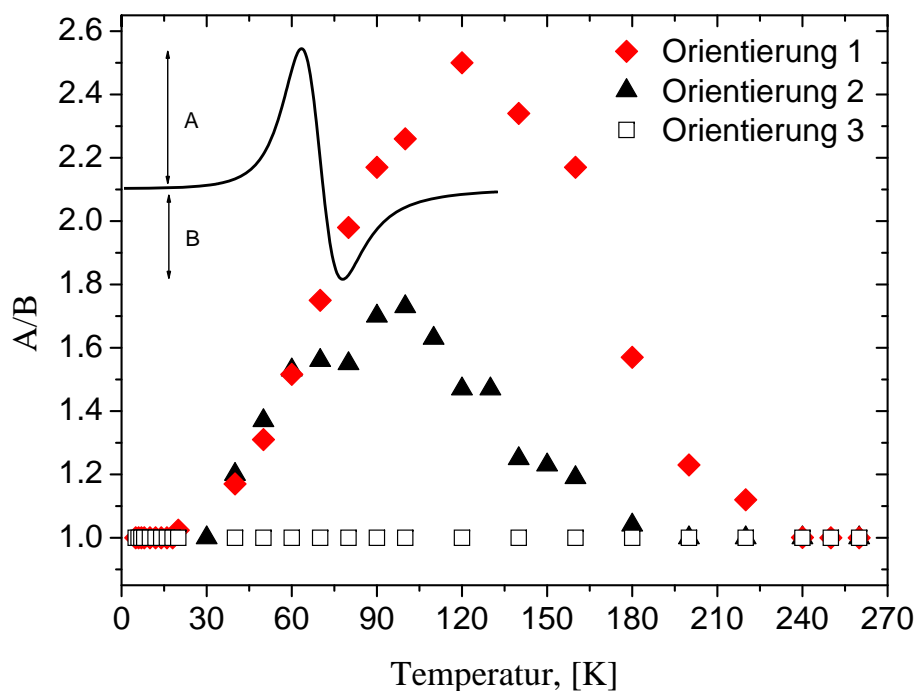


Abbildung 5.48: Asymmetrieverhältnis A/B von drei unterschiedlichen Einkristallpositionen im Mikrowellenresonator. Orientierung 1: $\angle a$ -Achse, $\vec{E} = 45^\circ$, Orientierung 2: $\angle a$ -Achse, $\vec{E} = 60^\circ$ und Orientierung 3: a -Achse $\perp \vec{E}$.

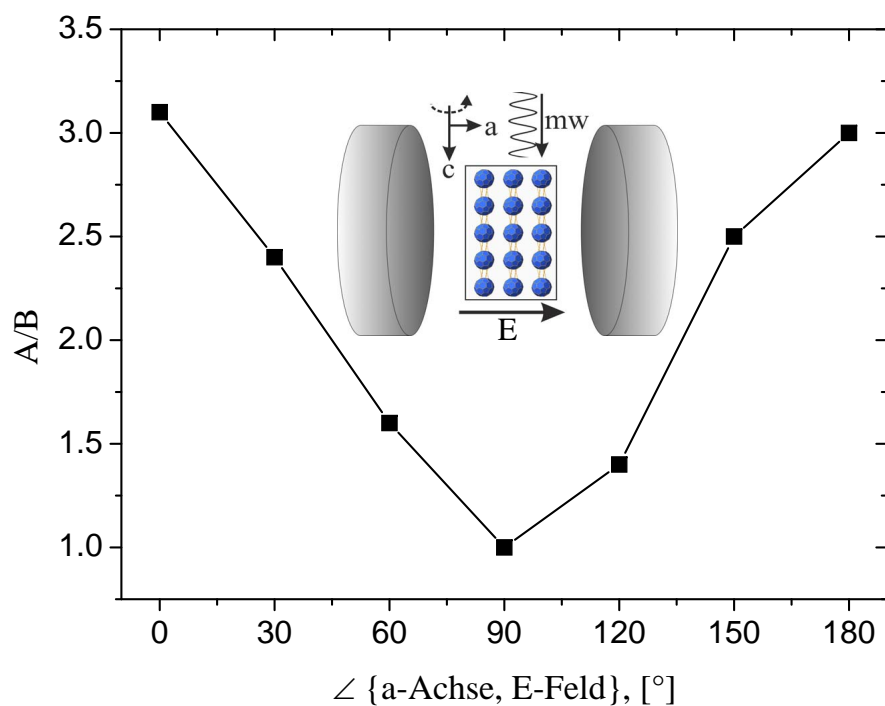


Abbildung 5.49: Asymmetrieverhältnis A/B als Funktion des Winkels zwischen der kristallographischen a -Achse und dem E -Feld der Mikrowelle.

vom $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2\text{THF}$ -Einkristall in der oben genannten Orientierung bei 100 K gezeigt und mit folgenden Parametern angepasst: $T_D = 720 \cdot 10^{-8}$ s, $T_2 = 24.8 \cdot 10^{-9}$ s, $A_{\text{Dyson}} = 7$, $A_{\text{Lorentz}} = 2.8$, $B_0 = 3375$ G. Aus den berechneten Spektren kann zunächst die Diffusionszeit T_D als Funktion der Temperatur ermittelt werden. Der theoretische Ausdruck für die Diffusionszeit der Elektronen unter der Annahme, dass die mittlere freie Weglänge Λ der leitenden Elektronen klein im Vergleich zur Eindringtiefe ist und, dass alle Elektronen die gleiche Geschwindigkeit v besitzen, lautet [140]:

$$T_D = \frac{3}{2}(\delta^2/v\Lambda) \quad (5.29)$$

Nach der Eliminierung der freien Weglänge aus der Gleichung 5.29 anhand des Ausdruckes für die spezifische Leitfähigkeit $\sigma = Ne^2\Lambda/m^*v$, kann die Diffusionszeit T_D in Abhängigkeit von der Konzentration der Leitungselektronen N dargestellt werden [140]:

$$T_D^{-1} = \frac{4\pi\omega N v^2 \mu_n m^*}{3c^2} \quad (5.30)$$

wobei m^* die Ruhemasse des Elektron und $\mu_n = e\tau/m^*$ die Mobilität der Elektronen sind. Das temperaturabhängige Asymmetrieverhältnis A/B ist von der Anzahl an leitenden Elektronen abhängig und somit auch die Diffusionszeit T_D . Die Konzentration der Ladungsträger hängt wiederum von der thermischen Aktivierungsenergie in das Leitungsband ab [172]:

$$N \propto e^{-E_A/2k_B T} \quad (5.31)$$

In der Abbildung 5.50 rechts sind die inversen Diffusionszeiten aus den berechneten Spektren als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die aufgetragenen Punkte werden mit Hilfe der Fitfunktion:

$$T_D^{-1} \propto e^{-E_A/2k_B T} \quad (5.32)$$

angepasst. Aus der gefitteten Auftragung wurde nun die thermische Aktivierungsenergie von $E_A = 49$ meV bestimmt.

Die elektrische Leitfähigkeit in KC_{60} kann im Temperaturbereich zwischen 40 K und 240 K mit Hilfe der ESR-Spektroskopie detektiert werden. Es wurde angenommen, dass auch in diesem System die strukturellen Phasenübergänge vorliegen. Der erste Phasenübergang, der sogenannte Metall-zu-Isolator-Übergang, liegt anhand der CESR-Messungen unter der Temperatur von 40 K. Der zweite Phasenübergang zeichnet sich vermutlich durch den kompletten Verlust der Leitfähigkeit oberhalb 240 K aus. Für eine genauere Untersuchung der Phasenübergänge im Temperaturbereich zwischen 1.9 und 300 K wurde das Verhalten der Magnetisierung der K_{60} -Probe als Funktion der Temperatur untersucht.

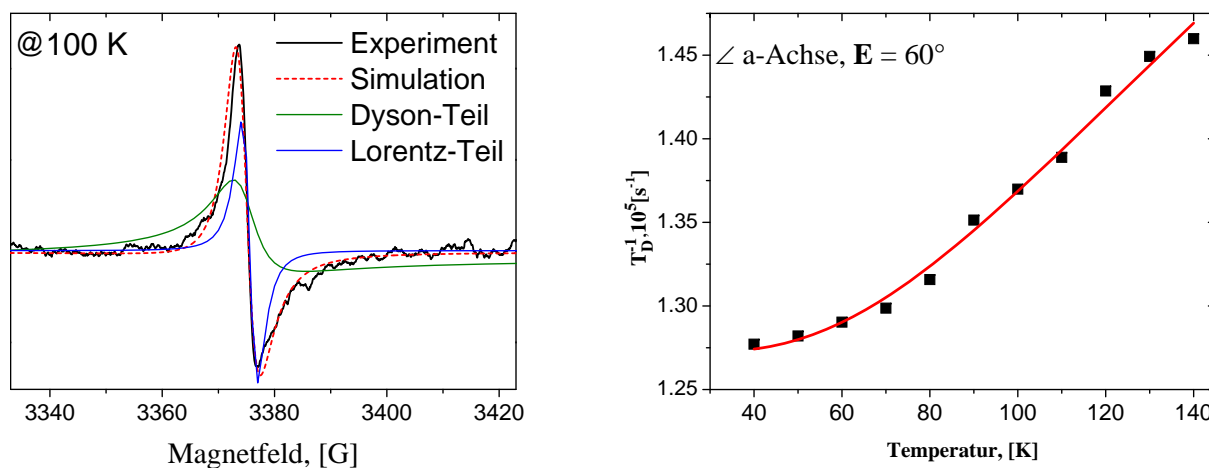


Abbildung 5.50: Experimentelle und simulierte Dyson-Linie mit zusätzlicher Beimischung der Lorentz-Linie (links). Inverse Diffusionszeit als Funktion der Temperatur (rechts)

Magnetisierung

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde unter den gleichen Bedingungen wie im Unterkapitel 5.3.3 durchgeführt. In der Abbildung 5.51 ist die paramagnetische Suszeptibilität und die ESR-Magnetisierung als Funktion der Temperatur gezeigt. Zusätzlich ist die inverse Suszeptibilität mit dem gefitteten Bereich im Subdiagramm dargestellt.

Beide Kurven zeigen eine klare antiferromagnetische Kopplung von $C_{60}^{\bullet-}$ -Anionen unterhalb von 10 K. Die Empfindlichkeit zur Spinpaarung ist in der ESR-Magnetisierung stärker ausgeprägt, da nur der paramagnetische Anteil der Gesamtmagnetisierung erfasst wird. Im Hochtemperaturbereich zwischen 250 und 300 K verhält sich das Kalium-System wie ein idealer Curie-Paramagnet. Durch die Anpassung der Kurve an das Curie-Gesetz (rote Punktlinie im Subdiagramm) lässt sich die Curie-Konstante von $C_{mol} = 0.315 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmen. Der C_{mol} -Wert von $0.315 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht dem Beitrag von 84% der Spins von der Gesamtmenge an C_{60} ($C_{mol} = 0.374 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für 100% der Spins im $S = 1/2$ System). Die Ursache für die niedrigere Anzahl von Spins ist dem Rb- und Cs-System analog. Wegen der kleineren Spindichte in Fullerenen sind die Empfindlichkeits- und Abwiegefehler die häufigsten Ursachen für die ungenaue Spinzahlbestimmung. Andererseits sind auch KC_{60} -Einkristalle in der SQUID-Probe gleich ausgerichtet, was zu den anisotropen Magnetisierungseffekten führen kann. Im Bereich von 240 K zeigen beide Magnetisierungskurven einen deutlichen Phasensprung an. In diesem Bereich erlischt auch die elektrische Leitfähigkeit. Die Verlust der Leitfähigkeit aufgrund

der strukturellen Veränderung im K-Fullerid beruht auf der schnellen Rotation der Fulleridbälle im Einkristall. Aus diesem Grund konnte auch die Struktur des Einkristalls bei höheren Temperaturen nicht exakt bestimmt werden.

Im mittleren Temperaturbereich zwischen 50 K und 240 K ist der Verlauf der ESR-Magnetisierung (blaue Kurve) nahezu temperaturunabhängig. Dieses Verhalten wird als der paramagnetische Pauli-Beitrag zur Gesamtmagnetisierung bezeichnet, der oft bei metallischen Systemen mit leitenden Elektronen auftritt. Der Pauli-Beitrag ist auch in der SQUID-Magnetisierung zwischen 100 K und 240 K vorhanden ($\chi_0 = 1.3 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$). Aus den c.w.-X-Band-ESR-Messungen ist bereits bekannt, dass in diesem Bereich das Kalium-System einen metallischen Charakter hat und weiterhin eine eindimensionale elektrische Leitfähigkeit aufweist.

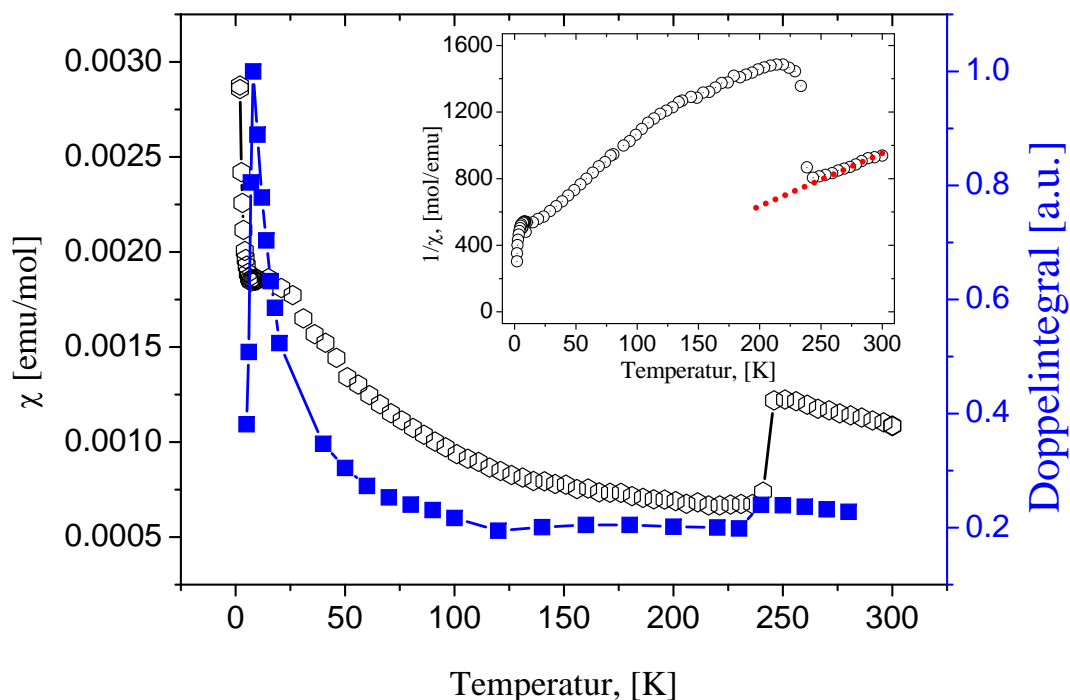


Abbildung 5.51: Temperaturabhängige SQUID- und ESR-Magnetisierung von $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2\text{THF}$. Inverse paramagnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur im Subdiagramm.

5.3.6 Diskussion

Beim Vergleich der berechneten Strukturen aller Einkristallsysteme wurde festgestellt, dass Rb- und Cs-Verbindungen strukturelle Ähnlichkeiten aufweisen. Beide Systeme kristallisieren monoklin in derselben Raumgruppe, haben fast gleiche Gitterkonstanten und zeigen ähnliche ESR-Absorptionslinien im X- und im Q-Band. Der Unterschied in g -Werten beider Systeme ($g_{iso,Rb} = 2.0006(4)$ und $g_{iso,Cs} = 2.0024(5)$) ist auf die Natur der Kationen bzw. auf ihre Größe zurückzuführen. Durch die Kombination der beiden ESR-Techniken und der SQUID-Magnetisierung konnten unterschiedliche Phasenübergänge in den Einkristallen nachgewiesen werden. Eine wichtige Rolle in der Strukturstabilisierung spielen hier die Lösungsmittelmoleküle von Tetrahydrofuran. Eine außerordentlich hohe Affinität zur Dimerbildung und zur Polymerisation [173] von $C_{60}^{\bullet-}$ ist bereits aus der Literatur bekannt. Die Kombination aus den koordinierten Gegenkationen und den Liganden in Form von THF-Molekülen wirken als „molekulare Schieber“, die die Dimerisierung und die Ausbildung von Polymerketten im breiten Temperaturbereich verhindern. Als Folge tritt eine außergewöhnliche geordnete zweidimensionale Struktur in Form von parallelen Fullerid-Alkalimetallkation-Kanälen auf, die in Rb- und Cs-Fulleriden entlang der kristallographischen c -Achse verlaufen.

Die X-Band-ESR-Messungen der Einkristalle beider Proben zeigten erst bei der genaueren Auswertung der Spektren eine minimale Winkelabhängigkeit. Die g -Anisotropie in den Einkristallen war aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung des Fulleridkäfigs so gering, dass sie nicht im X-Band aufgelöst werden konnte. Dieses Resultat war auch zu erwarten, da die Energie der Orbitalaufspaltung im Fullerid-Anion weniger als 0.1 eV [95] beträgt. Für die bessere Beobachtung der g -Anisotropie wurden die Einkristalle im gepulsten Q-Band-Gerät bei 35 GHz gemessen. Nach der Gleichung 3.11 für den Elektronen-Zeeman-Hamiltonian erwartet man im Q-Band eine um einen Faktor 4 höhere Auflösung der g -Anisotropie als im X-Band. Durch die Analyse der Spektren und anschließende Simulation der Spektren wurde die isotrope Symmetrie bei beiden Systemen abgesehen von den weiteren ESR-aktiven Zentren mit niedrigerer Intensität festgestellt. Die isotropen Werte des g -Tensors sind: RbC_{60} : $g_{iso} = 2.0006(4)$ und CsC_{60} : $g_{iso} = 2.0024(1)$.

Zum Nachweis der Phasenübergänge wurde des Weiteren die magnetische Suszeptibilität der Verbindungen mit Hilfe der SQUID- und ESR-Magnetisierung untersucht. Beide Salze zeigten das Curie-Weiss-Verhalten bei hohen und tiefen Temperaturen. Im Tieftemperaturbereich wurden allerdings niedrigere Werte für die molaren Curie-Weiss-Konstanten

bestimmt als erwartet. Die antiferromagnetische Kopplung konnte aber im Q-Band durch die temperaturabhängigen Echointensitätsmessungen gezeigt werden. Die Auswertung der ESR-Magnetisierung zeigt im Gegensatz zum SQUID eine klare Abnahme der ESR-Intensität unterhalb von 10 K, die durch die Paarung der Spins der nahestehenden Fullerid-Anionen in entgegengesetzter Richtung ausgelöst wurde. Die Spinechointensität bei tiefen Temperaturen erlosch allerdings nicht vollständig, was zur Annahme führte, dass die $(C_{60})_2^{2-}$ -Spin-Dimere in der Einkristallstruktur nur lokal gebildet wurden. In der mittleren Temperaturregion um 150 K wurde ein klarer Phasensprung durch die starke Magnetisierungsänderung der Proben beobachtet. Durch die schnelle Rotation der Fullerid-Käfige bricht die durch die Jahn-Teller-Verzerrung reduzierte Symmetrie zusammen. Dieser Phasenumwandlungspunkt wird als statisch-dynamischer Jahn-Teller-Effekt bezeichnet.

Eine Sonderstellung in den untersuchten Alkalimetall-Fullerid-Komplexen nimmt die Kalium-Verbindung an. Aus den strukturellen Messungen wurde festgestellt, dass sie im Gegensatz zu Rb- und Cs-Salzen in der orthorhombischen Gruppe kristallisiert. Die Kalium-Ionen werden einerseits nur durch drei THF-Liganden und andererseits durch drei Kohlenstoffatome (Abbildung 5.36 links) des Fulleridhexagons koordiniert. Zwei der THF-Moleküle pro Formeleinheit sind nicht koordiniert und befinden sich frei in der Einheitszelle. Die Ionenpaare bilden zweidimensionale gewellte Schichten in der kristallographischen *ac*-Ebene aus. Der Mitte-zu-Mitte-Abstand zwischen den benachbarten Käfigen ist mit 9.86 Å aufgrund der kleineren Ionenradius etwas kleiner als im Rb- oder Cs-Einkristall. Die X-Band-Spektren zeigen analog der schwereren homologen Systeme eine minimale Orientierungsabhängigkeit. Die Berechnung der Spektren konnte aber mit isotropen Hamilton-Parametern nicht exakt durchgeführt werden. Im Q-Band zeigen die Elektronenspinechos der Kalium-Verbindung eine scheinbar rhombische Symmetrie, die auf weitere paramagnetische Zentren im Einkristall zurückzuführen ist. Die Hauptlinie konnte aber mit den isotropen *g*-Wert von 2.0057(3) mit Hilfe der Simulation an das Experiment angepasst werden. Ein bemerkenswertes Verhalten zeigten die X-Band-Resonanzen in der Temperaturregion zwischen 40 K und 240 K. In diesem Bereich wurden die asymmetrischen Dyson-Linien detektiert, die einen direkten Nachweis für die Leitfähigkeit der Probe lieferten. Von besonderem Interesse war die Tatsache, dass die Leitfähigkeit nur unter einer bestimmten Orientierung des Einkristalls im Magnetfeld zu beobachten war. Die Dyson-Linie im ESR-Spektrum kann nur dann beobachtet werden, wenn die elektrisch leitende Elektronen in der Probe mit dem elektrischen Feldvektor der eingestrahlten Mi-

krowelle wechselwirken. Die Anpassung der experimentellen Linienformen wurde mit Hilfe vom Dyson-Modell für die leitenden Elektronen in Metallen durchgeführt, das auch für die Elektronen in den Fullerideinkristallen exakt galt. Die Analyse der Temperaturabhängigkeit des Asymmetrieparameters R und der Linienbreiten (Anpassung der T_2 -Werte) machte es möglich die thermische Aktivierungsbarriere in das Leitungsband von $E_A = 49$ meV zu bestimmen. Außerdem wurde die Leitfähigkeit entlang aller möglichen Hauptachsen des Einkristalls untersucht. Eine entscheidende Rolle dabei spielte die Röntgendiffraktometrie, die eine klare Unterscheidung der kristallographischen Hauptachsen im Einkristall ermöglichte. Zum Schluss wurde festgestellt, dass die elektrische Leitfähigkeit nur entlang der kristallographischen a -Achse zu beobachten war. Auch die theoretischen Bandstruktur-Berechnungen von Herrn Dr. U. Wedig [174] aus dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung bestätigen die Wechselwirkung von SOMO*-Orbitalen der Fullerid-Käfige entlang der kristallographischen a -Achse trotz des längeren Abstands von 10.12 \AA zwischen den benachbarten $K^+C_{60}^{\bullet-}$ -Schichten. Dieser Befund steht aber in Diskordanz mit den bisherigen theoretischen und experimentellen Ergebnissen aus der Literatur [65, 67, 175, 176], die eine elektrische Leitfähigkeit entlang der kürzesten Fullerid-Abstände in polymeren Fullerid-Verbindungen vorhersagen. Der metallische Charakter der Kalium-Probe konnte zusätzlich im SQUID zwischen 50 K und 240 K nachgewiesen werden. Außerdem zeigten die Magnetisierungsmessungen zwei Phasensprünge, die als Metall-zu-Isolator-Übergänge identifiziert wurden. Der Grund für den Verlust der elektrischen Leitfähigkeit war einerseits durch die Strukturänderung bei hohen Temperaturen oberhalb 240 K infolge der schnellen Rotation der Fulleridbälle und andererseits durch die Strukturänderung während der lokalen Ausbildung von Fullerid-Dimeren bei Tieftemperaturen unterhalb 40 K. Die $(C_{60})_2^{2-}$ -Einheiten wurden auch bei der Strukturuntersuchungen unterhalb von 10 K beobachtet.

*Singly Occupied Molecular Orbital

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation setzt sich aus insgesamt drei Hauptteilen zusammen, die sich mit der Benzoloxidation auf Kupfer-modifizierten ZSM-5-Zeolithen durch den molekularen Sauerstoff, mit der Charakterisierung der Platin-Cluster in KL-Zeolithen und mit der Untersuchungen von Alkalimetall-Fulleriden beschäftigt. Das Hauptziel der Forschung war die experimentelle Implementierung, Betreuung und Weiterentwicklung des im Institut gebauten gepulsten Q-Band-Elektronenspinresonanz-Spektrometers. Die Vorteile der gepulsten ESR-Methode wie die ESE-ESR, gepulste Elektronen-Kern-Doppelresonanz und die Relaxationszeit-Messungen wurden bei den Experimenten im Bezug auf das jeweilige System ausgenutzt und zusammen mit der klassischen kontinuierlichen ESR-Technik ergänzt.

Untersuchungen der Benzoloxidation an Cu/ZSM-5

Die direkte Ein-Schritt-Benzoloxidation ist eine interessante alternative Methode zur Phenolsynthese gegenüber dem konventionellen Cumol-Verfahren. Interessante Katalysator-Systeme zur Realisierung der Oxidation mit wirtschaftlichen und ökologischen Vorteilen sind die Kupfer-modifizierten ZSM-5-Zeolithe. Allerdings findet diese Alternative aufgrund sehr kleinerer Phenolausbeuten keine industrielle Anwendung zur Phenol-Herstellung. Um die Ausbeute an Phenol zu erhöhen müssen die Katalysatoren bestimmte katalytische Eigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund ist die Untersuchung der Benzoloxidation mit molekularem Sauerstoff im Zeolith auf der molekularen Ebene von großer Bedeutung.

Die Darstellung der modifizierten Katalysator-Proben erfolgte durch den wässrigen Austausch in einer Kupfer-Nitrat-Lösung bei 353 K. Als Ausgangsträger der katalytischen Kupfer-Zentren wurde der kommerzielle ZSM-5-Zeolith in der Natrium- und in der Protonen-Form eingesetzt. Die Elementaranalyse der beiden Katalysatorproben zeigte einen Kupfergehalt von 1.1 Gew.% in der protonierten und 0.7 Gew.% in der Natrium-Form des

Zeolithen.

Die Charakterisierung der unbeladenen Cu/Na,H-ZSM-5-Proben zeigten die Bildung der Kupfer(II)-Zentren in unterschiedlicher Zeolith-Umgebung. Entscheidend war auch die gewählte Aktivierungsmethode der Katalysatoren. Die c.w.-X-Band- und gepulsten Q-Band-ESR-Messungen zeigten axial symmetrische Spektren der Kupfer(II)-Zentren in den Cu/H,Na-ZSM-5-Proben mit $g_{\parallel,1} = 2.315$ ($\alpha 3$ -Platz), $g_{\parallel,2} = 2.283$ ($\gamma 6$ -Platz) und $g_{\perp,1} = 2.065$ nach der Aktivierung der Proben im Vakuum. Ein Teil der Kupfer-Ionen von ca. 41% wurde nach der Aktivierung im Vakuum zu den ESR-inaktiven Cu(I)-Ionen reduziert. Die Aktivierung der Cu/H,Na-Proben im Sauerstoff führt zur Ausbildung von nur einer Sorte der Kupfer(II)-Zentren in der gleichen Umgebung bei $g_{\parallel} = 2.315$. Der Kupfer(II)-Anteil ist in der oxidierten Probe weit höher und beträgt ca. 90% der Gesamtmenge an Kupfer. Außerdem zeigten die Magnetisierungs- und Relaxationszeitmessungen in der oxidierten Proben das Vorhandensein der zwei unterschiedlichen antiferromagnetisch gekoppelten Kupfer-Sauerstoff-Komplexe, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\mu - \eta^2 : \eta^2\text{-O}_2)^{2+}]$. In der Literatur [153] wurden solche Komplexe am gleichen System bereits beobachtet und charakterisiert.

Nach der Benzoladsorption nahm der Kupfer(II)-Anteil der protonierten Probe um 7% und der Natrium-Probe um 15% ab. Alle weiteren Kupfer-Zentren waren für die katalytische Benzoloxidation nicht erreichbar. Die Benzoloxidation fand nach einem Ein-Elektronen-Transfer statt. Dabei bildeten sich die ESR-inaktiven Cu(I)-Ionen und Benzolkation-Radikale, die ein typisches ESR-Linienmuster bei $g = 2.0032$ aufweisen. Die höchste gebildete Menge an organischen Radikalen wurde in der oxidierten Cu/HZSM-5-Probe beobachtet. Es wurde gezeigt, dass die katalytische Aktivität der Katalysator-Proben zusätzlich stark von der Konzentration der Brønsted-Zentren im Zeolithen abhängt.

Mit der gepulsten Elektronen-Kern-Doppelresonanz-Technik wurde die Wechselwirkung des adsorbierten Benzols mit den Kupfer(II)-Zentren untersucht. Das ENDOR-Spektrum am Elektronenspin-Übergang des organischen Radikals zeigte mindesten zwei unterschiedlichen Protonen-Gruppen mit $A_1 = 12.2$ MHz und $A_2 = 8$ MHz. Die orientierungsabhängigen ENDOR-Messungen an der senkrechten und parallelen g-Komponente des Kupfer-ESR-Spektrums zeigten mindestens zwei unterschiedliche axial symmetrische Protonen-Gruppen bei $A_{\perp,1} = 9$ MHz, $A_{\perp,2} = 10$ MHz und $A_{\parallel} = 14$ MHz. Mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung wurden zwei unterschiedliche Cu-H $_{\beta}$ -Abstände $r_1 = 3.6$ Å und $r_2 = 3.9$ Å bestimmt.

Durch die Anwendung der Spin-Trap-Methode wurden unterschiedliche transiente Radikale charakterisiert. Die Bildung des Peroxoradikals $\text{PhOO}\bullet$ als Hauptprodukt wurde an den oxidierten Cu/H,Na-Katalysatoren beobachtet. Der Unterschied zwischen den beiden Proben lag in der gebildeten Spinkonzentration, die in der Na-Probe um einen Faktor 1000 kleiner war. Die Aktivierung der Proben im Vakuum führte zur Bildung weiterer Benzol-haltiger Radikal-Spezies wie $\text{PhO}\bullet$ und $\text{Ph}\bullet$. Die Sauerstoffanreicherung der Reaktionssysteme mit den im Vakuum aktivierten Katalysatoren führte überraschenderweise zur ähnlichen Verteilung der intermediären Radikale und vergleichbar ähnlichen Spinkonzentrationen zwischen Vakuum- und O_2 -aktivierten Systemen. Aus diesen Beobachtungen war die Anwesenheit von Brønsted-sauren Zentren in den Katalysatoren eine notwendige Bedingung für die Radikalbildung.

Untersuchungen von Pt-Clustern im KL-Zeolith

Bei der Darstellung der Platin-Cluster im KL-Zeolith wurde die Standardmethode angewandt. Als Precursor-Komplex diente $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, der durch den wässrigen Ionenaustausch bei 343 K in den Zeolith eingeführt wurde. Als Cluster-Träger wurde ein eisenhaltiger sowie ein eisenfreier KL-Zeolith eingesetzt. Nach anschließender Calcinierung im Sauerstofffluss und der Reduktion im Wasserstoff wurden die Platin-Proben für die gepulsten ESR-Messungen präpariert. Die Synthesebedingungen spielen eine entscheidende Rolle bei der Cluster-Bildung. Die Platin-Partikel können sich entweder in den Zeolith-Poren oder auf der Zeolitoberfläche befinden. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass sich größere Agglomerate ausbilden und dabei die Gerüststruktur des Trägers beschädigen. Mit den im Wasserstoff reduzierten Pt-Proben wurde der Wasserstoff-Deuterium-Austausch durchgeführt und seine Einwirkung auf die ESR-Spektren untersucht.

Wir haben gezeigt, dass die gepulste ESR-Technik bei höheren Frequenzen viele Vorteile gegenüber der konventionellen kontinuierlichen Methode im X-Band hat. Die Echo-detektierten Q-Band-ESR-Spektren bei Tieftemperatur von 5 K wurde mit der Standard-Pulssequenz des Hahn'schen Echos aufgenommen. In Echo-detektierten Spektren wurden neben dem isotropen Pt_{13} -Echo bei $g = 2.3621$ ein weiteres rhombisches Signal ($g_1 = 2.4192$, $g_2 = 2.2361$ und $g_3 = 2.0629$) von isolierten Pt^+ -Kationen sowie ein Eisen-Signal bei $g = 2.0035$ nachgewiesen. Nach dem Deuterium-Austausch haben wir eine klare Hyperfeinstruktur der ikosaedrischen Pt_{13} -Cluster detektiert. Das resultierende Multiplett ist eine Ursache der Hyperfeinkopplung von ^{195}Pt -Kernen ($I = 1/2$) mit dem Elektro-

nenspin. Die experimentellen ESR-Spektren bestätigen eine ikosaedrische oder kuboktaedrische Struktur der Cluster mit 12 äquivalenten Pt-Atomen an den Ecken und einem Pt-Atom in der Mitte des Clusters. Die Spindichte der Cluster ist an der Oberfläche delokalisiert, so dass das mittlere Pt-Atom im ESR-Spektrum nicht sichtbar ist. Außerdem können die beiden möglichen Strukturen mittels der gepulsten ESR-Technik nicht unterschieden werden. Der Unterschied zwischen den Protonen und den Deuteronen auf der Oberfläche der Cluster konnte anhand der Linienverbreiterung in ESE-Spektren gezeigt werden. Die isotrope Hyperfeinwechselwirkung der Protonen ist um einen Faktor 6.5 größer als für Deuteronen. Aus diesem Grund sind die ESE-Linie der im Wasserstoff reduzierten Proben viel breiter und damit nicht ausreichend aufgelöst. Außerdem ist die Bildung der Pt₁₃-Cluster bei der Reduktion im Deuterium energetisch bevorzugt, daher waren die ESE-Echos der deuterierten Proben viel intensiver.

Die Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Wasserstoff und den Pt-Atomen auf der Clusteroberfläche wurde mit Hilfe der gepulsten Elektronen-Kern-Doppelresonanz-Technik (ENDOR) untersucht. Aus den Kernübergängen im ENDOR-Spektrum wurde ein axialer Hyperfeinkopplungstensor der Protonen mit $A_{\parallel}^H = 16.4$ MHz und $A_{\perp}^H = 10.2$ MHz bestimmt. Mit Hilfe der experimentell bestimmten Hyperfeinkopplungskonstanten konnte unter Annahme der Punkt-Dipol-Näherung der Abstand zwischen dem Elektronenspin im Pt-Cluster und den adsorbierten Protonen berechnet werden. Der Vergleich mit den mittels HYSORE ermittelten Abstandswerten $r = 3.3$ Å an ähnlichen Systemen [164,165] lieferte eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Abstandswert von $r = 3.43$ Å aus der Doppelresonanz.

Im weiteren Schritt wurde das longitudinale Relaxationsverhalten der im Wasserstoff reduzierten Pt₁₃H_x/KL(CU)-Probe untersucht. Durch die zeitliche Beobachtung des Echozerfalls aus der Drei-Puls-Sequenz konnte die temperaturabhängige longitudinale Relaxationszeit T_1 untersucht werden. Es wurde gezeigt, dass die Spin-Gitter-Relaxationszeit der Platin-Cluster im KL-Zeolith nicht umgekehrt proportional zur Temperatur ist (Korringa-Beziehung). Daraus folgt, dass die winzigen Pt-Partikel keine typischen Metallsysteme sind. Zudem relaxiert das System nicht mono- sondern biexponentiell ist. Solches Verhalten kann nur als Folge der Relaxation anderer überlagerten Pt-Systeme oder durch die Einwirkung der Eisen-Kationen, die sich in unmittelbarer Nähe zu den Pt-Clustern befinden, verstanden werden. Ein weiterer interessanter Aspekt ist der temperaturabhängige Verlauf der longitudinalen Relaxationszeit. In der Auftragung der experimentellen

T_1 -Werte als Funktion der Temperatur wurde ein Minimum bei ca. 14 K detektiert. Ein ähnliches Verhalten wurde nur in den antiferromagnetischen Systemen beobachtet. Somit wurde bewiesen, dass die Pt_{13} -Cluster in KL-Zeolithen eine antiferromagnetische Kopplung unterhalb 14 K aufweisen.

Untersuchungen von Alkalimetall-Fulleriden

Bei der Synthese der Alkalimetall-Fulleride AC_{60} (mit $A = K, Rb, Cs$) wurde eine einfache Ein-Schritt-Reaktion eingesetzt. Mit der angewandten Schlenk-Technik wurden in relativ kurzer Zeit geordnete Kristallstrukturen dargestellt und mit der Röntgen-Diffraktometrie, der kontinuierlichen X-Band- und gepulsten Q-Band-ESR-Spektroskopie, und mit Hilfe der SQUID-Messungen untersucht.

Die Fulleridradikal-Anionen wurden aus dem kommerziellen C_{60} -Fulleren durch Reduktion mit metallischem Zink in einer THF/Oktan-Mischung erhalten. Nach der anschließenden Zugabe von AOH wurden die Mischungen in den speziellen Ampullen luftdicht abgeschmolzen. Der Kristallwachstum wurde durch die sogenannte modifizierte Temperaturmethode, entwickelt und eingesetzt im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung [71], beschleunigt.

Die Röntgenuntersuchungen von Rb- und Cs-Fulleriden zeigten eine strukturelle Ähnlichkeit beider Einkristalle. Sie kristallisieren in der selben monoklinen Raumgruppe ($Cc(9)$) und haben ähnliche Gitterkonstanten. Die Kalium-Verbindung dagegen kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe ($P2_12_12(18)$). Eine wichtige Rolle in der Strukturstabilisierung der Fullerid-Käfigen spielt das Lösungsmittelmolekül Tetrahydrofuran. Die Kombination aus den Alkalimetall-Kationen und den THF-Moleküle im Fullerid-Einkristall verhindert die bereits bekannte Dimerisierung der C_{60} -Anionen. In der Rb- und Cs-Struktur fungieren vier THF-Lösungsmittelmoleküle als einzähnige Liganden, die an das Alkalimetall-Kation äquatorial koordiniert sind. Die axiale Koordination bilden zwei Fullerid-Einheiten. Daraus wurde die komplette Strukturformel $[M(THF)_4(\eta^6-C_{60})_{2/2}]$ für Rb- und Cs-Kationen abgeleitet. Aus dieser Struktur resultiert ein lineares Kanalsystem aus C_{60} -Einheiten mit einem Mitte-zu-Mitte-Abstand von 9.94 Å entlang der kristallographischen a-Achse. In der Kristallstruktur des Kalium-Salzes sind Kalium-Kationen durch fünf THF-Moleküle koordiniert. Die restliche axiale Koordinationsstelle wird durch eine Fullerid-Einheit eingenommen. Daraus wurde die vollständige Strukturformel zu $[K(\eta^3-C_{60})(\eta^1-THF)_5] \cdot 2THF$ bestimmt. Der kürzeste Mitte-zu-Mitte-Abstand von 9.86 Å

wurde zwischen den Fullerid-Einheiten im Kanalsystem entlang der kristallographischen *c*-Achse berechnet.

Mit Hilfe der kontinuierlichen X-Band und der gepulsten Q-Band-ESR-Spektroskopie wurde die Orientierungsabhängigkeit der Spektren und die Temperaturabhängigkeit der Linien untersucht. Die ESR-Resonanzen aller drei Fullerid-Salze sind im *g*-Bereich der freien Elektronen. Der *g*-Wert des Rb-Salzes $g_{Rb} = 2.0006$ liegt unterhalb von g_e . Die *g*-Werte der Cs- und K-Salze ($g_{Cs} = 2.0024$, $g_{Rb} = 2.0057$) sind oberhalb von g_e . Die kleinen Verschiebungen konnten als die Einwirkung der Spin-Bahn-Kopplung im C_{60} -Anion einerseits und der Beimischung der Wellenfunktion der Alkalimetall-Kationen erklärt werden. In den X- und Q-Band-Spektren wurde eine minimale Orientierungsabhängigkeit der Signale detektiert. Sie resultiert aus der Jahn-Teller-Verzerrung im Fullerid-Anion, die im Bereich von nur 0.1 eV liegt. Außerdem wurden in den Q-Band-ESE-Spektren weitere paramagnetische Verunreinigungen festgestellt, die zu einer scheinbar anisotropen Linienform führten. Die temperaturabhängigen Messungen zeigten aufgrund der zunehmenden Spin-Rotationswechselwirkung eine kontinuierliche Zunahme der Linienbreiten bei Rb- und Cs-Systemen.

Eine ungewöhnliche Linienform wurde beim KC_{60} -Einkristall im Temperaturbereich zwischen 40 und 240 K beobachtet. Die asymmetrische Linie, die sogenannte Dyson-Linie, kann nur in Systemen mit leitenden Elektronen beobachtet werden. Die Leitfähigkeit der Kalium-Probe konnte nur in der Position beobachtet werden, wenn der Winkel zwischen der kristallographischen *c*-Achse und dem elektrischen Feldgradienten der Mikrowelle größer als 90° war. Die höchste Leitfähigkeit wurde bei der parallelen Position (Winkel von 180°) detektiert. Mit Hilfe der Dyson-Theorie für die leitenden Elektronen wurde die thermische Aktivierung des leitenden Zustandes von 49 meV bestimmt. Somit wurde eine eindimensionale Leitfähigkeit im $[K(\eta^3-C_{60})(\eta^1-THF)_5] \cdot 2THF$ -System zwischen den Fullerid-Schichten und nicht entlang der kürzesten Fullerid-Abständen [65, 67, 175, 176] beobachtet. Die experimentellen Ergebnisse wurden zusätzlich durch die theoretischen Berechnungen ergänzt [174].

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen und die ESR-Magnetisierung zeigten unterschiedliche temperaturabhängige Phasenübergänge. Im Tieftemperaturbereich unter 10 K wurde ein Phasenübergang bei allen drei Fullerid-Verbindungen beobachtet. Die plötzliche Abnahme des Paramagnetismus resultiert aus der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den paramagnetischen Fullerid-Anionen, die in der Kristallstruktur lokal zu Dimeren

$(C_{60})_2^{2-}$ -Einheiten bilden. Ein weiterer Phasensprung wurde in Rb- und Cs-Verbindungen bei 150 K detektiert und als der Übergang zwischen dem statischen und dynamischen Jahn-Teller-Effekt identifiziert. Der zweite Phasensprung im Kalium-Salz findet bei 240 K statt und ist mit dem Verlust der Leitfähigkeit verbunden. Diese Phasenumwandlung resultiert aus der schnelleren Rotation der Fullerid-Käfige. Die Änderung der Einkristallstruktur konnte auch mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

7 Summary

This dissertation is composed of three parts that deal with the investigation of benzene oxidation on copper modified H,Na-ZSM-5 zeolites with molecular oxygen, characterization of Pt-cluster in iron-free and ferrous KL zeolites and spectroscopic investigations of the alkali-metal fullerenes. The main aim of research was the experimental implementation, support and further development of the home built pulsed Q-band ESE spectrometer [69]. The advantages of the pulsed ESR methods, like ESE-ESR, the pulsed Electron-Nuclear-Double-Resonance and the relaxation time measurements were used by the experiments in relation to the particular system and complemented with the classic cw ESR technique.

Investigations of the benzene oxidation on Cu/ZSM-5

The alternative one-step oxidation of benzene could have enormous ecological and economical advantages to the commercially used three-step cumene process. The desired and environmentally friendly catalytic systems for such an oxidation process are copper modified ZSM-5 zeolites. However, the alternative catalyst has no industrial application for the phenol production due to the very small phenol yields. From the catalytic point of view, the structure and catalytic activity of the transition metal complexes in the zeolite pores are of particular interest. The study of benzene oxidation with molecular oxygen is particularly important for the understanding of the elementary reaction steps. The catalyst precursors were prepared by liquid ion exchange in a copper nitrate solution at 353 K. The acid and sodium form of the commercially available ZSM-5 zeolites was used as a support for the catalytically active copper centers. The Cu content of both catalyst samples was determined by atomic absorption spectroscopy to 1.1 wt.% for Cu/HZSM-5 and 0.7 wt.% for Cu/NaZSM-5 zeolite. The characterization of the unloaded Cu/Na,H-ZSM-5 samples showed the formation of the copper(II) centers in different environments of the zeolite. The activation procedure influenced enormously the physical and chemical

properties of the catalyst. The cw X-band and pulsed Q-band ESR spectra show axially symmetric ESR signals observed in the sodium and the protonated form of the Cu/ZSM-5 zeolite with $g_{\parallel,1} = 2.315$ (α 3-sites), $g_{\parallel,2} = 2.283$ (γ 6-sites) and $g_{\perp,1} = 2.065$. The catalyst samples were activated in vacuum at 773 K. Due to the autoreduction at higher temperatures in vacuum 40% of the copper(II) fraction was reduced to the ESR inactive Cu(I). The activation of the Cu/Na,H-ZSM-5 samples in oxygen led to the formation of only one type of copper(II) metal centers at $g_{\parallel} = 2.315$. The higher copper(II) content of the oxidized sample was determined to be 90% of the total copper amount in ZSM-5 zeolites. The magnetization and relaxation studies of the magnetic and the longitudinal relaxation time behaviour showed two different antiferromagnetically coupled copper-oxygen complexes, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ and $[\text{Cu}_2(\mu - \eta^2 : \eta^2\text{-O}_2)^{2+}]$, only in the oxidized and unloaded sample of Cu/HZSM-5. In the literature [153] the copper-dioxygen complexes were been obtained and characterized using UV/VIS spectroscopy. After the benzene addition the fraction of copper(II)-cations decreased to 7% for oxidized and to 15% for in vacuum activated catalyst, respectively. The main fractions of the potentially catalytically active Cu(II)-centers were unavailable for benzene molecules due to the zeolithe topology. The reaction mechanism of the benzene cation radical formation and the reduction of Cu(II) to the ESR silent Cu(I) was described as a one-electron transfer. The analysis of the X-band ESR spectrum after the benzene adsorption on Cu/HZSM-5 showed typical poorly resolved hyperfine structure of benzene cation radicals at $g = 2.0032$. The highest concentration of the organic radicals was observed after the benzene adsorption on the oxidized Cu/H-ZSM-5 sample. It has been shown that the Brønsted acid sites are essential for the formation of the organic radical cations from unsaturated organic molecules.

The interaction between the ring protons of the adsorbed benzene with the electron spins of the catalytic active copper(II)-centers was investigated using pulsed Electron-Nuclear-Double-Resonance spectroscopy with a previously constructed Q-band ESE spectrometer. The Davies-ENDOR spectrum recorded at the electron spin transition of the organic radicals (magnetic field of 12508 G) showed four different overlapping nuclear transitions centred around the proton Zeeman frequency of 53.3 MHz. Two different proton groups could be obtained with $A_1 = 12.2$ MHz and $A_2 = 8$ MHz. The orientation-selective Davies-ENDOR spectra recorded with the magnetic field set to the g_{\perp} and g_{\parallel} of the copper(II) electron spin transition showed at least two different proton groups with an axially symmetric hyperfine coupling tensor: $A_{\perp,1} = 9$ MHz, $A_{\perp,2} = 10$ MHz and $A_{\parallel} = 14$ MHz. The

distance between detected protons and electron spins of catalytically active Cu(II)-fraction of $r_1 = 3.6 \text{ \AA}$ and $r_2 = 3.9 \text{ \AA}$ were calculated using the point-dipole approximation. Both calculated distances were identified as the C-H distances in a copper-benzene adsorption complex.

The spin trapping technique was used to observe and characterize various transient radicals. The formation of the peroxy radical $\text{PhOO}\bullet$ as a major species was monitored on the oxidized Cu/H,Na-catalysts. The difference between the two samples was in the monitored spin concentration. The spincount of the sodium sample was lower by a factor of 1000. The activation of the samples in vacuum led to formation of the minor aromatic ring containing radicals $\text{PhO}\bullet$ and $\text{Ph}\bullet$. Surprisingly, the enrichment of the reaction systems containing in vacuum activated catalysts with molecular oxygen led to a similar distribution of the transient radicals and their spin concentrations compared to oxidized and in vacuum activated systems.

Investigation of Pt clusters in KL Zeolite

Pt clusters in KL zeolite were obtained within the standard method by the ionic exchange in a flask containing the zeolite and an aqueous solution of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ at 343 K. Both KL zeolites with iron impurities and without iron were used as a cluster support. Exchanged Pt samples were calcined in flowing oxygen, reduced with hydrogen and prepared for the pulsed ESR measurements. The parameters of the synthesis are of a great importance. The formation of Pt nanoparticles could take place in zeolite pores as well as onto the external surface of the zeolite crystal. The possibility of the formation of higher agglomerates which destroy the zeolite structure cannot be excluded completely. Hydrogen reduced Pt samples are also underwent the hydrogen-deuterium exchange, and its influence on the ESR spectra was investigated.

It was shown that the pulsed ESR spectroscopy at higher frequencies is very advantageous in comparison with the conventional continuous wave X-Band ESR. The echo-detected Q-Band ESR spectra were measured with the standard Hahn-echo pulse sequence at 5 K. They showed the isotropic signal at $g = 2.3621$ from the Pt_{13} echo, the rhombic signal ($g_1 = 2.4192$, $g_2 = 2.2361$ and $g_3 = 2.0629$) from isolated Pt^+ cations and the well-known iron signal at $g = 2.0035$. The plain hyperfine structure from the icosahedral Pt_{13} cluster was detected after the deuterium exchange. This multiplet appears due to the hyperfine coupling of ^{195}Pt nuclei ($I = 1/2$) with an electron spin. ESR spectra confirmed an ico-

hedral or a cuboctahedral structure for the cluster with 12 equivalent surface Pt atoms and one core Pt atom without electron spin density. This core atom is invisible in the ESR spectrum. The pulsed ESR does not allow to distinguish between these two structures. The difference between the protons and deuterons at the cluster surface could be demonstrated by the line broadening in the ESE spectra. The isotopic hyperfine interaction of the protons is by a factor of 6.5 higher than the one of the deuterons. Therefore the ESE lines of the hydrogen reduced samples are much broader and not enough resolved. Furthermore, the formation of Pt₁₃ cluster after the deuterium reduction is energetically preferred and the ESE echoes of the D₂-reduced samples were more intensive.

The interaction between the adsorbed hydrogen and Pt surface atoms was investigated by the pulsed Electron Nuclear Double Resonance (ENDOR) technique. An axial hyperfine coupling tensor for protons with $A_{\parallel}^H = 16.4$ MHz and $A_{\perp}^H = 10.2$ MHz was calculated from the nuclear transitions in the ENDOR spectrum. The distance between the electron spin in the Pt cluster and the adsorbed hydrogen atoms was calculated from the experimentally computed hyperfine coupling constants using the point-dipole approximation. This value $r = 3.43$ Å is in a good accordance with the experimental value $r = 3.3$ Å, which was found using the HYSCORE technique for the similar systems [164, 165].

Furthermore, the longitudinal relaxation behavior of H₂-reduced Pt₁₃H_x/KL(CU) was analyzed. The temperature dependent relaxation time T_1 was investigated by means of the observation of the stimulated echo decay. It was shown that the spin lattice relaxation time of the Pt cluster in KL zeolite is not inversely proportional to the temperature (Korringa relation). Hence tiny Pt particles are not typical metal systems. Besides this system relaxes not mono- but biexponentially. Such behavior can be understood only as the result of the relaxation of other overlapping Pt systems or due to the influence of iron cations which are located near the Pt clusters. One further interesting aspect is the temperature dependence of the longitudinal relaxation time. The experimental T_1 values were plotted against the temperature giving a minimum at approximately 14 K. A similar behavior was observed only for the antiferromagnetic systems. In that way it was demonstrated that Pt₁₃ clusters in KL zeolites exhibit an antiferromagnetic coupling below 14 K.

Investigation of alkali metal fullerides

A one-step reaction was used for the synthesis of alkali metal fullerides AC₆₀ (with A = K, Rb, Cs). Ordered crystal structures were synthesized with the Schlenk technique in

a relatively short time and analyzed by X-ray diffraction, continuous X-band and pulsed Q-band ESR spectroscopy, and by SQUID measurements.

The fulleride radical anions were obtained from the commercial C_{60} fullerene by reduction with metallic zinc in a THF/octane solution. After the subsequent addition of AOH the mixtures were sealed hermetically in special ampoules. The crystal growth was accelerated by modified temperature method, which has been developed and used in the Max Planck Institute for solid state research [71].

The X-ray structure determination of Rb and Cs fullerides showed a structural similarity of the two single crystals. They crystallize in the same monoclinic space group ($Cc(9)$) and have similar lattice constants. However, the KC_{60} salt crystallizes in the orthorhombic space group ($P2_12_12(18)$). The solvent molecule tetrahydrofuran (THF) plays an important role in the structure stabilization of fulleride cages. The combination of the alkali metal cations and the THF molecules in the fulleride single crystal prevents the already known dimerization of C_{60} anions. Four of the THF solvent molecules act as monodentate ligands in the Rb and Cs structure, which are equatorially coordinated on the alkali metal cation. Two fulleride units form the axial coordination. Based upon that, the complete structural formula $[M(\eta^1-THF)_4(\eta^6-C_{60})_{2/2}]$ for Rb and Cs cations was derived. A linear system of C_{60} units with a center to center distance of 9.94 Å along the crystallographic a axis results from this structure. In the crystal structure of the potassium fullerid salt, potassium cations are coordinated by five THF molecules. The remaining axial coordination point is taken up by a fulleride unit. The complete structural formula for $[K(\eta^3-C_{60})(\eta^1-THF)_5] \cdot 2THF$ has been determined this way. The shortest center to center distance of 9.86 Å was calculated between the fulleride units in the channel system along the crystallographic c -axis.

The cw X-band and the pulsed Q-band ESR spectroscopy were used to study the orientation dependence of the spectra and the temperature dependence of the line shapes. The ESR resonances of all three fullerid salts are in the g -region of free electrons. The g -value of the Rb salt $g_{Rb} = 2.0006$ ran below g_e . The g -values of Cs and K salts ($g_{Cs} = 2.0024$, $g_{Rb} = 2.0057$) are above g_e . The small shifts could be explained as the effect of the spin orbit coupling in the C_{60} anion and the admixture of the wavefunction of the alkali metal cations. A minimal orientation dependence of the signals was detected in X- and Q-band spectra. It results from the Jahn-Teller distortion in the fulleride anion which is in the range of only 0.1 eV. Besides this, further paramagnetic impurities were found in the Q-

band ESE spectra which led to a seemingly anisotropic shape. The temperature-dependent measurements showed a steady increase in the line widths in Rb and Cs systems.

An unusual line shape was observed for the KC_{60} single crystal in the temperature range between 40 and 240 K. The asymmetrical line, the so-called Dyson line, can only be observed in systems with conduction electrons. The conductivity of the potassium sample could only be observed for the orientation where the angle between the crystallographic c-axis and the electric field vector of the microwave was greater than 90° . The highest conductivity was detected in the parallel position (angle of 180°). Using the Dyson theory for the conduction electrons, a thermal activation of the conducting state of 49 meV was determined. Therefore, the one-dimensional conductivity in the $[\text{K}(\eta^3\text{-C}_{60})(\eta^1\text{-THF})_5]\cdot 2\text{THF}$ -system was observed between the fulleride layers and not along the shortest fulleride intervals [65, 67, 175, 176]. The experimental results were supplemented by theoretical calculations [174].

Magnetic susceptibility measurements and the ESR magnetization showed different phase transitions. A phase transition was observed in all three fulleride compounds in the low temperature range at less than 10 K. A sudden decrease of the paramagnetism results from the antiferromagnetic coupling between the paramagnetic fulleride anions, which form locally $(\text{C}_{60})_2^{2-}$ dimeric units in the crystal structure. An additional phase jump were detected in Rb and Cs compounds at 150 K and identified as the transition between the static and dynamic Jahn-Teller effect. The second phase transition in the potassium salt takes place at 240 K and is combined with the loss of electrical conductivity. That phase transformation resulted from the faster rotation of the fulleride cages. The change of the single crystal structure could also be confirmed by means of X-ray structure analysis.

Literaturverzeichnis

- [1] P. J. Smeets, J. S. Woertink, B. F. Sels, E. I. Solomon, R. A. Schoonheydt, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*(8), 3573–3583.
- [2] J. Weitkamp, L. Puppe, *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, **1999**, S. 104–105.
- [3] D. Berthomieu, N. Jardillier, G. Delahay, B. Coq, A. Goursot, *Catalysis Today* **2005**, *110*, 294–302.
- [4] W. Hölderich, H. van Bekkum, „Zeolites in Organic Syntheses“ in *Introduction to Zeolite Science and Practice, Bd. 58 von Studies in Surface Science and Catalysis* (Hrsg.: E. F. H. van Bekkum, J. Jansen), Elsevier, **1991**, S. 631 – 726.
- [5] M. Ishida, Y. Masumoto, R. Hamada, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, *Journal of the chemical society -Perkin transactions 2* **1999**, (4), 847–853.
- [6] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Advances in Catalysis* **1981**, *25*.
- [7] W. Jordon, H. Barneveld, O. van Gerlich, M. Kleine-Boymann, J. Ullrich, *W. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [8] V. Zakoshansky, *Russian Journal of General Chemistry* **2009**, *79*, 2244–2266.
- [9] A. Kromer, E. Roduner, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 203–207.
- [10] A. Kubacka, Z. Wang, B. Sulikowski, V. C. Corberán, *Journal of Catalysis* **2007**, *250*(1), 184 – 189.
- [11] G. I. Panov, A. K. Uriarte, M. A. Rodkin, V. I. Sobolev, *Catalysis Today* **1998**, *41*(4), 365 – 385.
- [12] R. Burch, C. Howitt, *Applied Catalysis A: General* **1993**, *103*(1), 135 – 162.

- [13] G. Panov, *Cattech* **2000**, *4*, 18–31.
- [14] M. Häfele, A. Reitzmann, D. Roppelt, G. Emig, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *150*(1), 153 – 164.
- [15] D. Ivanov, V. Sobolev, G. Panov, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *241*, 113 – 121.
- [16] M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. ichi Mikuriya, S. Kagawa, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1986**, 1272–1273.
- [17] G. Centi, S. Perathoner, *Applied Catalysis A: General* **1995**, *132*(2), 179 – 259.
- [18] M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*(25), 7629–7640.
- [19] P. Gilot, M. Guyon, B. R. Stanmore, *Fuel* **1997**, *76*(6), 507 – 515.
- [20] M. H. Groothaert, K. Lievens, H. Leeman, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Journal of Catalysis* **2003**, *220*(2), 500 – 512.
- [21] F. Kapteijn, G. Marbán, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Journal of Catalysis* **1997**, *167*(1), 256 – 265.
- [22] G. D. Pirngruber, P. K. Roy, R. Prins, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 3939–3950.
- [23] N. V. Beznis, B. M. Weckhuysen, J. H. Bitter, *Catalysis Letters* **2010**, *138*, 14–22.
- [24] N. V. Beznis, B. M. Weckhuysen, J. H. Bitter, *Catalysis Letters* **2010**, *136*, 52–56.
- [25] M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*(5), 1394–1395.
- [26] M. A. Halcrow, P. F. Knowles, S. E. V. Phillips, *Handbook on Metalloproteins*, John Wiley & Sons, **2001**.
- [27] H. Hock, S. Lang, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1944**, *77B*, 257–264.
- [28] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie. Chemie-Basiswissen II*, Springer, **2008**.

- [29] M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami, S. Kagawa, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*(6), 903–905.
- [30] E. Suzuki, K. Nakashiro, Y. Ono, *Chemistry Letters* **1988**, *17*(6), 953–956.
- [31] A. Ribera, I. Arends, S. de Vries, J. Pérez-Ramírez, R. Sheldon, *Journal of Catalysis* **2000**, *195*(2), 287 – 297.
- [32] P. Notté, *Topics in Catalysis* **2000**, *13*, 387–394.
- [33] D. Bianchi, R. Bortolo, R. Tassinari, M. Ricci, R. Vignola, *Angewandte Chemie* **2000**, *112*(23), 4491–4493.
- [34] S. K. Das, A. K. Jr, S. Nandrajog, A. Kumar, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*(43), 7909 – 7912.
- [35] W. Zhang, J. Wang, P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chemical Communications* **1996**, 979–980.
- [36] Y. Tang, J. Zhang, *Journal of the Serbian Chemical Society* **2006**, *71*, 111–120.
- [37] T. Kitamura, H. Kanzaki, R. Hamada, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *Canadian Journal of Chemistry* **2004**, *82*(11), 1597–1605.
- [38] A. Häuser, M. Trautmann, E. Roduner, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 6954–6956.
- [39] R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, Y. Iwasawa, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*(3), 448–452.
- [40] M. Tada, Y. Uemura, R. Bal, Y. Inada, M. Nomura, Y. Iwasawa, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*(21), 5701–5706.
- [41] E. Roduner, *Nanosopic Materials. Size-Dependent Phenomena*, RCS Publishing, **2006**.
- [42] N. Watari, S. Ohnishi, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*(18), 7531–7540.
- [43] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüht, J. Weitkamp (Hrsg.:), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2008**.

- [44] Y. Akdogan, S. Anantharaman, X. Liu, G. K. Lahiri, H. Bertagnolli, E. Roduner, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*(6), 2352–2359.
- [45] X. Liu, H. Dilger, R. A. Eichel, J. Kunstmann, E. Roduner, *ChemInform* **2006**, *37*(16), 2013–2023.
- [46] E. J. Creighton, A. C. T. van Duin, J. C. Jansen, a. W. Z. P. J. Kooyman, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4637–4642.
- [47] J. Bartolomé, F. Bartolomé, L. M. García, E. Roduner, Y. Akdogan, F. Wilhelm, A. Rogalev, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 014404.
- [48] W. Sachtler, *Catalysis Today* **1992**, *15*, 419 – 429.
- [49] B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*(26), 4545–4558.
- [50] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F. A. Thiel, *Nature* **1991**, *350*(6316), 320–322.
- [51] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*(6319), 600–601.
- [52] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2830–2832.
- [53] K. Holczer, O. Klein, S. Huang, *Science* **1991**, *252*, 1154–1157.
- [54] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, *Nature* **1991**, *352*(6332), 222–223.
- [55] K. Tanigaki, I. Hirose, T. W. Ebbesen, J. Mizuki, Shimakawa, Y. Kubo, J. S. Tsai, S. Kuroshima, *Nature* **1992**, *356*(6368), 419–421.
- [56] S. Margadonna, K. Prassides, *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *168*(2), 639 – 652.
- [57] O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69*, 575–606.

- [58] J. Arvanitidis, K. Papagelis, T. Takenobu, I. Margiolaki, K. Brigatti, K. Prassides, Y. Iwasa, A. Lappas, *Physica B: Condensed Matter* **2003**, *326*, 572 – 576.
- [59] H. H. Wang, A. M. Kini, B. M. Savall, K. D. Carlson, J. M. Williams, K. R. Lykke, P. Wurz, D. H. Parker, M. J. Pellin, . et al., *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*(14), 2838–2839.
- [60] H. H. Wang, A. M. Kini, B. M. Savall, K. D. Carlson, J. M. Williams, M. W. Lathrop, K. R. Lykke, D. H. Parker, P. Wurz, . et al., *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*(15), 2962–2963.
- [61] D. R. Buffinger, R. P. Ziebarth, V. A. Stenger, C. Recchia, C. H. Pennington, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*(20), 9267–9270.
- [62] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes - Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, **2005**.
- [63] M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, R. Tycko, A. P. Ramirez, G. Dabagh, S. E. Barrett, *Nature* **1992**, *356*(6368), 416–418.
- [64] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579–1581.
- [65] O. Chauvet, G. Oszlányi, L. Forro, P. W. Stephens, M. Tegze, G. Faigel, A. Jánossy, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2721–2724.
- [66] P. Surán, K. Németh, *Solid State Communications* **1994**, *92*(5), 407 – 411.
- [67] A. Jánossy, N. Nemes, T. Fehér, G. Oszlányi, G. Baumgartner, L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2718–2721.
- [68] P. Launois, R. Moret, J. Hone, A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4420–4423.
- [69] I. Tkach, A. Baldansuren, E. Kalabukhova, S. Lukin, A. Sitnikov, A. Tsvir, M. Ischenko, Y. Rosentzweig, E. Roduner, *Applied Magnetic Resonance* **2008**, *35*, 95–112.
- [70] M. Rolf, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczek, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*(7), 4077–4098.
- [71] N. Kozhemyakina, J. Nuss, M. Jansen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635*(9-10), 1355–1361.

- [72] M. E. Davis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, *30*, 1675–1683.
- [73] P. Payra, P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., **2003**.
- [74] D. S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J. A. M. and Hideo Minato, E. H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. I. Ross, R. A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, *The Canadian Mineralogist* **1997**, *35*, 1571–1606.
- [75] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175–188.
- [76] W. Löwenstein, *American Mineralogist* **1954**, *39*, 92.
- [77] J. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, DecaGen Ltd., **1998**.
- [78] L. B. McCusker, C. Baerlocher, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier B.V., **2007**, S. 13–36.
- [79] C. Baerlocher, L. McCusker, D. Olson, *Atlas of Zeolites Framework Types*, 6. Aufl., Elsevier, **2007**.
- [80] R. M. Barrer, H. Villiger, *Zeitschrift für Kristallographie* **1969**, *128*, 352–370.
- [81] J. Weitkamp, L. Puppe, *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, Springer, **1999**, S. 81–179.
- [82] H. van Bekkum, E. Flanigen, P. Jacobs, J. Jansen (Hrsg.:), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [83] H. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.:), *Molecular Sieves: Characterization I*, Springer-Verlag, **2004**, S. 82.
- [84] J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, W. K. Hall, *The Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69*(6), 2117–2126.
- [85] V. Kazansky, *Catalysis Today* **1988**, *3*(5), 367 – 372.
- [86] P. A. Jacobs, H. K. Beyer, *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*(9), 1174–1177.

- [87] G. Köhl, *Molecular Sieves*, Leuven University Press, **1973**, S. 227.
- [88] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*(6042), 162–163.
- [89] E. Rohlfiing, D. Cox, A. Kaldor, *Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*(7), 3322–3330.
- [90] H. W. Kroto, *Carbons* **1992**, *30*, 1139–1141.
- [91] R. Fuller, *Inventions - The Patented World of Buckminster Fuller*, St. Martin's Press: New York, **1983**.
- [92] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, (20), 1423–1425.
- [93] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung*, B.G. Teubner Verlag, **2007**.
- [94] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund (Hrsg.:), *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, **1996**.
- [95] W. H. Green, S. M. Gorun, G. Fitzgerald, P. W. Fowler, A. Ceulemans, B. C. Titeca, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*(36), 14892–14898.
- [96] P. D. W. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R. Bolskar, Y. Sun, C. A. Reed, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*(10), 2907–2914.
- [97] M. M. Khaled, R. T. Carlin, P. C. Trulove, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*(8), 3465–3474.
- [98] K. Ishii, A. Fujiwara, H. Suematsu, Y. Kubozono, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 134431.
- [99] P. C. Eklund, A. Rao (Hrsg.:), *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
- [100] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*(6291), 354–358.
- [101] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*(24), 8634–8636.

- [102] A. Weston, M. Murthy, S. Lalvani, *Fuel Processing Technology* **1995**, *45*(3), 203 – 212.
- [103] L. P. F. Chibante, A. Thess, J. M. Alford, M. D. Diener, R. E. Smalley, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*(34), 8696–8700.
- [104] G. Peters, M. Jansen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*(2), 223–224.
- [105] M. Jansen, G. Peters, N. Wagner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1995**, *621*(4), 689–693.
- [106] A. Mueller, K. Ziegler, K. Y. Amsharov, M. Jansen, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*(2), 268–272.
- [107] P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*(9), 4145–4146.
- [108] W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, W. E. Broderick, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*(37), 9580–9581.
- [109] P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science* **1991**, *253*(5017), 301–302.
- [110] A. Mrzel, A. Omerzu, P. Umek, D. Mihailovic, Z. Jaglicic, Z. Trontelj, *Chemical Physics Letters* **1998**, *298*, 329 – 334.
- [111] C. A. Reed, R. D. Bolskar, *Chemical Reviews* **2000**, *100*(3), 1075–1120.
- [112] R. E. Douthwaite, A. R. Brough, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *0*(3), 267–268.
- [113] S. Eaton, G. Eaton, *Applied Magnetic Resonance* **1996**, *11*, 155–170.
- [114] T. Kato, T. Kodama, T. Shida, *Chemical Physics Letters* **1993**, *205*, 405 – 409.
- [115] N. Koga, K. Morokuma, *Chemical Physics Letters* **1992**, *196*, 191 – 196.
- [116] R. D. Bolskar, S. H. Gallagher, R. S. Armstrong, P. A. Lay, C. A. Reed, *Chemical Physics Letters* **1995**, *247*, 57 – 62.

-
- [117] M. Brustolon, E. Giamello (Hrsg.:), *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*, John Wiley & Sons, Inc., **2009**.
- [118] J. A. Weil, J. Bolton (Hrsg.:), *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [119] G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, R. Weber (Hrsg.:), *Quantitative EPR*, Springer, **2010**.
- [120] G. Jeschke, Vorlesungsskript, Universität Konstanz, **2008**.
- [121] J. Disselhorst, H. Vandermeer, O. Poluektov, J. Schmidt, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, *115*(2), 183 – 188.
- [122] A. Schweiger, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, *30*(3), 265–292.
- [123] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580–594.
- [124] A. Schweiger, *Angewandte Chemie-International Edition* **1991**, *30*(3), 265–292.
- [125] A. Schweiger, R. Ernst, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1988**, *77*(3), 512 – 523.
- [126] D. Goldfarb, S. Contarini, L. Kevan, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction I* **1988**, *84*, 2335–2346.
- [127] W. B. Mims, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1965**, *283*(1395), 452–457.
- [128] E. Davies, *Physics Letters A* **1974**, *47*(1), 1 – 2.
- [129] A. Schweiger, G. Jeschke (Hrsg.:), *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*, Oxford University Press, **2001**.
- [130] D. Goldfarb, *EPR Newsletter* **2006**, *16*, 29–38.
- [131] D. Murphy, R. Farley, *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 249–268.
- [132] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley: New Jersey, **2005**.

-
- [133] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Structure and Dynamics. Vol I*, Springer-Verlag, **2007**.
- [134] S. Blundel, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press Inc., **2001**.
- [135] B. Josephson, *Physics Letters* **1962**, 1(7), 251 – 253.
- [136] J. Clarke, A. Braginski (Hrsg.:), *The SQUID Handbook*, Wiley: Weinheim, **2004**.
- [137] P. Carl, P. Höfer, *Bruker Spin Report* **2008**, 159, 17–21.
- [138] G. A. Bain, J. F. Berry, *Journal of Chemical Education* **2008**, 85(4), 532.
- [139] S. Stoll, A. Schweiger, *Journal of Magnetic Resonance* **2006**, 178(1), 42 – 55.
- [140] G. Feher, A. F. Kip, *Phys. Rev.* **1955**, 98, 337–348.
- [141] R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **1954**, 96, 266–279.
- [142] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **1955**, 98, 349–359.
- [143] R. Hamada, Y. Shibata, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5(5), 956–965.
- [144] M. Iwamoto, K. Maruyama, N. Yamazoe, T. Seiyama, *The Journal of Physical Chemistry* **1977**, 81(7), 622–629.
- [145] S. C. Larsen, A. Aylor, A. T. Bell, J. A. Reimer, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98(44), 11533–11540.
- [146] G. T. Palomino, P. Fiscaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104(17), 4064–4073.
- [147] P. J. Carl, S. C. Larsen, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104(28), 6568–6575.
- [148] M. W. Anderson, L. Kevan, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91(15), 4174–4179.
- [149] A. V. Kucherov, J. L. Gerlock, H.-W. Jen, M. Shelef, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98(18), 4892–4894.

- [150] J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruazkova, D. Kaucky, B. Wichterlova, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*(44), 16327–16337.
- [151] B. Goodman, W. Schneider, K. Hass, J. Adams, *Catalysis Letters* **1998**, *56*, 183–188.
- [152] L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*(7), 1114–1137.
- [153] A. B. Ene, M. Bauer, T. Archipov, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*(24), 6520–6531.
- [154] V. Ramamurthy, J. Caspar, D. Corbin, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*(2), 594–600.
- [155] A. B. Ene, T. Archipov, E. Roduner, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*(34), 14571–14578.
- [156] A. Tabler, A. Häusser, E. Roduner, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2013**, eingereicht.
- [157] S. H. Baek, M. Luban, A. Lascialfari, E. Micotti, Y. Furukawa, F. Borsa, J. van Slageren, A. Cornia, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 134434.
- [158] T. Archipov, S. Santra, A. B. Ene, H. Stoll, G. Rauhut, E. Roduner, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*(10), 4107–4116.
- [159] E. G. Janzen, *Accounts of Chemical Research* **1971**, *4*(1), 31–40.
- [160] M. Conte, V. Chechik, *Chemical Communications* **2010**, *46*(22), 3991–3993.
- [161] M. Pinteala, S. Schlick, *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*(10), 1779–1787.
- [162] C. Chignell, A. Motten, R. Sik, C. Parcker, K. Rezska, *Photochemistry and Photobiology* **1994**, *59*(1), 5–11.
- [163] H. Karoui, F. Chalier, J.-P. Finet, P. Tordo, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, *9*(7), 2473–2480.
- [164] T. Schmauke, R.-A. Eichel, A. Schweiger, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*(14), 3076–3084.

- [165] X. Liu, Dissertation, Universität Stuttgart, **2006**.
- [166] D. Goldfarb, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*(20), 2325–2343.
- [167] Y. Krämer, Masterarbeit, Universität Stuttgart, **2011**.
- [168] K. Y. Amsharov, Y. Krämer, M. Jansen, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*(49), 11640–11643.
- [169] D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*(28), 4829–4832.
- [170] C. Janiak, S. Mühle, H. Hemling, K. Köhler, *Polyhedron* **1996**, *15*(9), 1559 – 1563.
- [171] L. Pardi, J. Krzystek, J. Telser, L. Brunel, *Journal of Magnetic Resonance* **2000**, *146*(2), 375–378.
- [172] D. V. Savchenko, E. N. Kalabukhova, A. Poepl, E. N. Mokhov, B. D. Shanina, *Phys. Status Solidi* **2011**, *248*(12), 2950–2956.
- [173] G. Oszlányi, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, L. Granasy, S. Pekker, P. Stephens, G. Bendele, R. Dinnebier, G. Mihaly, A. Janossy, O. Chauvet, L. Forro, *Physical Review B* **1995**, *51*(18), 12228–12232.
- [174] A. Kromer, K. Y. Amsharov, U. Wedig, E. Roduner, M. Jansen, **2013**, in Vorbereitung.
- [175] F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, O. Legeza, A. Janossy, G. Oszlányi, Chauvet, L. Forró, *Physical Review B* **1995**, *51*(20), 14794–14797.
- [176] J. Robert, P. Petit, J. Andre, J. Fischer, *Solid State Communications* **1995**, *96*(3), 143–146.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Cumol-Prozess.	9
3.1	Sekundäre Baueinheiten der Zeolithen (SBU) [77].	23
3.2	Ausbildung der ZSM-5 Struktur: a) TO_4 -Tetraeder als Grundeinheit, b) Pentasil-Einheit, c) Pentasil-Kanäle mit Inversionszentrum in der Mitte der Struktur, d) räumliche Struktur der Elementarzelle senkrecht zur c-Achse und e) sinusförmige und gerade Kanäle des Zeoliths ZSM-5 [79].	25
3.3	Struktur von LTL-Zeolith: a) TO_4 -Tetraeder als Grundeinheit, b) 6-6 sekundäre Baueinheit (SBU), c) Cancrinit-Käfig, d) Säule aus alternierenden 6-6-SBU und Cancrinit-Käfigen, e) Gerüststruktur von LTL mit 10-Ring-Poren [79].	26
3.4	Bildung von Lewis-Zentren.	31
3.5	Struktur (links) und ^{13}C -NMR-Spektrum (rechts) von Fulleren C_{60} [62].	33
3.6	HOMO- und LUMO-Molekülorbitale von Fulleren C_{60} und einigen Fullerenanionen C_{60}^{n-} , mit $n = 1, 3$ und 6 [95].	35
3.7	Aufbau einer Graphitverdampfungsanlage nach Krätschmer und Huffman [100].	36
3.8	Fullerengenerator Solar1 [103]: Parabolspiegel (A), Kohlenstoffquelle (B), Gasvorwärmer (C), isolierte Verbindungen zum Gasvorwärmer (D) und Glasrohr (E).	38
3.9	Erlaubte Werte vom Gesamtspindrehimpuls $\sqrt{S(S+1)}$ und seiner M_S -Komponente entlang einer willkürlich gewählten Achse (vertikale Linie) für a) $S = 1/2$, b) $S = 1$, und c) $S = 3/2$	44
3.10	Energieniveau-Diagramm mit dazugehörigen Wechselwirkungen und Übergänge für ein System mit einem ungepaarten Elektron ($S = 1/2$) und einem Kern ($I = 3/2$).	48

3.11	Orbitalaufspaltung von Cu^{2+} im oktaedrischen und tetragonal verzerrten Kristallfeld.	52
3.12	Zwei-Puls-Echo-Sequenz (Hahn-Echo) und zeitliche Entwicklung der Magnetisierung [120]	53
3.13	Gepulste ENDOR-Sequenzen. a) Mims-ENDOR-Pulssequenz, b) Populationsänderung von Zuständen im System $S = 1/2, I = 1/2$, c) Davies-ENDOR-Pulssequenz [120].	56
4.1	Im Institut entwickelte Flussapparatur für <i>in-situ</i> Untersuchungen von Benzol- und Sauerstoffadsorption mittels c.w. ESR.	66
4.2	Blockbilddiagramm des im Institut gebauten gepulsten Q-Band-ESR-Spektrometers [69].	67
4.3	Anordnung der wichtigsten Bauteile in der gepulsten Q-Band-ESR-Mikrowellenbrücke. 1: Gunn-Oszillator; 2: Isolator; 3: bidirektionaler Koppler; 4: Phasenregler; 5: PIN-Modulator; 6: Zweikaskaden-Verstärker; 7, 12: Amplitudendetektor; 8: Dämpfungsglied; 9: ENDOR-Einheit; 10: Zirkulator; 11: Resonator; 13: Schutzschalter; 14: Kleinsignalverstärker (LNA); 15: Brückenmischer; 16: Oszilloskop.	69
4.4	Zylindrischer TE_{011} -Resonator [69].	71
5.1	Spinkonzentration der ESR-aktiven Cu(II) -Zentren nach der Behandlung der Proben.	79
5.2	c.w. X-Band-ESR-Spektren von aktivierten Zeolith-Proben bei 5 K: Natrium-Form (oben) und H-Form (unter). Aktivierung der Proben: im Vakuum (schwarze Kurve) und im Sauerstoff (blaue Kurve).	82
5.3	Senkrechte Komponente der axialsymmetrischen Spektren von Cu/HZSM-5 bei 5 K (blaue Kurve: aktiviert im Sauerstoff, schwarze Kurve: aktiviert im Vakuum).	83
5.4	Gepulste ESE-detektierte Q-Band-Spektren von Cu/HZSM-5 (blaue Kurve: aktiviert im Sauerstoff, schwarze Kurve: aktiviert im Vakuum) ($T = 6$ K).	85
5.5	1. Ableitung der gepulsten ESE-detektierten Q-Band-Spektren von Cu/HZSM-5 (blaue Kurve: aktiviert im Sauerstoff, schwarze Kurve: aktiviert im Vakuum.	86

5.6	Struktur von ZSM-5 mit eingezeichneten sechseckigen Plätzen α, β, γ und einem fünfeckigen planaren Platz σ	88
5.7	Struktur der Kupfer-Koordinationskomplexe an den $\alpha 3$ - (links) und der $\gamma 6$ - (rechts) Plätze im ZSM-5. Gerüst-Sauerstoffatome sind mit roter Farbe markiert.	89
5.8	Magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ als Funktion der Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 2000 G. (oben: Cu/HZSM-5 aktiviert im Vakuum, unten: Cu/HZSM-5 aktiviert im Sauerstoff). Die rote Kurve repräsentiert die Anpassung der experimentellen Ergebnisse mit Hilfe der Gleichung 5.9.	90
5.9	Unterschiedliche Bindungsgeometrien der katalytisch aktiven Kupfer-Sauerstoff-Intermediaten [70].	91
5.10	X-Band-ESR-Spektren von Cu/HZSM-5 nach der schrittweisen Benzoladsorption bei Raumtemperatur (links). Ausschnitt der parallelen Komponente des Cu(II)-Spektrums mit zwei unterschiedlichen paramagnetischen Zentren (rechts).	96
5.11	Gesamtspinzahl der Cu(II)/HZSM-5- und Cu(II)/NaZSM-5-Proben als Funktion der adsorbierten Benzolmoleküle.	97
5.12	In situ Spinzahländerung von Cu/H,Na-ZSM-5-Proben unter dem kontinuierlichen Benzolfluss von $2.4 \cdot 10^{-5}$ mol/s bei $T = 343$ K.	98
5.13	Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum des Benzol-Peaks im Cu/HZSM-5-Zeolith aufgenommen bei Raumtemperatur.	100
5.14	Q-Band-ESE-ESR-Spektren der Proben Cu/HZSM-5 _{vac.} und Cu/HZSM-5 _{ox.} nach der Benzoladsorption (links). Das Spin-Echo des organischen Radikals (rechts).	101
5.15	Relaxationraten $1/T_1$ der Cu/HZSM-5 _{vac.} -Probe vor und nach der Benzoladsorption gemessen bei 12000 G.	103
5.16	Relaxationraten $1/T_1$ der Cu/HZSM-5 _{ox.} -Probe vor und nach der Benzoladsorption gemessen bei 12000 G.	103
5.17	Experimentelles Davies-ENDOR-Spektrum der Cu/HZSM-5 _{ox.} -Probe mit adsorbiertem Benzol aufgenommen bei $T = 10$ K und einem Magnetfeld von 12508 G.	104

5.18	Experimentelles Davies-ENDOR-Spektrum der Cu/HZSM-5 _{ox.} -Probe mit adsorbiertem Benzol aufgenommen bei T = 10 K und einem Magnetfeld von 12000 G.	105
5.19	Experimentelles Davies-ENDOR-Spektrum der Cu/HZSM-5 _{ox.} -Probe mit adsorbiertem Benzol aufgenommen bei T = 10 K und einem Magnetfeld von 10780 G.	106
5.20	Reaktionsschema der Spin-Trap-Methode mit DMPO und einem freien Radikal •R.	111
5.21	ESR-Spektren der Cu/HZSM-5/Cyclohexan-Mischung nach der Benzoladsorption (rote Kurve: ohne Zugabe von DMPO, blaue Kurve: mit Zugabe von DMPO).	114
5.22	ESR-Spektrum von DMPO-OOPh gebildet über dem im Sauerstoff aktivierten Cu/HZSM-5 (System 1).	115
5.23	ESR-Spektrum von DMPO-Addukten gebildet über den im Vakuum aktivierten Cu/HZSM-5. a: DMPO-OPh, b: DMPO-OOPh, c: DMPO-Ph und d: Zerfallsprodukt von DMPO (System 3).	115
5.24	ESR-Spektrum von DMPO-Addukten gebildet über den im Sauerstoff aktivierten Cu/HZSM-5 mit zusätzlicher Sauerstoffanreicherung. a: DMPO-OPh, b: DMPO-OOPh, c: DMPO-Ph und d: Kohlenstoff-zentriertes DMPO-Spinaddukt (System 5).	117
5.25	Gesamtspinzahl von DMPO-Spinaddukten berechnet für alle gemessenen Systeme. Die y-Skala der blauen Säulen ist rechts dargestellt.	117
5.26	ESE-ESR-Spektrum von Pt ₁₃ /KL(CU) aufgenommen mit unterschiedlichen Pulslängen bei 5 K	125
5.27	Das experimentelle und simulierte Tieffeldspektrum (1. Ableitung) von Pt ₁₃ /KL(CU)	125
5.28	Schematische Darstellung der Hyperfeinstruktur für n äquivalente Pt-Kerne mit I = 1/2 und der Hyperfeinkopplungskonstante A ^{Pt} [165].	126
5.29	Abgeleitete ESE-ESR-Spektren der reduzierten (Pt ₁₃ Hx/KL) und desorbierten (Pt ₁₃ /KL) Probe und ihre Differenz.	128
5.30	Experimentelles ESE-ESR Spektrum im Q-Band von eisenhaltiger (CU) und eisenfreier (SC) Pt ₁₃ D _x /KL-Probe.	129

5.31	Erste Ableitung des Platin-Signals der eisenfreien Probe im Tieffeld (aus der Abbildung 5.20)	129
5.32	Experimentelles und simuliertes Davies-ENDOR-Spektrum von $\text{Pt}_{13}\text{H}_x/\text{KL}(\text{CU})$ -Probe reduziert im Wasserstofffluss.	131
5.33	Relaxationszeit T_1 als Funktion der Temperatur gemessen an der $\text{Pt}_{13}\text{H}_x\text{KL}(\text{CU})$ -Probe bei einem Magnetfeld von 10614 G.	133
5.34	Links: Apparatur zur Vorbereitung vom Lösungsmittel. Rechts: Das Prinzip der <i>Temperaturdifferenzmethode</i> [71].	137
5.35	Sandwich-ähnlicher Komplex $[\text{M}(\text{THF})_4(\eta^6\text{-C}_{60})_{2/2}]$ (links). Kanalstruktur von C_{60} -M-Einheiten entlang [010] mit einer Elementarzelle aus vier Fullerid-Anionen (rechts) [168].	140
5.36	Koordinationskomplex der Verbindung $[\text{K}(\eta^3\text{-C}_{60})(\eta^1\text{-THF})_5]\cdot 2\text{THF}$ (links). Isolierte Fullerid-Kanäle entlang der c-Achse des Einkristalls (rechts). Die dargestellte Struktur wurde von Herrn Dr. K. Amsharov am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung bestimmt.	141
5.37	Orientierungsabhängige X-Band-ESR-Spektren von $\text{Rb}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ (oben) und $\text{Cs}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ (unten).	143
5.38	Orientierungsabhängigkeit des Spinechos vom $\text{Cs}(\text{THF})_4$ -Einkristall im Q-Band.	144
5.39	Experimentelle und simulierte ESE-ESR-Spektren von Rb- und Cs-Verbindungen aufgenommen bei 5 K.	146
5.40	c.w.-X-Band-ESR-Spektren von RbC_{60} -Einkristall aufgenommen bei 5 K unter Hochvakuum (schwarz) und unter Sauerstoffatmosphäre (blau).	146
5.41	Temperaturabhängige Linienreiten von Rubidium- und Cäsiumfulleriden.	147
5.42	Inverse paramagnetische Spinsuszeptibilität als Funktion der Temperatur von $\text{Rb}(\text{THF})_4\text{C}_{60}$ gemessen bei 10000 G.	148
5.43	Das normierte Spinechointegral beider Verbindungen als Funktion der Temperatur aus Q-Band-ESE-ESR-Messungen.	148
5.44	Orientierungsabhängige c.w.-X-Band-ESR-Spektren des KC_{60} -Einkristalls bei 5 K (Orientierung der <i>ac</i> -Ebene ca. 60° zum äußeren Magnetfeld).	151
5.45	Temperaturabhängigkeit der ESR-Linie im X-Band vom $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5\cdot 2\text{THF}$ -Einkristall.	151

5.46 Orientierungsabhängigkeit der Spinechos vom $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2\text{THF}$ -Einkristall im Q-Band	152
5.47 Experimentelles und simuliertes ESE-ESR-Spektrum der K-Verbindung . .	152
5.48 Asymmetrieverhältnis A/B von drei unterschiedlichen Einkristallpositionen im Mikrowellenresonator. Orientierung 1: $\angle a$ -Achse, $\vec{E} = 45^\circ$, Orientierung 2: $\angle a$ -Achse, $\vec{E} = 60^\circ$ und Orientierung 3: a -Achse $\perp \vec{E}$	155
5.49 Asymmetrieverhältnis A/B als Funktion des Winkels zwischen der kristal- lographischen a -Achse und dem E-Feld der Mikrowelle.	155
5.50 Experimentelle und simulierte Dyson-Linie mit zusätzlicher Beimischung der Lorentz-Linie (links). Inverse Diffusionszeit als Funktion der Tempera- tur (rechts)	157
5.51 Temperaturabhängige SQUID- und ESR-Magnetisierung von $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2\text{THF}$. Inverse paramagnetische susceptibilität als Funktion der Temperatur im Subdiagramm.	158

Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammensetzung einiger Zeolithe [79].	24
3.2	Charakteristika einiger Zeolithe [79].	27
5.1	Verwendete Chemikalien (Teil I).	77
5.2	Elementaranalyse der Katalysatorproben.	79
5.3	Spin-Hamiltonian-Parameter der angepassten ESR-Spektren.	87
5.4	Einstellungen am X-Band-ESR-Spektrometer.	112
5.5	Reaktionssysteme und die ESR-Parameter der DMPO-Spinaddukte	118
5.6	Verwendete Chemikalien (Teil II).	122
5.7	Liste aller Parameter aus der T_1 -Messung bei unterschiedlichen Tempera- turen.	133
5.8	Verwendete Chemikalien (Teil III).	136
5.9	Kristallographische Daten der synthetisierten Alkalimetall-Fulleriden (Die Bestimmung der Strukturen wurde von Herrn Dr. K. Amsharov am MPI für Festkörperforschung durchgeführt)	139

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AS	Ascorbinsäure
BBU	Basic Building Unit
CU	Chemie Uetikon
DAS	Dehydroascorbinsäure
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMPO	5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide
DXAFS	Energy-dispersive extended X-ray Absorption Fine Structure
ENDOR	Electron Nuclear Double Resonance
ESE	Elektronenspin echo
ESR	Elektronenspinresonanz
FAU	Zeolithe mit Faujasit-Struktur
FID	Freier Induktionszerfall
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
Gew. %	Gewichtsprozent
GPIB	General Purpose Interface Bus
H-ZSM-5	H-Form des Zeolithen ZSM-5
HOMO	höchstbesetztes Molekülorbital
HYSCORE	Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy
IMA	International Mineralogical Association
IMPATT-Diode	IMPact ionization Avalanche Transit Time Diode
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KL	Kalium-Form des LTL-Zeolithen
LAN	Local Area Network
LTL	Linde-Typ L Zeolith
LUMO	niedrigst unbesetztes Molekülorbital

MFI	Zeolithe mit Mordenit-Struktur
MO	Molekülorbital
MW	Mikrowelle
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PBU	Primary Building Unit
PIN-Diode	Positive Intrinsic Negative Diode
RF	Radiofrequenz
SBU	Secondary Building Unit
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital
SQUID	Superconducting Quantum Device
TDAE	Tetrakis(dimethylamino)ethylene
TE	Transverse Electric
THF	Tetrahydrofuran
TTL	Transistor-Transistor-Logik
z.B.	zum Beispiel
ZSM-5	Zeolite-Socony-Mobil-5