

Spektroskopische Untersuchungen der Oxidation von Benzol zu Phenol auf Cu/HY-Zeolithen in Gegenwart von Wasser

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

vorgelegt von
Anette Daniela Teifel
geb. Häußer
aus Stuttgart-Bad Cannstatt

Hauptberichter: Prof. Dr. Emil Roduner
Mitberichter: Apl. Prof. Dr. Michael Hunger
Tag der mündlichen Prüfung: 26.09.2013

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart
2013

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, den 04.07.2013

Anette Teifel

Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Emil Roduner für die hervorragende Betreuung, seine ständige Gesprächsbereitschaft, seine hilfreichen Anregungen sowie die Freiräume, die er mir bei der Umsetzung meiner wissenschaftlichen Arbeit gelassen hat, bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Michael Hunger möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Mitberichts sowie bei Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Dr. Herbert Dilger möchte ich für die ständige Diskussionsbereitschaft sowie die stetige Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen jeglicher Art und deren zeitnahe Lösung danken.

Ich möchte mich bei meiner Arbeitsgruppe für die immer freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre bedanken. Einen besonderen Dank gebührt meinen ehemaligen Zimmerkollegen Steffen Hink und Tobias Kittel für die zahlreichen wissenschaftlichen und auch nicht-wissenschaftlichen Diskussionen sowie auch Göki Kuzeci, Olga Lechner, Andreas Dreizler, Alexander Kromer, Christopher Jensen und Ramona König.

Bei Jürgen Hußke und Boris Tschertsche möchte ich mich vor allem für die Wartungsarbeiten am IR-Spektrometer bedanken. Für die rasche Umsetzungen von Spezialanfertigungen sowie Reparaturen möchte ich mich beim Glasbläser Werner Hopf und den Mitarbeitern der Werkstatt Walter Ottmüller, Thomas Weigend, Timon Gold und Jochen Graf bedanken.

Den Chemisch-technischen Assistentinnen Frau Gabriele Bräuning und Frau Beatrice Omiecienski möchte ich für die Organisation rund um den Laborbedarf bedanken.

Frau Inge Blankenship, Frau Susan Luginsland und Frau Marie-Luise Latteyer möchte ich herzlich für die Hilfe in organisatorischen Belange danken.

Meinem Forschungspraktikanten Martin Trautmann danke ich für die Durchführung zahlreicher Radikalabfangexperimente.

Bei Jan Sonntag möchte ich mich für die Organisation der Elementaranalysen bedanken.

Meinen Eltern möchte ich für den Freiraum, den sie mir mit dem Studium eingeräumt haben, danken.

Mein besonderer Dank gebührt Jens Teifel für sein Verständnis und seine Unterstützung auch in schweren Zeiten aber auch das immerwährende Interesse am Voranschreiten meiner Arbeit und den damit verbundenen Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung	1
1.2 Phenolsynthese	2
2 Grundlagen	7
2.1 Zeolithe	7
2.1.1 Faujasit (FAU)	8
2.1.2 Ionenaustausch	10
2.1.3 Technische Anwendungen von Zeolithen	11
2.2 Infrarot-Spektroskopie	13
2.2.1 Harmonischer Oszillator	13
2.2.2 Anharmonischer Oszillator	13
2.2.3 Rotationsschwingungsspektren	14
2.3 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	15
2.3.1 Magnetische Resonanz	15
2.3.2 Spin-Bahn-Kopplung	17
2.3.3 Anisotropie	18
2.3.4 Hyperfeinwechselwirkung	18
2.3.5 Heisenbergscher Spinaustausch	22
2.3.6 Radikalfänger	22
3 Experimenteller Teil	25
3.1 Allgemeine Probenpräparation	25
3.2 Aufnahme der FTIR-Spektren	25
3.3 Aufnahme der ESR-Spektren	27
3.4 Durchführung der Radikalabfangexperimente	32

3.5	GC/MS-Analyse	33
4	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	Charakterisierung der Zeolithe mittels FTIR-Spektroskopie	35
4.2	Charakterisierung der Zeolithe mittels ESR-Spektroskopie	38
4.3	Einfluss von Wasser auf den Zeolithen	40
4.4	Untersuchung der Wechselwirkung des Sauerstoffs mit Y-Zeolithen	44
4.4.1	FTIR-Spektren der Sauerstoffadsorption auf Cu/HY bei 80 K	44
4.4.2	FTIR-Spektren der Koadsorption von Sauerstoff und Wasser auf Cu/HY bei 80 K	45
4.4.3	Untersuchung der Sauerstoffadsorption auf Kupferzentren im Fluss bei 348 K mittels ESR-Spektroskopie	46
4.5	Benzoladsorption	48
4.5.1	Untersuchung der Adsorptionszentren des Benzols auf Cu/HY-Zeolithen mittels FTIR-Spektroskopie	48
4.5.2	Untersuchung des Verhaltens von Benzol auf Y-Zeolithen mittels ESR-Spektroskopie	52
4.6	Koadsorption von Benzol und Sauerstoff	58
4.6.1	Kontinuierliche Durchflussmessung am ESR-Spektrometer	58
4.7	Benzol- und Wasseradsorption	71
4.7.1	Einfluss von Wasser auf adsorbiertes Benzol auf Cu/HY untersucht mittels FTIR-Spektroskopie	71
4.7.2	Einfluss von Wasser auf adsorbiertes Benzol auf Cu/HY untersucht mittels ESR-Spektroskopie	76
4.8	Produktanalyse mittels GC/MS-Spektrometrie	83
4.8.1	Produktanalyse der ESR-Proben in wässriger Phase	83
4.8.2	Untersuchung der Direktsynthese von Phenol auf Cu/HY in der Gasphase	85
4.8.3	Untersuchung des Einflusses des Kupfers bei der Benzolumsetzung	90
4.8.4	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Reaktion	94
4.9	Radikalabfangexperimente	99
4.10	Vergleich der Benzoloxidation auf Cu/HY, HY und Cu/HZSM-5, HZSM-5 Zeolithen	102
5	Zusammenfassung	107

6 Summary	111
Abkürzungsverzeichnis	115
Literaturverzeichnis	119

1 Einleitung

1.1 Zielsetzung

Über 95% des momentan hergestellten Phenols - 2003 immerhin $7,3 \cdot 10^6$ t - werden durch den Cumol-Prozess hergestellt [1]. Dabei handelt es sich um einen dreistufigen Syntheseweg, bei dem unter anderem starke Säuren eingesetzt werden müssen und Aceton in stöchiometrischen Mengen anfällt. Daher ist aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen eine Direktoxidation von Benzol, idealerweise mit molekularem Sauerstoff, erstrebenswert. Intensiv untersucht werden hierfür metallausgetauschte Zeolithe. Je nachdem welcher Zeolith eingesetzt wird gibt es deutliche Unterschiede. Mit moderaten 10% Phenolausbeute [2] gilt Cu/HZSM-5 als einer der vielversprechendsten Katalysatoren, wohingegen auf Cu/HY bisher von keiner Phenolbildung berichtet wird.

Alternativ wird die Benzoloxidation auch in flüssiger Phase untersucht. Hierbei wird der Zeolith in mit Essigsäure angesäuerter wässriger Lösung suspendiert. Dabei wird Sauerstoff als Oxidationsmittel und Ascorbinsäure als Reduktionsmittel eingesetzt. Die erzielten Ausbeuten sowohl bei Cu/HY (2,5%) als auch bei Cu/HZSM-5 (1,7%) sind jeweils sehr niedrig [3]. Der für diese Reaktion vorgeschlagene Reaktionsmechanismus beinhaltet die Bildung von Hydroxylradikalen.

Die seither erzielten Ausbeuten mit Zeolithen als Katalysator reichen nicht aus, um den Cumol-Prozess aus wirtschaftlichen Gründen als Standardverfahren ablösen zu können. Um den Katalysator gezielt zu optimieren ist es wesentlich die Reaktion auf molekularer Ebene zu verstehen. Die Arbeit von Archipov [4] befasst sich bereits mit der Charakterisierung von Benzol- und Sauerstoffadsorptionskomplexen auf Cu/Y-Zeolithen und deren Bedeutung für die katalytische Umsetzung von Benzol zu Phenol. Diese Arbeit wird durch quantenmechanische Berechnungen von Santra [5] ergänzt. Da Wasser offensichtlich einen großen Einfluss auf das System hat, gilt es dies in der vorliegenden Arbeit näher

zu untersuchen. Ebenso wird berichtet, dass auf Cu/HZSM-5 Wasser in der Gasphase die Phenolausbeute steigern kann [6, 7]. In [6] wird dies damit begründet, dass das Wasser das Phenol von den aktiven Zentren verdrängt und somit eine Weiteroxidation des Phenols verhindert. Als Folge der Wasserzugabe stellt sich eine höhere Selektivität ein. In [7] wird dieser Effekt auf den Beitrag des Wassers zur Reoxidation des Cu(I) zu Cu(II) begründet, da hier durch die Wasserzugabe sowohl die Ausbeute an Phenol als auch an Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid zunimmt.

Daher wird hier der Einfluss von Wasser auf Sauerstoff- und Benzoladsorptionskomplexe mittels IR-Spektroskopie analysiert. Ergänzend dazu wird der Oxidationszustand des Kupfers durch die Wasserzugabe nach vorheriger Sauerstoff- und Benzolbeladung mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht. Abschließend sollen Produktanalysen klären ob eine Benzolumsetzung zu Phenol auf Cu/HY oder gar auf HY möglich ist und diese gegebenenfalls mit den Ergebnissen auf dem Cu/HZSM-5 und HZSM-5-Zeolithen [8, 9] verglichen werden.

Zur Überprüfung ob bei der Benzoloxidation in wässriger Phase tatsächlich Hydroxylradikale entstehen, wie in [3] postuliert, wird eine entsprechend präparierte Probe mittels ESR-Spektroskopie untersucht.

1.2 Phenolsynthese

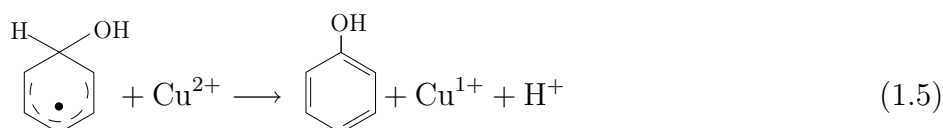
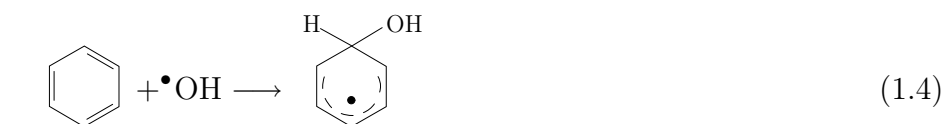
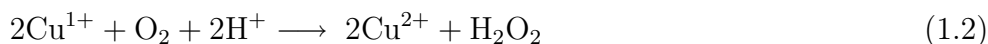
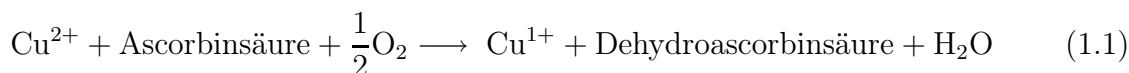
Phenol wird u.a. für die Herstellung von Phenolharzen, Adipinsäure, ϵ -Caprolactam, Bisphenol A und Phenolsulfonsäure verwendet. Es wird hauptsächlich über den dreistufigen Cumol-Prozess hergestellt, bei dem aus den zwei kostengünstigen Edukten Benzol und Propylen Phenol hergestellt wird [1, 10, 11]. Dabei wird im ersten Schritt Benzol mit Propylen zu Cumol alkyliert, welches im nächsten Schritt mit Sauerstoff zu Cumolhyperoxid oxidiert wird. Als letzter Schritt erfolgt dann die säurekatalysierte Hydrolyse zu Phenol und Aceton. Ein großer Nachteil ist allerdings der nötige Einsatz starker Säuren wie Aluminiumchlorid, Phosphor- und Schwefelsäure. Darüberhinaus hängt die ökonomische Bilanz der Phenolsynthese stark von dem Marktwert des Acetons ab, das bei diesem Prozess in stöchiometrischen Mengen anfällt. Kleinere Mengen Phenol werden zudem über die zweistufige Toluoloxidation oder aus Steinkohlenteer gewonnen [1]. Eine Direktoxidation von Benzol zu Phenol ohne Beiprodukte hätte gegenüber den herkömmlichen Verfahren deutliche Vorteile. Durch das Fenton Reagenz ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) [12],

Udenfriends Reagenz ($\text{Fe}^{2+} + \text{EDTA} + \text{O}_2 + \text{L-Ascorbinsäure}$) [13], oder auch dem Hamilton Reagenz ($\text{Fe}^{3+} + \text{Catechol} + \text{H}_2\text{O}_2$) [14] kann zwar Benzol direkt in wässriger Phase zu Phenol oxidiert werden, allerdings ist die Ausbeute bei diesen Systemen im Verhältnis zum eingesetzten Metall sehr gering [15]. Mit Cu/NaY, Cu/HY sowie Cu/H β -Zeolithen können Phenolumsetzungen von ca. 47% bei einer Selektivität von allerdings nur ca. 70% erhalten werden [16], wobei durch die Zugabe von Salzsäure die Phenolumsetzung noch etwas gesteigert werden kann. Alternativ zu Wasserstoffperoxid wird auch versucht Benzol direkt mit molekularem Sauerstoff zu oxidieren. Dies hat den offensichtlichen Vorteil der leichten Handhabung sowie der Verfügbarkeit in großen Mengen. Die Reaktion wird in wässriger Lösung mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und Ascorbinsäure als Reduktionsmittel in Anwesenheit von Essigsäure durchgeführt. Als mögliche Katalysatoren werden V/SiO₂ (3,7Gew.-%) [17] und LaO_x/HZSM-5 (4,2%) [18] untersucht.

Kitamura *et al.* haben ebenfalls die Oxidation von Benzol in Gegenwart von Cu/HY-Zeolithen in wässriger Lösung mit einer hohen Essigsäurekonzentration durchgeführt [3]. Die Ausbeute an Phenol beträgt hierbei 2,5%. Der vorgeschlagene Mechanismus ist analog zu dem in [17], nur dass hier anstelle des Vanadiums Kupfer eingesetzt wird. Dabei wird angenommen, dass das aus dem Zeolithen herausgewaschene bivalente Kupfer durch Ascorbinsäure zu monovalenten Kupfer reduziert wird. Es gilt zu beachten, dass bei der hierfür vorgeschlagenen Reaktionsgleichung die Ladungen nicht ausgeglichen sind (Reaktionsgleichung 1.1). Das monovalente Kupfer wird dann durch Sauerstoff in Anwesenheit von Protonen zu bivalentem Kupfer unter Bildung von Wasserstoffperoxid oxidiert (Reaktionsgleichung 1.2), welches dann in Hydroxylradikale zerfällt (Reaktionsgleichung 1.3). Im nächsten Schritt reagiert dann das Benzol mit den Hydroxylradikalen zu Phenol, wobei das Kupfer wieder zu monovalentem Kupfer reduziert wird (Reaktionsgleichungen 1.4 und 1.5). Allerdings müsste nach diesem Reaktionsmechanismus Ascorbinsäure in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Dies wäre ein erheblicher Nachteil für industrielle Anwendungen. Es haben sich bereits einige Studien mit der Aufklärung des Mechanismus auf Cu/HY-Zeolithen beschäftigt [19, 20, 21].

Anstelle der Essigsäure oder Salzsäure wird die Oxidation mit molekularem Sauerstoff auch in verdünnter Schwefelsäure mit CuCl als Katalysator (24%) untersucht [22]. Kunai *et al.* haben einen Katalysator bestehend aus Pd und Cu-Spezien untersucht [23]. Der Katalysator wird in dieser Studie in Benzol suspendiert und Wasserstoff- sowie Sauer-

stoffgas werden durch diese Suspension geleitet.



Neben der Reaktion in der flüssigen Phase steht auch die Reaktion in der Gasphase im Fokus. Diese hat den Vorteil dass aufwendige Abwasserreinigungen vermieden werden können. In der Gasphase ist bereits in [24] die Oxidation von Benzol mit molekularem Sauerstoff untersucht worden. Dabei sind kupferbeladene SiO_2 , $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , NaY, NaX, HX, KL, NaZSM-5 und HZSM-5 als mögliche Katalysatoren untersucht worden. Bei diesen Katalysatoren zeigten allerdings nur die zwei letztgenannten Zeolithe eine katalytische Aktivität der Phenolbildung. Die höchste Ausbeute mit 1,2% wird mit Cu/HZSM-5 erzielt. Durch das Kalzinieren dieses Katalysators Cu/HZSM-5 bei höheren Temperaturen kann die Phenolausbeute auf 4,9% erhöht werden [15]. Im Versuch die Oxidation von Phenol über Cu/HZSM-5 zu optimieren wird von [2] sowohl die Oxidation alleinig durch Sauerstoff als auch ein Sauerstoff/Wasserstoff-Gemisch untersucht. Die beste Ausbeute in Gegenwart von nur Sauerstoff liegt bei 10% und im Sauerstoff/Wasserstoff-Gemisch lediglich bei 4,2%, bei den jeweiligen optimierten Reaktionsbedingungen. In der Literatur wird Cu/HZSM-5 daher viel Interesse entgegengebracht, wie zahlreiche Veröffentlichungen belegen [2, 3, 6, 7, 25, 26, 27, 28, 29, 30]. Unter anderem haben die Studien [6, 7] ergeben, dass die Zugabe von Wasserdampf die Phenolausbeute erhöhen kann, auch wenn die Reaktion in der Gasphase ausgeführt wird. Anstelle von Wasserdampf wird auch der Zusatz von Titan (Cu/Ti/HZSM-5) untersucht, dabei soll das Titan die Reduktion des Cu^{2+} zu Cu^+ erleichtern und dadurch die Effektivität des Katalysators erhöhen [31].

Alternativ wurde durch Iwamoto et *al.* erstmals die Oxidation von Benzol zu Phenol mit

N_2O über verschiedenen Metalloxiden untersucht, wobei V_2O_5 auf SiO_2 als Trägermaterial in dieser Studie mit einer Benzolumsetzung von 11% und einer Selektivität von 45% am Besten abschnitt [32]. Auf Fe/ZSM-5 wird von Ribera *et al.* von einer Ausbeute von immerhin 27% und einer Selektivität >99% berichtet [33]. Solutia und Boreskov Institute of Catalysis haben, basierend auf N_2O als Oxidationsmittel, den AlphOXTM Prozess entwickelt. Hierbei wird Benzol direkt mit N_2O über HZSM-5 zu Phenol umgesetzt. Dieser Prozess soll mit der Adipinsäureherstellung kombiniert werden, da dort N_2O als Nebenprodukt anfällt, welches sonst teuer thermisch reduziert werden muss [1, 34]. Ein Problem bleibt allerdings die starke Deaktivierung des Zeolithen durch kohlenstoffhaltige Nebenprodukte [35]. In [35, 36] wird berichtet, dass durch Veränderung der Porosität (Verhältnis der Mesoporen zu Mikroporen) die Phenolausbeute erhöht werden kann. Durch größere Poren wird der Effekt der blockierten Poren durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen abgeschwächt. Durch Sylieren der OH-Gruppen des Zeoliths wird dieser hydrophober und fördert dadurch die Phenoldesorption, was ebenfalls zu einer höheren Phenolausbeute führt [36].

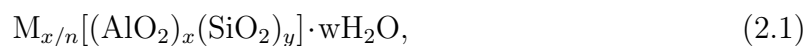
Die Reaktion auf Pt- VO_x (1%) und Pd- VO_x (0,2%) in [37] hat neben den geringen Phenolausbeuten den weiteren Nachteil, dass hier H_2 und O_2 zusammen über den Katalysator geleitet werden. Eine elegantere Methode ist dagegen die Oxidation von Benzol über einer Pd-Membran. Dabei kann eine Benzolumsetzung von 2-16% bei einer Selektivität von 80-97% bei moderaten 250 °C erhalten werden [38]. Der Vorteil dieser Phenolsynthese ist, dass H_2 und O_2 nicht miteinander vermischt werden, sondern durch die Pd-Membran voneinander getrennt sind. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit einer Detonation deutlich gesenkt. Molinari *et al.* haben 2010 einen Übersichtsartikel über die Phenolsynthesen veröffentlicht [39].

2 Grundlagen

2.1 Zeolithe

Es gibt natürliche und synthetische Zeolithe, dabei handelt es sich vorwiegend um kristalline, hydratisierte Aluminosilikate, die zumeist Alkali- und Erdalkalimetallionen enthalten. Sie bestehen aus SiO_4 - und AlO_4^- -Tetraedern, die über Ecken dreidimensional miteinander verknüpft sind, wobei allerdings aufgrund der hohen Ladungsdichte am Aluminium benachbarte Aluminiumtetraeder nicht über ein gemeinsames Sauerstoffatom miteinander verbunden sind [40]. Allgemein wird auch anstelle von Si und Al von T-Atome gesprochen, denn das Zentralatom neben Al kann auch durch andere Atome, die tetraedrisch koordinieren können, ersetzt werden. Dabei kann in das Zeolithgerüst sowohl eine negative Ladung wie im Falle von Al, als auch eine positive Ladung, wie im Falle von P eingeführt werden.

Die empirische Formel für Aluminosilikate lautet:



wobei das Kation M die Wertigkeit n besitzt, w die Anzahl der gebundenen Wassermoleküle und x und y die Gesamtzahl der Tetraeder pro Elementarzelle angibt. Das y/x -Verhältnis nimmt für gewöhnlich, abhängig von der Struktur, Werte zwischen 1 und 5 an [41].

Durch das Verknüpfen der TO_4 -Tetraeder können in den Zeolithen Kanäle und Hohlräume gebildet werden. Diese können dann Wasser und die Gegenionen zur Stabilisierung der Gerüstladung enthalten. Durch Verknüpfung der TO_4 -Tetraeder werden die sekundären Einheiten (SBU = Secondary Building Units) erhalten (vgl. Abbildung 2.1). Die nächst größere Einheit bilden die Käfige, die ihrerseits wiederum dreidimensional periodisch miteinander verknüpft sind. Dadurch werden dann schließlich die typischen Kanal-

bzw. Porenstrukturen erhalten. Die Porenöffnung wird dabei durch die Größe des Rings, also die Anzahl der beteiligten T-Atome, beschrieben. Ein Ring mit 8 T-Atomen wird dabei als eine kleine Porenöffnung betrachtet. Bei 10 T-Atomen liegt man im mittleren Bereich und ab 12 T-Atomen spricht man schon von einem großen Ring, mit einem freien Durchmesser von jeweils ca. 0,45, 0,55, und 0,77 nm [41].

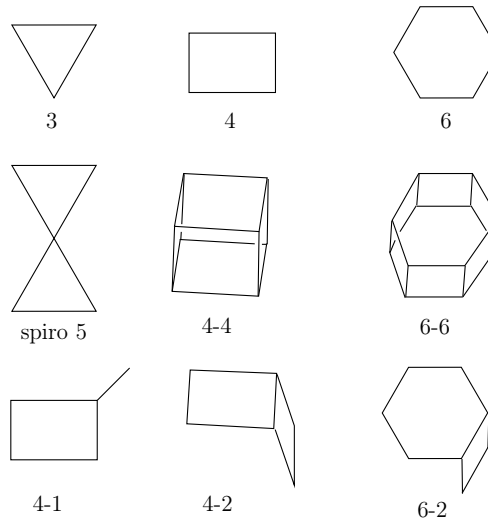


Abbildung 2.1: Einige Sekundär-Baueinheiten (SBU) [42].

2.1.1 Faujasit (FAU)

Zu dieser Gruppe gehören der X- und der Y-Zeolith, die dieselbe Struktur besitzen und sich lediglich durch den unterschiedlichen Aluminiumgehalt voneinander unterscheiden. Mit einem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis von 1 – 1,5 ist der X-Zeolith gegenüber dem Y-Zeolith mit einem Verhältnis von 1,5 – 3 aluminiumreicher, wie aus der Tabelle 2.1 zu entnehmen ist. Der Zeolith ist aus Sodalithkäfigen und hexagonalen Prismen aufgebaut. Dabei sind die Sodalithkäfige wie die Kohlenstoffatome im kubischen Diamant angeordnet, wobei diese über hexagonale Prismen miteinander verknüpft sind. Dadurch werden Hohlräume, die sogenannten Superkäfige, gebildet. Diese sind tetraedrisch in einem Kanalsystem miteinander verbunden, wobei die Porenöffnungen der Superkäfige aus 12 T-Atomen bestehen und einen Durchmesser von 7,4 Å besitzen [43].

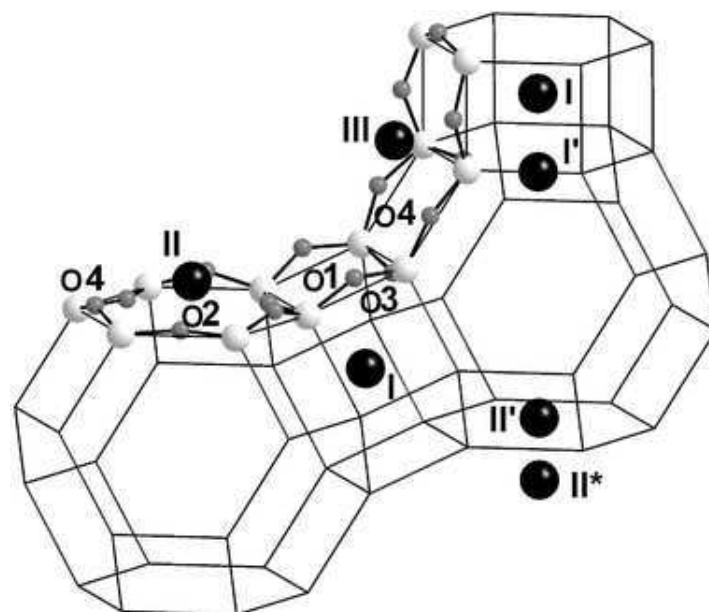


Abbildung 2.2: Ausschnitt aus dem Y-Zeolith mit eingezeichneten T (weiße Kugeln) und Sauerstoffatomen (graue Kugeln), sowie den möglichen kristallographischen Kupferplätzen (schwarze Kugeln) I: Kation sitzt im hexagonalen Prisma, I': Kation sitzt über dem Sechsring des hexagonalen Prismas im Sodalithkäfig, II: Kation sitzt über dem Sechsring des Sodalithkäfigs im Superkäfig, II': Kation sitzt über dem Sechsring des Superkäfigs im Sodalithkäfig, III: Kation sitzt über den zwei Vierecksflächen im Superkäfig [20].

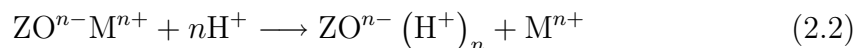
Tabelle 2.1: Zusammensetzung, Porengröße und das Stoffmengenverhältnis einiger Zeolithe [44, 45].

Zeolith	Zusammensetzung der Elementarzelle	Porenöffnung [Å]	n_{Si}/n_{Al}
X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$	7.4	1-1,5
Y	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$	7.4	1,5-3
ZSM-5	$Na_{0,3} H_{3,8}[(AlO_2)_{4,1}(SiO_2)_{91,9}]$	4,5 x 5,6 5,1 x 5,5	15 - ∞

2.1.2 Ionenaustausch

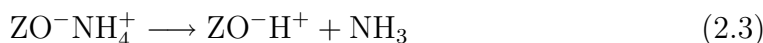
Die häufigsten großtechnischen Anwendungen der Zeolithe als Katalysatoren basieren auf den Brønsted-Zentren. Zur Erzeugung dieser sauren Zentren eignen sich folgende Methoden [46]:

- Ionenaustausch im sauren, mit z.B. HCl oder HNO₃:

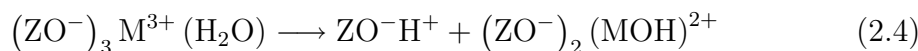


Das kann z.B. bei ZSM-5 angewendet werden. Es kann allerdings auch zur Veränderung der Struktur des Zeolithen kommen, da durch die Säurebehandlung T-Atome aus dem Zeolithen ausgebaut werden können. Bei siliziumarmen Zeolithen (wie z.B. A, X, Y) werden durch die Säurebehandlung SiOHAl-Bindungen gebrochen, bis die Struktur schließlich kollabiert. Eine mildere Methode ist der Eintausch von Protonen durch Ammoniumsalze.

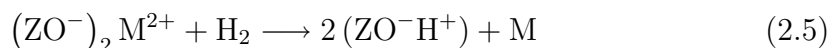
- Austausch mit Ammoniumionen gefolgt von der Abspaltung von Ammoniak:



- Hydrolyse von hydratisierten polyvalenten Kationen:



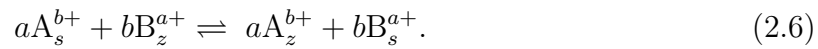
- Reduktion mit Wasserstoff:



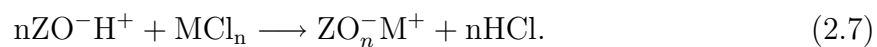
Nicht alle Hydroxylgruppen im Zeolith sind als Brønsted-Säuren aktiv. Es können dabei die terminalen und die verbrückten Hydroxylgruppen unterschieden werden. Die erstgenannten sind Defekte in der Zeolithstruktur, während die letztgenannten zu einem von Al- und Si-verbrückten Sauerstoffatom gehören. Nur die verbrückten Hydroxylgruppen sind katalytisch aktiv [46].

Anstelle von Brønsted-Zentren können aber auch andere Ionen eingeführt werden, wodurch die Stabilität, das Adsorptionsverhalten sowie die Selektivität und die katalytischen Eigenschaften des Zeoliths erheblich beeinflusst und gesteuert werden können. Im

Fälle des wässrigen Ionenaustauschs ist zu beachten, dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den jeweiligen Ionen vorliegt und somit ein vollständiger Ionenaustausch bei einmaliger Durchführung nicht möglich ist Gl. (2.6) [46],



Hier sind a und b die Ladungen der austauschenden Kationen B_z^{a+} und A_s^{b+} . Die Indizes s und z stehen für die flüssige Phase bzw. die zeolithumgebende Phase. Alternativ können die Ionen auch in der Gasphase ausgetauscht werden. Dazu müssen das Salz und der Zeolith gut miteinander vermischt werden und bei 300 bis 400 °C unter hohem Vakuum oder unter einem inerten Gasfluss für mehrere Stunden erhitzt werden [43],



Ein wesentlicher Vorteil des Festkörperaustauschs ist, dass wenn man den Zeolithen in der H^+ oder NH_4^+ Form nimmt, sowie das Metallsalz mit dem einzutauschenden Ion in stöchiometrischen Mengen zusetzt, der Austausch nach Reaktionsgleichung (2.7) zu 100% erfolgen kann. Desweiteren können durch diese Methode auch wasserunlösliche Metallsalze eingesetzt werden, was zu einer Vielfalt an metallhaltigen Zeolithen führt. Ein weiterer Vorteil ist, dass die auszutauschenden Ionen keine Hydrathülle besitzen und so die Ionen leichter in die Kanäle und Käfige gelangen können, was sich vor allem bei Ionen mit hohen Ladungsdichten oder Zeolithen mit kleinen Poren bemerkbar macht [43].

2.1.3 Technische Anwendungen von Zeolithen

Zeolithe besitzen eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten. Sie finden z.B. als Ionenaustauscher im Waschmittel Anwendung. Hierbei werden harte Kalziumionen gegen weiche Natriumionen, die an den Zeolithen gebunden sind, ausgetauscht. Somit wird die Ablagerung von Kalk in der Waschmaschine vermindert. Durch den Einsatz von Zeolithen kann auf den Zusatz von Phosphaten verzichtet werden, welche zur Überdüngung und schließlich auch zum Umkippen von Gewässern führen können. Eine weitere interessante Verwendung findet der Zeolith auch beim Aufbereiten von Gewässern. Er kann z.B. Ammoniumionen oder auch radioaktives ^{137}Cs , sowie ^{90}Sr in den Zeolithporen aufnehmen und in Containern über einen längeren Zeitraum gelagert werden [45]. Zeolithe werden

mittlerweile auch als Trockenmittel [47] in der Spülmaschine oder in den Zwischenräumen von Isolierglasscheiben [45] eingesetzt.

Wie die Bezeichnung der Zeolithe als Molekularsiebe schon zeigt, können Zeolithe Moleküle aufgrund ihrer Größe trennen. Dies ist möglich, da die Porengröße der Zeolithe im molekularen Bereich liegt [44, 45, 46]. Die Porenöffnung im Zeolithen hängt stark von dem Wassergehalt des Zeolithen und den jeweiligen Gegenionen ab. Während der Dehydrierung kann es zu einer Veränderung sowohl der Größe, als auch der Gestalt der Porenöffnung aufgrund der Verzerrung des Zeolithgerüsts sowie durch das Wandern von Ionen kommen [46]. Im Zeolith kann durch das Eintauschen eines zweiwertigen Kations der volle Durchmesser der Porenöffnung erreicht werden, wobei hingegen der Eintausch eines größeren einwertigen Ions wiederum zu einer Verkleinerung der Porengröße führt. Der Trennungseffekt von Propan und Isobutan beruht auf ihren unterschiedlichen kinetischen Durchmessern. Aufgrund der unterschiedlichen Porenöffnungen können nur die Moleküle den Zeolithen betreten, die einen kleineren kinetischen Moleküldurchmesser als die kinetische Porenöffnung besitzen [45]. Neben diesen ganzen Anwendungen finden die Zeolithe aufgrund ihrer Säurenstärke und vielfältigen Modifizierungsmöglichkeiten auch in der Katalyse Anwendung. Y-Zeolithe werden z.B. zum Cracken von Erdöl verwendet. Hierbei werden langkettige Kohlenwasserstoffe im FCC-Verfahren (FCC, engl.: Fluid Catalytic Cracking) katalytisch über Y-Zeolithe in höherwertigere kürzere Kohlenwasserstoffe gespalten. Dadurch können unter anderem leichte Olefine wie Propen und Buten, Heizöl- sowie hochoktanige Benzin-Komponenten erhalten werden [45, 46].

2.2 Infrarot-Spektroskopie

2.2.1 Harmonischer Oszillator

Mit der Infrarot-Spektroskopie können Moleküle, die ein permanentes Dipolmoment besitzen und Moleküle, in denen durch eine Schwingung ein Dipolmoment induziert werden kann, spektroskopisch untersucht werden. Diese Moleküle werden als IR-aktiv bezeichnet, während der Rest als IR-inaktiv bezeichnet wird. IR-inaktive Moleküle können allerdings durch ein induziertes Dipolmoment, hervorgerufen durch Nachbaratome, IR-aktiv und somit doch im IR beobachtbar werden. Für die IR-Spektroskopie wird normalerweise elektromagnetische Strahlung im Bereich von $400 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ eingestrahlt [48]. Die Moleküle können als harmonische Oszillatoren beschrieben werden. Die Energie, die die Moleküle durch die IR-Strahlung aufnehmen können ist nicht beliebig, sondern gequantelt. Für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator eines Zweiteilchensystems ist die reduzierte Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, wobei m_1 und m_2 die jeweiligen Massen der einzelnen Atome bezeichnen. Für den harmonischen Oszillator gilt das Potential $\hat{V}(x) = \frac{1}{2}k(\hat{x} - \hat{x}_0)^2$, wobei k die Federkonstante und $x - x_0$ die Auslenkung aus der Ruhelage x_0 ist. Durch das Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\psi_v\rangle = \left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{V}(x) \right) |\psi_v\rangle = \left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}k(\hat{x} - \hat{x}_0)^2 \right) |\psi_v\rangle = E_v |\psi_v\rangle, \quad (2.8)$$

können folgende Energieeigenwerte erhalten werden [49],

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{und} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.9)$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum. Für Schwingungsübergänge gilt die Auswahlregel $\Delta v \pm 1$.

2.2.2 Anharmonischer Oszillator

Neben dem harmonischen Oszillator gibt es mit dem anharmonischen ein noch realistischeres Modell zum Beschreiben des Potentialverlaufs. Hierfür wird das Morsepotential $\hat{V}(x) = D_e[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$ verwendet. Für dieses Potential ist

die Schrödinger-Gleichung exakt lösbar, welches folgende Energieeigenwerte liefert [49]:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu} \quad \text{mit} \quad x_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu\omega} = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e}. \quad (2.10)$$

Hierbei wird x_e als die Anharmonizitätskonstante bezeichnet, D_e entspricht der Tiefe der Potentialmulde und der Parameter a ist gegeben durch $a = \left(\frac{\mu}{2hcD_e}\right)^{\frac{1}{2}} \omega$ mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c . Für die Quantenzahl v gilt $v = 1, 2, \dots, v_{\max}$.

Das Morsepotential spiegelt die Coulombabstoßung bei kleinen Atomabständen und die Dissoziation des Moleküls bei großen Abständen wider. Dabei rücken auch die Energieniveaus mit zunehmender Schwingungsquantenzahl immer stärker zusammen bis diese schließlich zu einem Grenzwert, der Dissoziationsenergie, konvergieren. Dieses Zusammenrücken der Energieniveaus ist auch für das Auftreten der Obertöne verantwortlich, da nun $v = \pm 1$ nicht mehr streng gilt und somit auch Übergänge mit $v = \pm 2, \pm 3, \dots$ erlaubt sind [48].

2.2.3 Rotationsschwingungsspektren

Neben den Schwingungsübergängen finden im allgemeinen auch Rotationsübergänge statt. Diese können für lineare Moleküle in erster Näherung mit dem Modell des starren Rotators quantenmechanisch beschrieben werden. Die Rotationsenergieeigenwerte des starren Rotators sind

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \text{mit} \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (2.11)$$

wobei I das Trägheitsmoment und J die Rotationsquantenzahl ist [48, 50]. Da sich das Molekül in der Regel nicht wie ein starrer Rotator verhält, muss der obige Ausdruck (2.11) durch einen zusätzlichen Term erweitert werden,

$$E = hcBJ(J+1) - Dhc[J(J+1)]^2 \quad \text{mit} \quad D \ll B. \quad (2.12)$$

Dabei ist $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ die Rotationskonstante und D die Zentrifugaldehnungskonstante.

Bei den Rotationsschwingungsübergängen ändert sich neben der Schwingungsquantenzahl auch meist die Rotationsquantenzahl aufgrund der durch die Schwingung nor-

malerweise hervorgerufene Änderung des Trägheitsmomentes des Moleküls. Dabei gilt $\Delta v = \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$. Mit $\Delta J = +1$, $\Delta J = -1$ und $\Delta J = 0$ erhält man dann den R, P und den Q-Zweig. Allerdings sind die einzelnen Linien der Zweige nur in der Gasphase detektierbar. Denn hier tritt neben der natürlichen Linienverbreiterung nur eine geringfügige Dopplerverbreiterung, die durch die kinetische Energie der Teilchen zustande kommt, auf. Mit zunehmendem Druck kommt dann auch die Stoßverbreiterung hinzu. In Lösung ist dann schließlich nur noch die grobe Zweigstruktur ohne weitere Aufspaltung oder gar keine Aufspaltung mehr zu erkennen.

2.3 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

2.3.1 Magnetische Resonanz

Moleküle mit ungepaarten Elektronen können mit der ESR-Spektroskopie untersucht werden [51, 52, 53]. Die Elektronen besitzen einen Eigendrehimpuls, den sogenannten Spin \vec{S} , mit dem ein magnetisches Moment $\vec{\mu}_e$ assoziiert ist, wobei $\vec{\mu}_e = [g_e \mu_B / \hbar] \vec{S}$ mit g_e als dimensionsloser g -Faktor, der für ein freies Elektron 2,0023193043718(75) beträgt und μ_B dem Bohrschen Magneton mit $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$, welches für ein freies Elektron $9,27400949(80) \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ besitzt [51]. Da es sich bei dem Spin um eine quantenmechanische Größe handelt kann dieser nur diskrete Werte annehmen. Dem Elektron kann eine Spinquantenzahl von $S = \frac{1}{2}$ zugeordnet werden. Systeme bestehend aus zwei oder mehreren ungepaarten Elektronen können $S = 1, 3/2, 2, \dots$ annehmen. Der Spin kann durch einen Vektor \vec{S} , der um \vec{B} in z -Richtung rotiert beschrieben werden. Die Länge dieses Vektors ist gegeben durch [53]

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}. \quad (2.13)$$

Ein Elektron mit $S = \frac{1}{2}$ kann aufgrund der Spinmultiplizität zwei Zustände, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ einnehmen. Die zwei Spinzustände besitzen in Abwesenheit eines Magnetfeldes die gleiche Energie. Wird das Elektron allerdings in ein Magnetfeld gebracht, wird die Entartung aufgehoben wobei $m_s = -\frac{1}{2}$ bzw. auch β genannt, den energieärmeren Zustand bezeichnet. Der Zustand $m_s = +\frac{1}{2}$ wird auch α genannt [53]. Die Energie eines magnetischen Moments in einem Magnetfeld ist $E = \vec{\mu}_e \vec{B}$ [53]. Die Energiedifferenz für die Resonanzbedingung hängt daher linear vom angelegten Magnetfeld ab. Das Signal erscheint im

Spektrum wenn folgende Resonanzbedingung erfüllt ist [54]

$$\Delta E = g\mu_B\Delta m_s B_0. \quad (2.14)$$

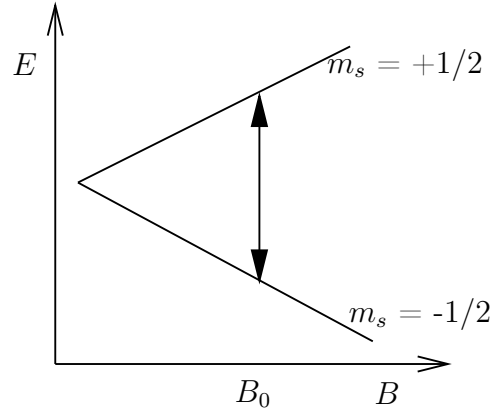


Abbildung 2.3: Energiezustände eines Elektrons $S=1/2$ in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Bei B_0 wird die Resonanzbedingung $\Delta E = g\mu_B\Delta m_s B_0$ erfüllt und ein Übergang zwischen α und β kann stattfinden [54].

Der Hamiltonoperator lautet damit:

$$\hat{H} = g_e\mu_B\vec{B}\vec{S}, \quad (2.15)$$

diese Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektrons mit dem äußeren Magnetfeld nennt man Zeeman-Wechselwirkung. Wenn das Magnetfeld eine Vorzugsrichtung z besitzt, dann ergibt sich für den Hamiltonoperator [51]:

$$\hat{H} = g_e\mu_B B_z \vec{S}_z. \quad (2.16)$$

Man erhält daraus folgende Energieeigenwerte

$$E_{m_s} = g_e\mu_B B_z m_s. \quad (2.17)$$

Aus der Messung der Energiedifferenz kann also der g -Faktor bestimmt werden. Hierzu wird das Magnetfeld bei konstanter eingestrahelter Frequenz durchgetrimmt bis es zur Resonanzbedingung kommt und ein Übergang induziert wird. Für den Resonanzfall gilt:

$$h\nu \stackrel{!}{=} \Delta E \stackrel{(2.14)}{=} g_e\mu_B B_0. \quad (2.18)$$

Daraus kann der g -Faktor ermittelt werden. Dieser kann aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung von g_e abweichen.

2.3.2 Spin-Bahn-Kopplung

Der g -Faktor ist charakteristisch für ein Molekül. Für viele Radikale ist $g \approx g_e$, aber für etliche Verbindungen in denen schwere Atome wie die Übergangsmetalle beteiligt sind gibt es starke Abweichungen. Dies ist auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen. Normalerweise taucht im Grundzustand kein Elektronen-Bahndrehimpuls auf und die Moleküle sollten einen g -Faktor g_e des freien Elektrons besitzen. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung können aber angeregte Zustände zum Grundzustand beigemischt werden, wodurch ein kleiner Beitrag des Bahndrehimpulses wiederhergestellt wird. Durch diese Bewegung wird ein lokales magnetisches Feld erzeugt, welches zum externen Magnetfeld addiert werden muss. Dies hat dann einen Einfluss auf den gemessenen g -Faktor. Das magnetische Moment von Elektronen besteht aus dem Beitrag des Elektronenspins und dem Beitrag der Bahnbewegung des Elektrons um den Atomkern (Gl. 2.19) [51, 53],

$$\vec{\mu}_e = -\mu_B \vec{L} - g\mu_B \vec{S}, \quad (2.19)$$

wobei \vec{L} den Bahndrehimpuls bezeichnet. Der Betrag von \vec{L} ist analog zum Spin quantisiert [53],

$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}, \quad (2.20)$$

wobei L nur Werte von Null und ganze Zahlen in Abhängigkeit der räumlichen Elektronen-Wellenfunktion annehmen kann. Er kann somit $2L+1$ Zustände annehmen.

Da allerdings die Spin- und die Bahnbewegung nicht unabhängig voneinander sind, wird zusätzlich noch ein Spin-Bahn-Wechselwirkungsterm benötigt [51].

$$\hat{H}_{SB} = \lambda \vec{L} \vec{S} = \lambda[L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z], \quad (2.21)$$

wobei λ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ist. Dieser Wechselwirkungsterm muss nun

zu dem Elektron-Zeeman-Term addiert werden

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{SB} = \mu_B \vec{B}(\vec{L} + g_e \vec{S}) + \lambda \vec{L} \vec{S}. \quad (2.22)$$

Da der g -Faktor von λ abhängt ist die Abweichung des g -Faktors von dem des freien Elektrons für schwere Atome, in denen sich die Elektronen in der Nähe der schweren Atomkerne bewegen größer als für leichte, deren Spin-Bahnkopplungskonstanten normalerweise wesentlich kleiner sind [53]. Die Spin-Bahnkopplung zu leeren Molekülorbitalen führt zu einem negativen Beitrag zum g -Faktor, wohingegen Kopplung zu gefüllten Orbitalen zu einer Erhöhung des g -Faktors führt. Dementsprechend besitzen d^1 - d^4 Übergangsmetalle einen kleineren g -Faktor und d^6 - d^9 Übergangsmetalle einen größeren g -Faktor als g_e [53].

2.3.3 Anisotropie

Abhängig von der Umgebung des Elektrons kann der g -Faktor richtungsabhängig sein. Dabei unterscheidet man zwischen isotrop ($g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$, $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$), axial ($g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$, $A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz}$) und rhombisch ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$, $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$) [55]. Aufgrund schneller Rotation der Moleküle in Lösung kann es sein, dass die Anisotropie der g -Faktoren nicht mehr beobachtet werden kann und man erhält dann nur noch einen gemittelten g -Faktor $g_{iso} = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$ [53].

2.3.4 Hyperfeinwechselwirkung

Wie die Elektronen besitzen auch manche Kerne ein Spindrehimpuls, welcher mit I bezeichnet wird. Analog zum Elektronendrehimpuls kann folgende Beziehung formuliert werden [51, 53]:

$$\vec{\mu}_K = g_K \mu_K \vec{I}. \quad (2.23)$$

Analog gibt es hier auch die Kern-Zeeman-Wechselwirkung mit

$$\Delta E = -g_K \mu_K I_z B_0. \quad (2.24)$$

Das durch die Atomkerne verursachte Magnetfeld kann das äußere angelegte Magnetfeld verstärken oder abschwächen. Zusätzliche Informationen können über die Hyperfeinwechselwirkungen des ungepaarten Elektrons mit den Kernen erhalten werden. Viele Atomkerne haben ein magnetisches Moment, welches ein lokales Magnetfeld beim Elektron verursacht. Es gibt Auskunft über die Art und Anzahl der Atome aus welchen das Molekül besteht. Die HFS-Wechselwirkung ist meist viel kleiner als die Zeeman-Wechselwirkung. Die Aufspaltung der Energieniveaus kann daher mit Hilfe von Störungstheorien berücksichtigt werden. Im ungestörten Fall gilt [51]:

$$\hat{H}^0 = g_e \mu_B B_z \hat{S}_z - g_K \mu_K B_z \hat{I}_s. \quad (2.25)$$

Zur Beschreibung der Hyperfeinkopplung wird der Störoperator [51]

$$\hat{H}' = a \hat{S} \hat{I} = a(\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y + \hat{S}_z \hat{I}_z) \quad (2.26)$$

eingeführt.

Dies führt dann zu folgender Schrödingergleichung [51]

$$(\hat{H}^0 + \hat{H}')\psi = E_{m_s, m_I} \psi. \quad (2.27)$$

Es werden Übergänge zwischen den beiden Zuständen für $m_s = \pm \frac{1}{2}$ induziert, indem senkrecht zur Richtung von B_z ein magnetisches Wechselfeld $B_1 = |B_1| \cos(\omega t)$ eingestrahlt wird. Da sich Elektronen nicht nur in einem äußeren Magnetfeld B_0 befinden, sondern noch von lokalen Magnetfeldern beeinflusst werden, welche durch magnetische Momente von Atomkernen hervorgerufen werden, ergibt sich die Gesamtenergie zu [51, 53]:

$$E_{m_s, m_I} = g_e \mu_B B_z m_s - g_K \mu_K B_z I_s + a m_s m_I, \quad (2.28)$$

wobei die Auswahlregeln für die ESR-Übergänge $\Delta m_s = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ lauten.

Wird ein paramagnetisches Molekül betrachtet mit $S = \frac{1}{2}$ und einem Kernspin $I = \frac{1}{2}$, dann erhält man vier mögliche Energieeigenwerte (siehe Abbildung 2.4) [51]:

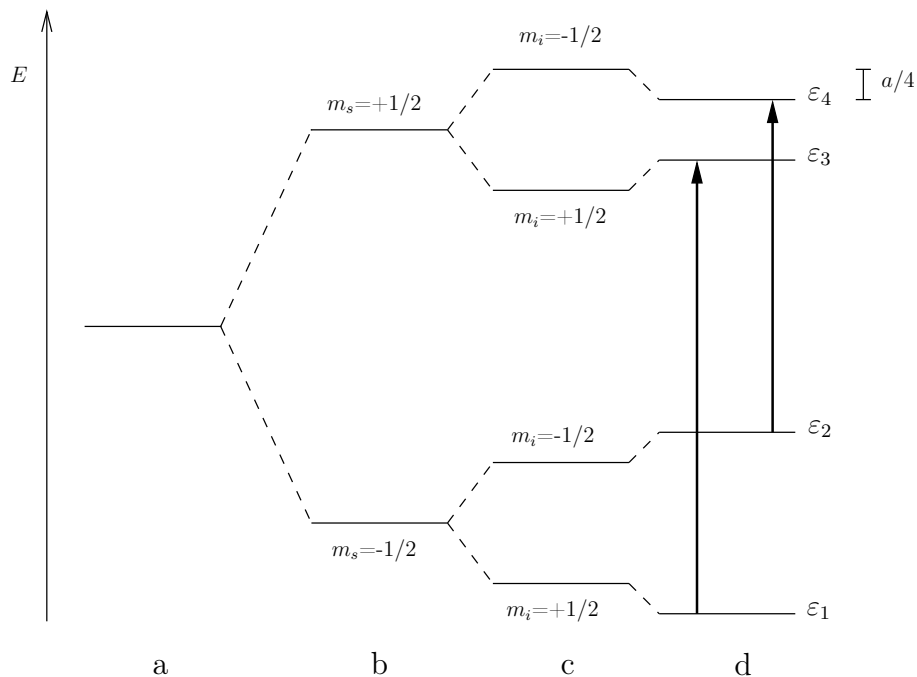


Abbildung 2.4: Energiediagrammschema für ein Elektron $S=1/2$ das mit einem Kern $I=1/2$ wechselwirkt. Hier zeigt a den entarteten Zustand, wenn kein äußeres Magnetfeld angelegt ist. Bei b-d ist ein äußeres Magnetfeld angelegt, wobei bei b die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung, bei c die Kern-Zeeman-Wechselwirkung und bei d die Hyperfeinwechselwirkung zugeschaltet wird [51].

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= E_{-1/2,+1/2} = -1/2g\mu_B B_z + 1/2g_K\mu_K B_z - 1/4a \\
 \varepsilon_2 &= E_{-1/2,-1/2} = -1/2g\mu_B B_z - 1/2g_K\mu_K B_z + 1/4a \\
 \varepsilon_3 &= E_{+1/2,+1/2} = +1/2g\mu_B B_z + 1/2g_K\mu_K B_z + 1/4a \\
 \varepsilon_4 &= E_{+1/2,-1/2} = +1/2g\mu_B B_z - 1/2g_K\mu_K B_z - 1/4a
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Je nachdem wie viele Atomkerne das Molekül besitzt und welchen Kernspin diese aufweisen, spaltet das ESR-Signal in N Signale auf, mit [56]

$$N = \prod_{i=1}^{N'} (2n_i I_i + 1), \tag{2.30}$$

wobei n_i die Anzahl der äquivalenten Kerne des Typs i mit dem Kernspin I_i ist.

Fermi-Kontakt-Wechselwirkung

Für isotrope Hyperfeinwechselwirkung ist die Hyperfeinkopplung unabhängig von der Orientierung des Radikals zum Magnetfeld und kann durch ein Skalar dargestellt werden, der Kopplungskonstante a . Diese ist proportional zum Amplitudenquadrat der Wellenfunktion am Ort des Kerns ($|\psi(0)|^2$) (Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Ort des Kerns). Diese quantenmechanische Wechselwirkung wird auch als Fermi-Kontakt-Wechselwirkung bezeichnet [53],

$$a = \frac{8}{3}\pi g_e \mu_B g_K \mu_K |\psi(0)|^2. \quad (2.31)$$

Das bedeutet, dass nur Elektronen in Orbitalen mit s-Anteil eine isotrope Hyperfein-Kopplungskonstante haben können.

Dipolare-Wechselwirkung

Der anisotrope Anteil der Hyperfeinwechselwirkung beruht auf der Wechselwirkung der magnetischen Dipole von Kern und Elektron. Diese kann durch die Beziehung $\vec{I} \underline{\underline{A}} \vec{S}$, dargestellt werden, wobei $\underline{\underline{A}}$ ein Tensor ist. Für die Energie ergibt sich [53]

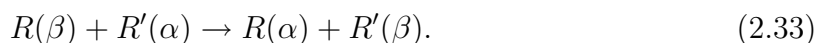
$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B g_N \mu_N \left[\frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} - \frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right], \quad (2.32)$$

wobei $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$ die magnetische Permeabilität im Vakuum und \vec{r} der Ortsvektor ist, welcher die Elektronenposition bezüglich eines am Kern zentrierten Koordinatensystems angibt. Dabei ist $|\vec{r}| = r$ der Abstand zwischen Elektron und Kern.

Dieser Beitrag ist wichtig für Festkörper oder für gefrorene Lösungen, in denen sich die paramagnetischen Moleküle nicht mehr frei bewegen können. Diese Wechselwirkung mittelt sich aus, wenn sich die Moleküle frei bewegen können. Dann erhält man ein isotropes Spektrum wie man es für Moleküle in einer Lösung erwartet.

2.3.5 Heisenbergscher Spinaustausch

Wird die Konzentration der paramagnetischen Teilchen erhöht, kann es ab etwa $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ zum Spinaustausch zwischen zwei Molekülen kommen. Dies führt zu einer verkürzten Lebensdauer der Spinzustände, was eine Linienverbreiterung zur Folge hat. Zudem rücken die einzelnen Linien immer stärker zusammen, bis im Extremfall nur noch eine Linie zu beobachten ist [52],



2.3.6 Radikalfänger

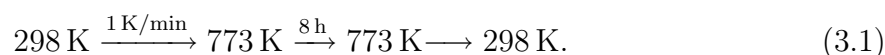
Radikale in Flüssigkeiten sind normalerweise aufgrund ihrer hohen Reaktivität (Dimerisierung, Umlagerung, Fragmentierung) sehr kurzlebige Zwischenprodukte. Damit diese spektroskopisch mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden können, müssen diese erst einmal in eine chemisch stabilere Form überführt werden. Hierfür werden diamagnetische Verbindungen (sogenannte Radikalfänger) eingesetzt, die sehr reaktionsfreudig sind und daher schnell mit den im Reaktionsgemisch entstehenden Radikalen reagieren. Die Verlängerung der Lebensdauer der Radikale kommt durch die Resonanzstabilisierung der Produkte durch die eingesetzten Radikalfänger zustande. Damit können nun auch Radikale wie O_2^\bullet oder HO^\bullet mit der ESR-Spektroskopie untersucht werden, die normalerweise aufgrund der kurzen Lebensdauer nicht detektiert werden könnten. Es werden im wesentlichen zwei Arten von Radikalfängern, die aliphatische oder aromatische Nitroverbindungen, wie MNP (2-Methyl-2-Nitrosopropan) bzw. NB (Nitrobenzol), sowie offenkettige oder zyklische Nitrone, wie MBN (Methylen-t-butyl-nitron) bzw. DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrrolin *N*-oxid) verwendet [53, 57]. Bei der ersten Gruppe wird das freie Radikal über das Stickstoffatom der NO-Gruppe des Radikalfängers gebunden. Daher können hier direkt über die Hyperfeinkopplungskonstante des Stickstoffs Aussagen über das Radikalzentrum (C, N, S, P) des eingefangenen Radikals getroffen werden. In der zweiten Gruppe wird das eingefangene Radikal über das benachbarte Kohlenstoffatom der NO-Gruppe gebunden. Hierbei erhält man die Hauptinformation über die Hyperfeinkopplungskonstante des H^β -Atoms, welche nun von der Art des gebundenen Radikals abhängt. Die Werte der Hyperfeinkopplungskonstanten für das H^β -Atom unterscheiden sich bei gefangenen Radikalen gleicher Art stärker bei den zyklischen als bei den offenkettigen Nitronen. Die Hyperfeinkopplungskonstanten $a(\text{H}^\beta)$ liegen im Falle des

DMPOs für Alkylradikale im Bereich von 2 mT, für Thiole im Bereich von 1,5 – 2,0 mT und für Alkoxyradikale zwischen 0,6 und 0,8 mT [53].

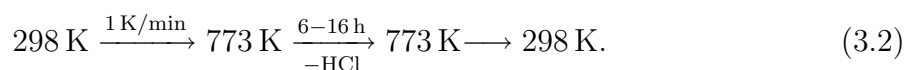
3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Probenpräparation

Der kommerziell erhältliche HY-Zeolith (Zeocat H-Y von CU Chemie Uetikon AG, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,38$) wird an Luft mit folgendem Temperaturprogramm (3.1) kalziniert [58]:



Der kupferausgetauschte HY-Zeolith wird entweder durch einen wässrigen Ionenaustausch mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ oder durch einen Festkörperaustausch mit CuCl erhalten. Beim wässrigen Ionenaustausch werden 2 g HY in 200 ml einer 0,05 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung suspendiert und 4 h lang bei 353 K gerührt. Dann wird der Zeolith mit Hilfe eines Glasfiltertiegels unter Anlegen eines Vakuums abfiltriert und über Nacht im Ofen bei 373 K getrocknet, im Achatmörser wieder pulverisiert und anschließend in ein Schnappglas eingefüllt. Für den Festkörperaustausch werden jeweils 250 mg Zeolith mit der gewünschten Menge CuCl versetzt, im Mörser vermischt und im Reaktor unter einem N_2 -Fluss von 80 – 100 ml/min mit folgendem Temperaturprogramm (3.2) behandelt:



3.2 Aufnahme der FTIR-Spektren

Die FTIR-Spektren werden mit einem Magna-IR 560 Spektrometer der Firma NICOLET (jetzt Thermo Scientific) aufgenommen. In diesem dient ein Globalar als Strahlungsquelle sowie ein DTGS-Detektor (Deutero-triglycinsulfat-Detektor) zum Aufnehmen der

FTIR (Fourier-Transform-Infrarot) Spektren. Als Fenster sind KBr-Einkristalle eingebaut. Die Spektren werden von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} , sowie mit 256 Scans aufgenommen. Zum Aufnehmen der Spektren wird die Software OMNIC E.S.P. 4.1 der Firma NICOLET verwendet.

Die Zeolithproben können direkt in der Messzelle ausgeheizt und später mit Sauerstoff, Benzol bzw. Wasser beladen werden. Zum Temperieren der Messzelle werden Heizpatronen für die hohen Temperaturen (bis 673 K) und flüssiger Stickstoff für niedrige Temperaturen (80 K) verwendet, der in einen Dewar direkt über der Probe eingefüllt wird. Um die Zeolithe in die Messzelle einbauen zu können, müssen diese zu einer Tablette mit einem Durchmesser von $13 - 15 \text{ mm}$ gepresst werden. Um möglichst dünne Presslinge zu erhalten, werden zwischen 10 und 25 mg Zeolith für die Tabletten verwendet. Diese werden anschließend in der Messzelle mit folgendem Temperaturprogramm unter Vakuum (ca. 10^{-4} bar) nach (3.3) dehydratisiert:

$$298 \text{ K} \xrightarrow{1 \text{ K/min}} 673 \text{ K} \xrightarrow{10 \text{ h}} 673 \text{ K} \longrightarrow 298 \text{ K}. \quad (3.3)$$

Die Proben werden dann entweder über den mit der Messzelle verbundenen Pumpstand mit Sauerstoff oder mit Hilfe einer $2 \mu\text{l}$ Spritze mit Benzol bzw. Wasser bei Raumtemperatur oder bei 80 K beladen. Dabei werden dann stets Differenzspektren zum unbeladenen Zeolithen aufgenommen, um direkt die Veränderungen am Zeolithen beobachten zu können. Beim Zeolithspektrum handelt es sich ebenfalls um ein Differenzspektrum, das gegen die leer aufgeheizte Messzelle aufgenommen wird.

Die auf diese Weise erhaltenen FTIR-Spektren können durch Linearkombinationen von Lorentzkurven beschrieben werden. Sie geben zum einen Aufschluss über die genaue Bandenlage der einzelnen Schwingungen, sowie auch die Anzahl der beteiligten Moleküle, vorausgesetzt dass der molare dekadische Extinktionskoeffizient für das betrachtete Molekül bekannt ist. Die Lorentzkurve kann über folgende Formel beschrieben werden [50, 51]:

$$F_L(\tilde{\nu}) = \frac{A_{max} \cdot L_{1/2}^2}{L_{1/2}^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}. \quad (3.4)$$

Dabei ist A_{max} das Maximum, das die Kurve bei $\tilde{\nu}_0$ annimmt, und $L_{1/2}$ die volle Breite bei halber Höhe von A_{max} .

Der Flächeninhalt unter der Lorentzkurve kann durch

$$\int F_L(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \pi A_{max}L_{1/2}^2 \quad (3.5)$$

bestimmt werden.

Die Absorption A wird durch das Lambert-Beer-Gesetz

$$A = -\log T = \epsilon(\tilde{\nu})cb, \quad \text{mit } T = \frac{I}{I_0} \quad (3.6)$$

beschrieben, wobei T die Transmission, ϵ der molare dekadische Extinktionskoeffizient, c die Konzentration sowie b die Schichtdicke bezeichnet. I_0 , die Intensität des einfallenden Lichts, I die Intensität des transmittierten Lichts.

Absorbieren mehrere Substanzen bei gleicher Wellenzahl, dann setzt sich die Gesamtabsorption additiv nach dem Lambert-Beer-Gesetz wie folgt zusammen:

$$A = \sum_i \epsilon(\tilde{\nu})_i bc_i. \quad (3.7)$$

Für die quantitative Auswertung wird normalerweise das Integral über den gemessenen Wellenzahlbereich genommen [50, 59]

$$A = \int \epsilon(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \frac{1}{cb} \int \log \frac{I_0}{I(\tilde{\nu})} d\tilde{\nu} \quad [\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}]. \quad (3.8)$$

Die Integralintensität kann über eine numerische oder analytische Funktion ermittelt werden. Eine mögliche Funktion ist die Lorentz- oder Gaußfunktion. Alternativ kann auch noch eine Kombination aus der Lorentz- und Gaußkurve, die sogenannte Voigtkurve, verwendet werden.

Zum Darstellen und Auswerten der FTIR-Spektren wird die Software Gnuplot verwendet.

3.3 Aufnahme der ESR-Spektren

Die Aktivierung des Zeoliths für die statischen ESR-Messungen findet entweder unter Vakuum am Pumpstand in einem ESR-Röhrchen oder in einem Reaktor unter ei-

nem N_2 -Volumenstrom von 80 – 100 ml/min mit folgendem Temperaturprogramm (3.9) statt:

$$298 \text{ K} \xrightarrow{1 \text{ K/min}} 473 - 773 \text{ K} \xrightarrow{6 \text{ h}} 473 - 773 \text{ K} \longrightarrow 298 \text{ K}. \quad (3.9)$$

Die Aktivierung der Proben für die Durchflussmessungen findet entweder außerhalb des Resonators in einem Quarzglasreaktor nach (3.9) statt und die Proben werden anschließend in der Glovebox in das ESR-Durchflussröhrchen umgefüllt oder die Proben werden direkt im ESR-Durchflussröhrchen im Doppelhohlraumresonator aktiviert. Hierbei wird sie mit einem Helium-Volumenstrom von 40 – 100 ml/min bei 363 K 30 – 60 min behandelt. Für die Durchflussmessungen werden 20 mg Zeolith eingewogen. Dies entspricht im ESR-Quarzröhrchen einer Füllhöhe von ca. 1 cm.

Die ESR-Spektren werden mit Hilfe eines Bruker EMX Spektrometers aufgenommen. Dabei handelt es sich um ein X-Band Spektrometer der mit der „continuous wave“-Methode mit einer Resonanzfrequenz von $\sim 9,6$ GHz betrieben wird. Um die Spinkonzentration bestimmen zu können, wird ein Doppelhohlraumresonator verwendet, da hier die Probe und der Standard unter gleichen Bedingungen gemessen werden können. Die Probe und der Standard (Ultramarinblaustandard mit $(2,68 \pm 0,14) \cdot 10^{16} \frac{\text{spin}}{\text{cm}}$) werden bis auf die Temperatur unter gleichen Bedingungen abgeglichen. Der Temperaturunterschied ergibt sich dadurch, dass nur ein sehr begrenzter Raum mit temperiertem Stickstoff durchspült wird. Der Stickstoff wird durch das Strömen über eine glühende Heizwendel temperiert. Zusätzlich gibt es noch einen zweiten Stickstofffluss, der durch den Rest des Hohlraumresonators strömt, um den Resonator trocken zu halten, der allerdings nicht temperiert wird. Die Probe kann direkt im Hohlraumresonator mit Benzol, Sauerstoff, sowie Wasser beladen werden (vgl. Abbildung 3.1). Der Dampfdruck im Sättiger entspricht dem Sättigungsdampfdruck bei Raumtemperatur. Als Trägergas wird Helium eingesetzt. Die Leitungen, die zur Probe führen, werden auf 393 K temperiert, um eine Kondensation in den Leitungen zu vermeiden (Aufbau siehe [8]).

Die Menge an Benzol im Trägergas in mol/s kann nach [8]

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{p_B}{p_0 - p_B} \cdot \frac{p_0}{RT} \cdot \frac{dv_{He}}{dt} \quad (3.10)$$

berechnet werden. Dabei ist $\frac{dv}{dt}$ der Gasfluss in $\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$, p_0 der Luftdruck (1013 hPa), T die Temperatur (293 K), R die universelle Gaskonstante in $\frac{\text{J}}{\text{molK}}$, p_B der Dampfdruck von Benzol (110 hPa). Da die Flussmesser auf Stickstoff kalibriert sind, wird ein so-

genannter K -Faktor zur Umrechnung des tatsächlichen Flusses des jeweiligen Gases nach

$$\frac{dv_{He}}{dt} = K \cdot \frac{dv_{N_2}}{dt} \quad (3.11)$$

benötigt. Dieser beträgt $K = 1,454$ für Helium und $0,9926$ für Sauerstoff (Angaben von Analyt-MTC). Der Flussmesser für die Wasseradsorption kann auf He als Trägergas eingestellt werden weshalb in diesem Fall kein Korrekturfaktor benötigt wird.

Für das Aufnehmen und Steuern des ESR-Spektrometers wird die Software WIN-EPR-Acquisition der Firma BRUKER verwendet. Der Messbereich erstreckt sich von $2450 - 3950$ G mit einer Anzahl von 2048 Messpunkten, bei einer Einstrahlfrequenz von $\sim 9,6$ GHz und einer Sweepzeit von $83,886$ s. Die Mikrowellenleistung liegt bei 5 bzw. 10 mW und die Modulationsamplitude beträgt 2 bzw. 4 G, wobei der Verstärker des Empfängers auf $1 \cdot 10^3$ eingestellt ist.

In der ESR-Spektroskopie kann die Anzahl paramagnetischer Teilchen über die sogenannte Spinkonzentration ausgedrückt werden. Die Spinkonzentration kann über folgende Gleichung bestimmt werden [51]:

$$[X] = \frac{A_x R_x (Scan_x)^2 G_{Std} (B_m)_{Std} (g_{Std})^2 [S(S+1)]_{Std} [Std]}{A_{Std} R_{Std} (Scan_{Std})^2 G_x (B_m)_x (g_x)^2 [S(S+1)]_x} \quad (3.12)$$

Hierbei bezeichnen

- A : der Flächeninhalt der gemessenen Absorptionskurve
- R : Bei einer Hyperfeinaufspaltung gibt es das Verhältnis der Summe der Entartung aller Linien im Spektrum im Verhältnis zur Entartung der intensivsten Linie an
- G : Relative Signalverstärkung
- B_m : Modulationsamplitude in mT
- g : Den g -Faktor
- S : Die Spinquantenzahl
- $Scan$: Gemessener Magnetfeldbereich in mT

Bei konstant gehaltenen Parametern, vereinfacht sich die obige Gleichung (3.12) zu:

$$[X] = \frac{A_x (g_{Std})^2}{A_{Std} (g_x)^2} [Std]. \quad (3.13)$$

Da bei der ESR-Spektroskopie die erste Ableitung aufgenommen wird ist auch der Peak-to-Peak Abstand interessant. Bei Lorentzkurven (vgl. Gleichung (3.4)) steht der Δx_{PP} mit der Halbwertsbreite $L_{1/2}$ in folgendem Zusammenhang:

$$\Delta x_{PP} = \frac{2}{\sqrt{3}} L_{1/2}. \quad (3.14)$$

Zum Darstellen und Auswerten der ESR-Spektren werden die Softwares Gnuplot und Matlab verwendet.

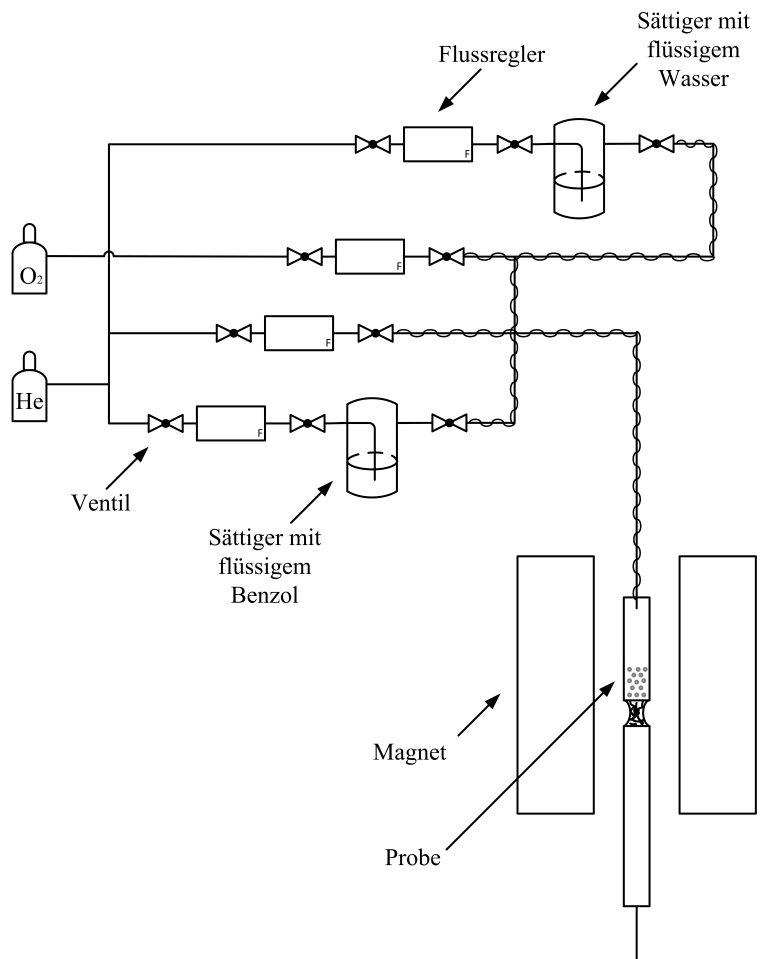


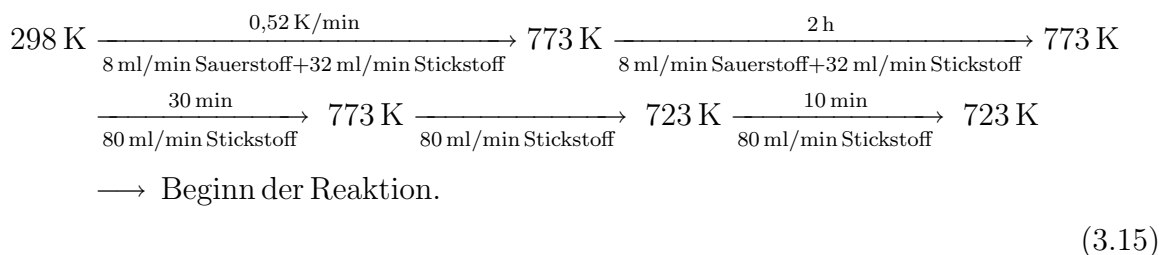
Abbildung 3.1: Aufbau ESR-Flussapparatur. Die Reaktion findet in einem verlängerten, unten offenen, ESR-Röhrchen mit einem oben angeschmolzenen Schliff statt. Der Zeolith wird auf Quarzglaswolle gebettet, welche durch eine Verjüngung im ESR-Röhrchen gehalten wird. Das gewünschte Gasgemisch kann über die Leitung, welche über den Schliff mit dem ESR-Röhrchen verbunden ist, über die Probe strömen. Der Rest des Gasgemisches, welcher nicht mit der Probe wechselwirkt wird unten zu einer Absauganlage abgeführt.

3.4 Durchführung der Radikalabfangexperimente

Die Radikal-Abfang-Experimente werden in einem Zweihalskolben durchgeführt. Hierfür werden 50 mg Cu/HY Zeolith (1,7 Gew.-% Cu, das ca. 3 Cu/Elementarzelle entspricht) unter einem Sauerstoffdruck von 1 bar vorgelegt. Zu diesem wird mit Hilfe eines Septums 1,3 ml 2 M Essigsäure sowie 1,2 ml einer 0,05 M wässrigen DMPO Lösung hinzugegeben. Die Suspension wird eine Minute lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat in eine Quarzglas-Flachzelle mit einer Dicke von 3 mm eingefüllt, die unten und oben jeweils mit einem Stopfen verschlossen wird. Die ESR-Spektren werden an Luft bei Raumtemperatur mit einem Bruker EMX Spektrometer aufgenommen. Die Einstrahlfrequenz beträgt 9,8 GHz, die Mikrowellenleistung ist 10 mW bei einem Verstärkungsfaktor von $1 \cdot 10^5$. Im Messbereich von 2000 G, bei einer Anzahl von 2048 Messpunkten wird mit einer Modulationsamplitude von 3 G gemessen. Während beim Messbereich von 100 G, bei einer Auflösung von ebenfalls 2048 Messpunkten mit einer Modulationsamplitude von 1 G gemessen wird.

3.5 GC/MS-Analyse

Die Aktivierung des Zeolithen in der Durchflussapparatur (vgl. Abbildung 3.2) die sich am Gaschromatographen gekoppelt mit einem Massendetektor (GC/MS-Gerät) befindet wird mit folgendem Temperaturprogramm (3.15) durchgeführt:



Die Reaktion findet dann im Ofen bei 723 K statt. Das Benzol wird durch Stickstoff als Trägergas über einen Sättiger aufgenommen und zum Reaktor transportiert. Alle Leitungen sind ab der Benzolzuführung temperiert, sodass das Benzol und die Produkte nicht in den Leitungen kondensieren können. Neben dem Stickstofffluss durch den Benzolsättiger gibt es auch noch einen reinen Stickstofffluss und einen Sauerstofffluss die variabel eingestellt werden können (vgl. Abbildung 3.2).

Die Messungen werden mit einem GC/MS-Gerät (HP 6890N(G1530N)) gekoppelt mit einem Massendetektor der Serie HP 5973) durchgeführt. Für die Auftrennung der Gase im Versuch dient eine HP-Plot Q-Säule ($30 \text{ m} \times 0,530 \text{ mm} \times 40 \mu\text{l}$), an die eine HP-Plot (Molekularsieb 5A)-Säule ($3,0 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm} \times 50 \mu\text{l}$) in Reihe geschaltet ist. Dabei muss darauf geachtet werden, dass auf die Molekularsiebsäule kein CO_2 gelangt, da diese sonst durch das CO_2 mit der Zeit vergiftet wird. Ansonsten wird die zweite Säule zum Auftrennen der einzelnen Gase benötigt, bevor diese dann mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors gemessen werden. Vor diese beide Säulen ist noch eine Hydroguard[®]FS-Säule ($5 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm}$) von Restek vorgeschaltet, die das bei der Reaktion möglicherweise entstehende Wasser binden soll, so dass dieses ebenfalls nicht auf die Molsiebsäule gelangt. Zum Auftrennen der organischen Bestandteile wird eine HP-5 ($30 \text{ m} \times 0,320 \times 0,25 \mu\text{l}$) Säule verwendet, die zum Massenspektrometer führt. Für die Messungen wird die Software MSD Chemstation D.03.00.611 der Firma Agilent Technologies verwendet. Die Säulen werden in einem Temperaturbereich von 313 K bis 513 K

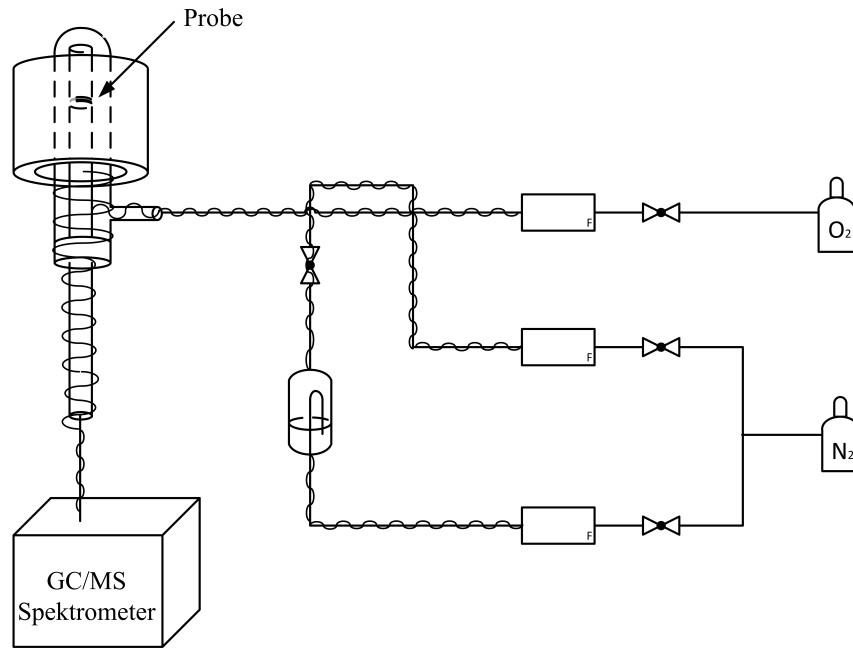


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau für die Experimente am GC/MS-Gerät

mit einer Heizrate von 3 K/min betrieben, wobei zunächst der Ofen 3 min. auf 313 K gehalten wird bevor das Temperaturprogramm startet. Die Säulen werden dabei in einem Splitmodus mit Helium gespült.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Zeolithe mittels FTIR-Spektroskopie

In Abbildung 4.1 ist das FTIR-Differenzspektrum des Cu/HY-Zeolithen dargestellt. Das Spektrum kann in drei Teilbereiche eingeteilt werden [60]. Zum einen in einen Bereich von 3800 bis 3400 cm^{-1} , der den OH-Valenzschwingungen zugeordnet werden kann, der Bereich von 2100 bis 1500 cm^{-1} , der die Obertöne- und Kombinationsschwingungen der Fundamentalschwingungen des Zeoliths umfasst, sowie in den Fingerprintbereich unter 1300 cm^{-1} der den Fundamentalschwingungen des Zeoliths zugeordnet werden kann [60]. Hierbei wird zudem zwischen internen Schwingungen der $\text{TO}_{\frac{4}{2}}$ und externen Schwingungen der Tetraederverknüpfungen, wie z.B. bei den Porenöffnungen oder Doppelringen zu beobachten sind, unterschieden [61]. Diese Gerüstbanden reagieren auch auf Veränderungen der Umgebung des Gerüsts, z.B. wenn sich die Umgebung des Gerüsts aufgrund der Migration eines Kations verzerrt. Da die Gitterschwingungen des Zeoliths sehr stark sind (vgl. Abbildung 4.1), werden die Zeolithe entweder am Rand des Presslings gemessen oder dünne Zeolith-Presslinge ($10\text{ mg}/13\text{ mm } \varnothing$) verwendet um auch den Bereich unterhalb den 1300 cm^{-1} transparent machen zu können.

Der OH-Schwingungsbereich kann mit einer Linearkombination von sechs Lorentzkurven angepasst werden (vgl. Abbildung 4.2). Die Bande bei 3738 cm^{-1} , kann der terminalen Si-OH-Schwingung zugeordnet werden [62, 63, 64, 65]. Diese Bande weist eine kleine Schulter bei 3725 cm^{-1} auf, die den inneren Si-OH-Gruppen zugewiesen werden kann [63, 65]. Die Banden bei 3672 cm^{-1} werden Al-OH-Gruppen [63] und 3626 cm^{-1} den Si-OH-Al-Gruppen, deren OH-Gruppen in den Superkäfig weisen [62, 64, 65], zugeordnet. Bei 3603 cm^{-1} kommt extra Gerüstaluminium, das mit Si-OH-Al-Gruppen wechselwirkt [62, 64]. Bei der niedrigsten Wellenzahl bei 3561 cm^{-1} erscheint auf Grund der Wasserstoffbrücken die Bande der Si-OH-Al-Gruppen, deren OH-Gruppen in den Sodalith-

käfig weisen [62, 64, 65]. Der OH-Schwingungsbereich des Zeoliths enthält also wertvolle Informationen über die Umgebung der Brønsted-Zentren.

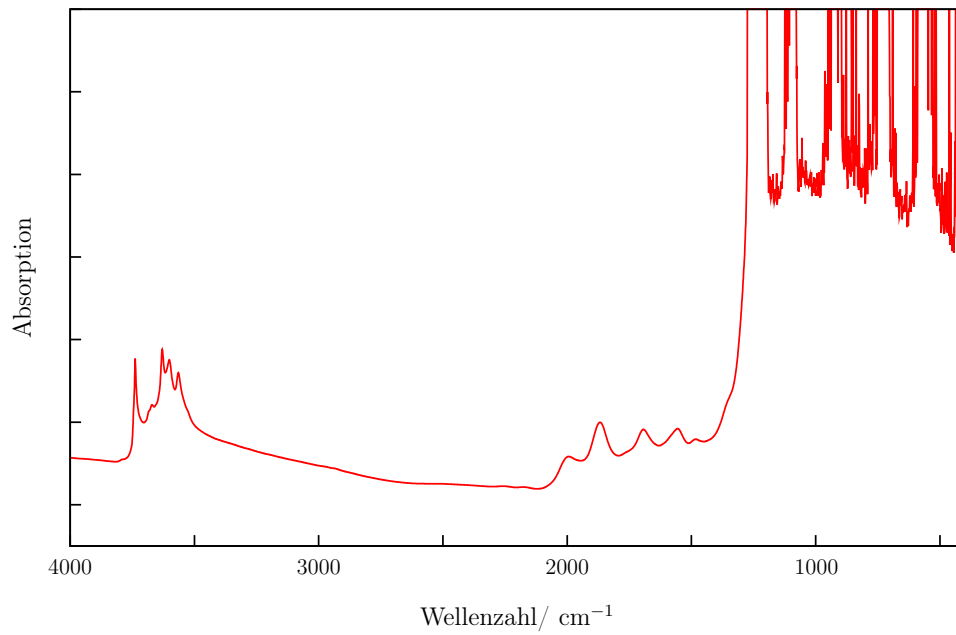


Abbildung 4.1: FTIR-Differenzspektrum des Zeoliths gegen den leeren Probenraum aufgenommen.

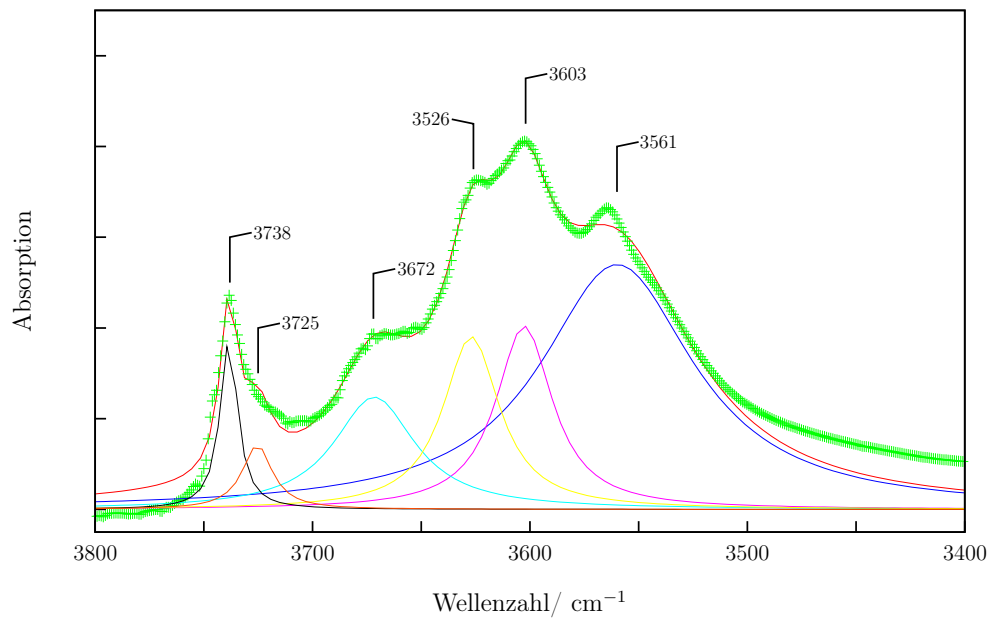


Abbildung 4.2: FTIR-Differenzspektrum des OH-Schwingungsbereichs (grüne Kreuze) mit der Linearkombination von sechs angepassten Lorentzkurven (rot).

4.2 Charakterisierung der Zeolithe mittels ESR-Spektroskopie

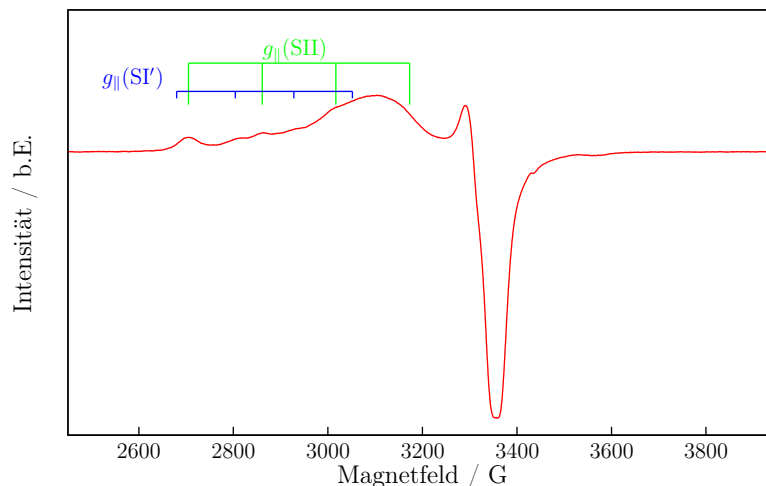
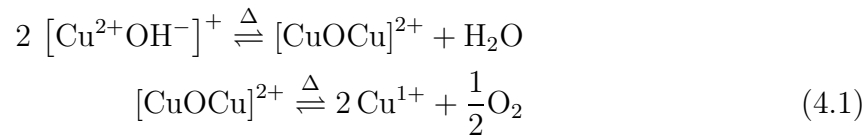


Abbildung 4.3: ESR-Spektrum des Cu/HY-Zeoliths nach der Aktivierung

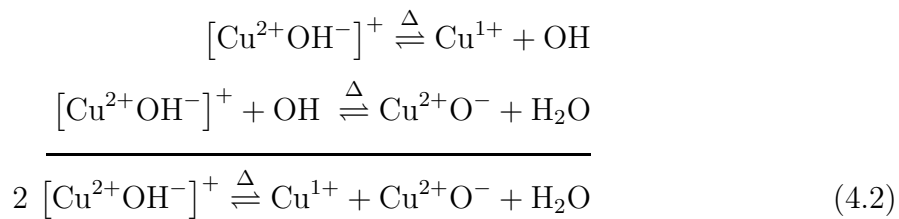
Die einzige ESR-aktive Spezies im Zeolith ist das Kupfer(II)-Ion. Ein typisches ESR-Spektrum von Cu/HY ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Die Anisotropie rührt von der axialen Symmetrie des Kupfers im Zeolithen her, wobei die senkrechte Komponente doppelt so intensiv wie die parallele Komponente ist. Im parallel-Bereich des Spektrums können zwei Signale mit jeweils einer Aufspaltung in vier Linien die durch den Kernspin von Kupfer von $I = \frac{3}{2}$ verursacht wird beobachtet werden. Der senkrecht-Bereich ist nicht so gut aufgelöst, da hier die Kopplungskonstanten, im Vergleich zu der parallel-Komponente, viel kleiner sind.

Archipov konnte den beiden Signalen im parallel-Bereich des durch den Flüssigaustausch hergestellten Cu/HY-Zeolithen durch eine Simulation mit Matlab folgende g -Faktoren und Hyperfeinaufspaltungskonstanten zuordnen: $g_{||} = 2,376$ ($a_{||} = 150$ G), $g_{\perp} = 2,085$ sowie $g_{||} = 2,338$ ($a_{||} = 126$ G), $g_{\perp} = 2,085$ [4]. Das Auftreten von zwei Signalen mit unterschiedlichen g -Faktoren deutet auf das Vorhandensein von zwei Kupferionen, die eine unterschiedliche Umgebung im Zeolithen haben, hin. Diese werden vorwiegend in der Literatur den Kupferplätzen SI' und SII zugeordnet [66, 67]. Allerdings kann es zu einer großen Variation der g -Faktoren und der HFS bei Arbeiten mit ähnlichen Cu/HY-Zeolithen kommen. Herman *et al.* zeigte, wie unterschiedliche Präparationsbedingungen

vor den ESR-Messungen zu unterschiedlichen g -Faktoren von $g_{\parallel}^1 = 2,26 - 2,38$ und $g_{\parallel}^2 = 2,30 - 2,34$ führt [68]. In diesem Spektrum können die zwei Spezies zu $g_{\parallel} = 2,33$, $a_{\parallel} = 156$ G und $g_{\parallel} = 2,38$, $a_{\parallel} = 124$ G bestimmt werden, wobei erstere zu Kupferkationen auf SII und letztere auf SI' zugeordnet werden können. Die anisotrope Komponente im Spektrum wird zudem noch durch eine isotope Komponente mit $g=2.17 - 2.18$ überlagert, die durch Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Kupfer(II)-Ionen verursacht wird [68, 69, 70]. Durch das Ausheizen der Zeolithe kommt es zur Autoreduktion des Kupfer(II)-Ions im Zeolithen. Um dieses auftretende Phänomen zu erklären gibt es verschiedene Ansätze [69, 71, 72]. Zum einen wird davon ausgegangen, dass das Kupfer(II)-Ion nach dem wässrigen Ionenaustausch als $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-]^+$ vorliegt, welches unter Wasserabspaltung zu $[\text{CuOCu}]^{2+}$ dimerisiert und schließlich unter Freisetzung von molekularem Sauerstoff zu Cu(I)-Ionen reduziert wird (Gleichung (4.1)).



Alternativ gibt es auch einen Mechanismus nach Larsen (Gleichung (4.2)), in dem intermediär Hydroxylradikale gebildet werden die mit $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-]^+$ zu Cu^{2+}O^- und Wasser weiterreagieren. Sowohl das dabei gebildete Cu^+ als auch das Cu^{2+}O^- sind ESR-inaktiv [71].



4.3 Einfluss von Wasser auf den Zeolithen

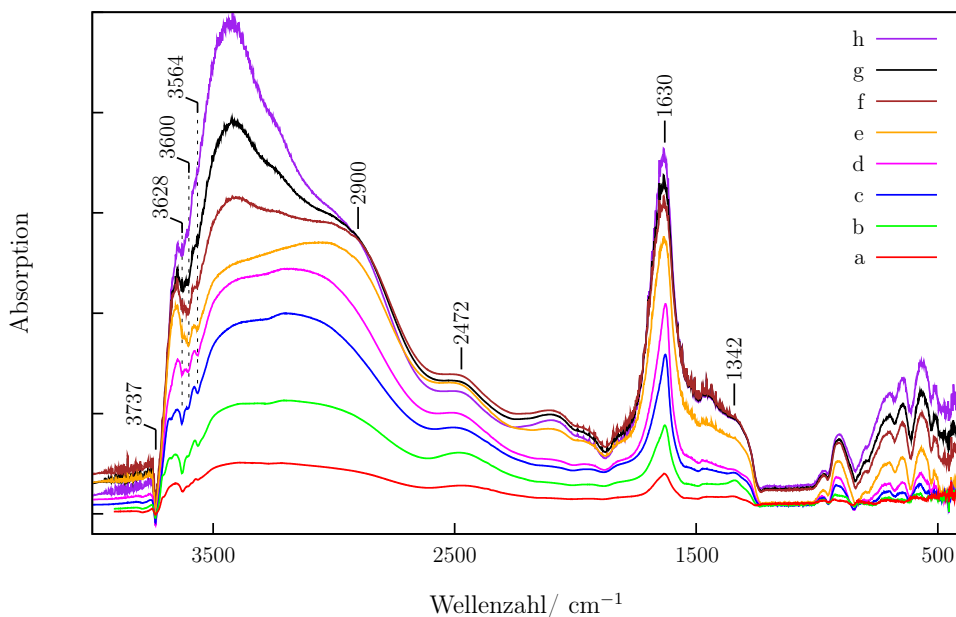


Abbildung 4.4: FTIR-Differenzspektren von adsorbiertem Wasser auf 10 mg Cu/HY-Zeolith (2, 68 μmol Kupfer). Die Gesamt-Menge an zugegebenem Wasser in μmol beträgt dabei: a) 5, 56, b) 11, 1, c) 27, 8, d) 55, 6, e) 222, f) 1667, g) 1889, h) 2222.

Durch die Wechselwirkung des Wassers mit dem Zeolithen erscheinen fünf negative Banden im OH-Schwingungsbereich (3737, 3672, 3626, 3603, 3561 cm^{-1}), wobei rotverschoben dazu die neuen Banden im Bereich von 3600 bis 2600 cm^{-1} , sowie bei ~ 2500 , ~ 2100 , 1629 und bei 1342 cm^{-1} auftauchen (siehe Abbildung 4.4). Die Schulter, die beim reinen Zeolithen bei 3725 cm^{-1} auftaucht, kann hier im Differenzspektrum keiner Bande eindeutig zugeordnet werden. Die Verschiebung der OH-Banden zu kleineren Wellenzahlen kommt durch die Schwächung der OH-Bindungen durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zustande, wobei sich aufgrund der stärkeren Polarisierung das Dipolmoment ändert wodurch die starken Absorptionsbanden im Vergleich zu den freien OH-Gruppen zustande kommen [50].

Das Auftauchen der zwei Banden bei ~ 2900 und $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ wird in der Literatur unterschiedlich begründet. Zum einem wird davon ausgegangen, dass das Wassermolekül protoniert wird und dadurch die Banden durch $\nu_a(\text{H}^2\text{O}^3\text{H}^4)$ sowie $\nu_s(\text{H}^2\text{O}^3\text{H}^4)$ auf der Oberfläche des Zeolithen zustande kommen (vgl. Abbil-

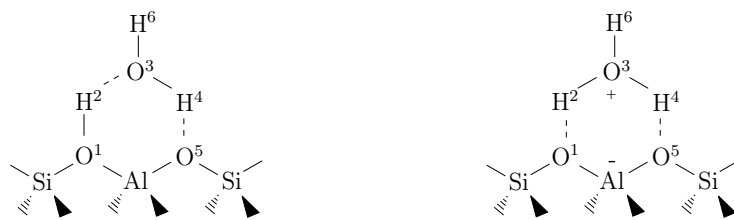


Abbildung 4.5: Links: Modell mit Wasserstoffbrückenbindungen. Rechts: Modell mit Oxoniumion [73].

dung 4.5) [73].

Da dieses Dublett allerdings nicht nur bei Wasseradsorption auf Zeolithen, sondern allgemein bei Basen beobachtet werden kann, wird in der in der Literatur auch von sogenannten A, B, C Banden gesprochen [60, 63, 73, 74, 75]. Die A, B, C Banden treten bei Komplexen, die über Wasserstoffbrückenbindung miteinander verknüpft sind, sowohl in der Gasphase, in Flüssigkeiten, als auch bei Festkörpern auf, wobei das Dublett bei ~ 2900 und $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ den A und B Banden entspricht. Das Auftreten der C Bande hängt dabei sehr von der Stärke der Base ab. Je stärker die Base ist, desto wahrscheinlicher ist ein Protonentransfer und desto wahrscheinlicher ist dann auch das Auftreten der C Bande [60]. Diese Aufspaltung in A und B Banden wird in der Literatur im Zusammenhang mit Zeolithen durch das Auftreten der Fermi-Resonanz von $2\delta(\text{OH})$ mit den $\nu(\text{OH}) \pm k\nu(\text{OH} \cdots \text{B})$ Kombinationsschwingungen begründet. Dabei wird auch von Pseudobanden gesprochen, da diese durch die Aufspaltung der breiten Bande bei $2\delta(\text{OH})$ zustande kommen, wobei dabei vom „Transmission Window“ gesprochen wird. Da $2\delta(\text{OH})$ im Bereich von $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ liegt ist hier nun ein Minimum, während die fehlende Intensität dieser Bande auf die zwei benachbarten A und B Banden umverteilt wird. Bei der C Bande liegt der gleiche Effekt vor, nur dass in diesem Fall das „Transmission Window“ bei $2\gamma(\text{OH})$ ($\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$) liegt [74]. Diese Zuordnung der Banden zu den A, B, C Banden hat sich weitestgehend durchgesetzt. Klarheit hat die Adsorption von H_2^{18}O auf HZSM-5 gebracht, bei der die Lage der A, B, C Banden durch das Isotopenmarkierte Wasser nicht beeinflusst wurden. Zudem wird in dieser Literatur erstmals bei der Wasseradsorption auf ZSM-5 eine Bande bei 1353 cm^{-1} beobachtet, die der $\delta(\text{O}^1\text{H}^2)$ -Schwingung des Zeolithen zugeordnet wird (vgl. Tabelle 4.1) [73]. Das entspricht hier ungefähr dem Wellenzahlbereich der Bande bei 1342 cm^{-1} .

Die Bande bei 1630 cm^{-1} kann der Deformationsschwingung des Wassers zugeordnet werden. Bei der Bande bei $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ könnte es sich um die C Bande handeln. Allerdings wird diese in der Literatur für Basen meistens im Bereich von ca. $1300 - 1900 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 4.1: IR-Banden von adsorbiertem Wasser auf HZSM-5 bei 303 K [73]. Beobachtete Banden beziehen sich auf die Adsorption von Wasser auf Cu/HY-Zeolithen bei 298 K.

Beob. Banden (Lit. [73])		Ursprung	Zuordnung	Beob. Banden
H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O			
3698	3686	Wasser	$\nu(\text{O}^3\text{H}^6)$	
3582	3573	Wasser	$\nu(\text{O}^3\text{H}^4)$	
2877	2877	Zeolith	A	~ 2900
2463	2463	Zeolith	B	2472
~ 1700	~ 1700	Zeolith	C	
1629	1624	Wasser	$\delta(\text{HOH})$	1630
1353	1353	Zeolith	$\delta(\text{O}^1\text{H}^2)$	1342

angegeben und somit ist diese Frequenz etwas zu hoch, zumal für Wasser diese bei $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten wäre [74]. In diesem Bereich kann jedoch keine weitere Bande neben der Deformationsschwingung des Wassers ausgemacht werden. Allerdings wird die C Bande beim Wasser auch in der Literatur nicht immer detektiert, was z. T. mit einem Auftreten erst bei erhöhter Wasseradsorption begründet wird [75]. Im Wellenzahlbereich von $3950 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ taucht eine Wasserbande kombiniert mit Rotationsbanden auf, was für die Anwesenheit von gasförmigen Wasser spricht. In Abbildung 4.6 sind die Gerüstschwingungen des Zeolithen mit zunehmender adsorbierter Wassermenge zu sehen. Das Auftauchen der Gerüstbanden deutet auf eine Veränderung am Zeolithen hin. Die Bande bei 918 cm^{-1} tritt durch die Verzerrung des Gerüsts durch Cu(II) auf. Eine deutlich kleinere Bande erscheint bei 979 cm^{-1} und deutet auf das Vorhandensein von Cu(I)-Ionen hin [19, 76, 77, 78].

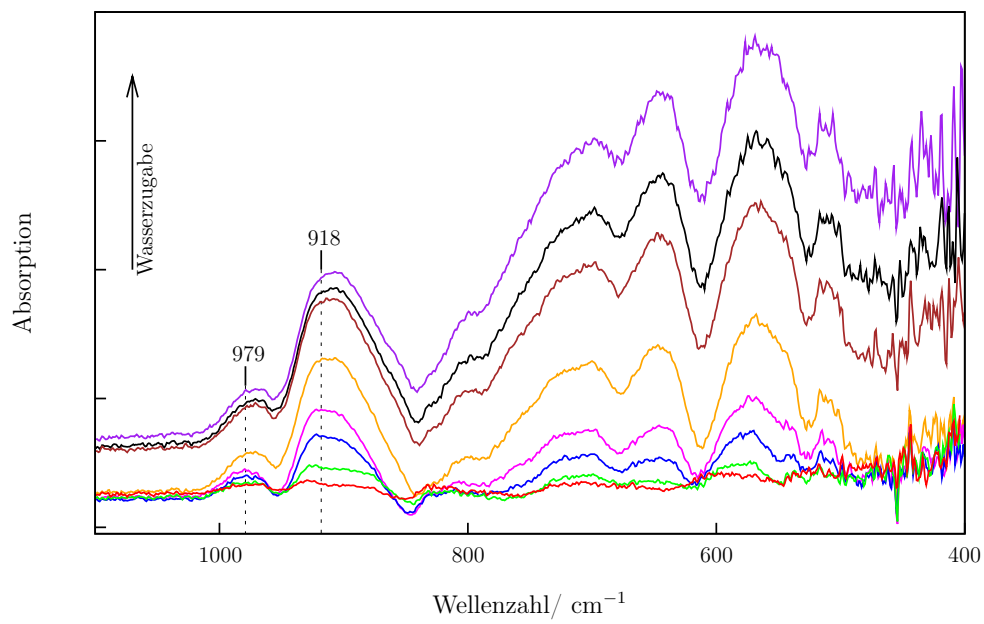


Abbildung 4.6: Veränderung der Gerüstschwingungen des Cu/HY-Zeolithen nach der Wasseradsorption, Ausschnitt aus Abb. 4.4. Bei 979 cm^{-1} und bei 918 cm^{-1} sind die Gerüstschwingungen, die durch die Anwesenheit von Cu(I) und Cu(II) jeweils verursacht werden, zu sehen.

4.4 Untersuchung der Wechselwirkung des Sauerstoffs mit Y-Zeolithen

4.4.1 FTIR-Spektren der Sauerstoffadsorption auf Cu/HY bei 80 K

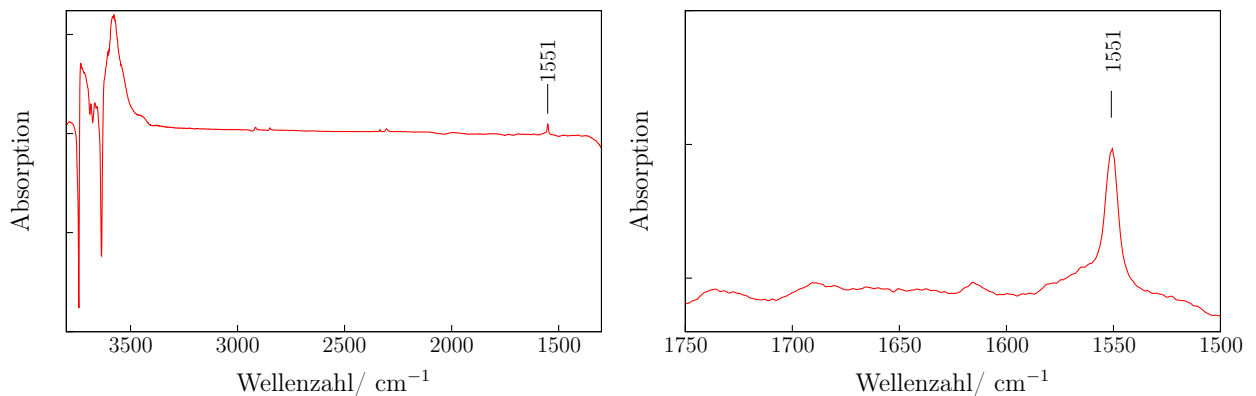


Abbildung 4.7: Links: Bei 80 K aufgenommenes FTIR-Differenzspektrum von 25 mg Cu/HY-Zeolith in Gegenwart von Sauerstoff bei einem Gleichgewichtsdruck von 200 mbar. Rechts: Ausschnitt aus dem linken Spektrum im $\nu(\text{OO})$ -Bereich und der Sauerstoffbande [58].

Um den Einfluss von Wasser auf adsorbierten Sauerstoff zu verstehen, muss zuerst das Adsorptionsverhalten von reinem Sauerstoff verstanden werden. Dazu gibt es Vorarbeiten von Archipov. Wie sie schon berichtete, gibt es bei Raumtemperatur keine Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den OH-Gruppen des Zeolithen. Diese treten erst bei niedrigeren Temperaturen auf [4]. In Abbildung 4.7 ist ein typisches FTIR-Differenzspektrum nach der Sauerstoffadsorption auf Cu/HY bei 80 K dargestellt. Im OH-Schwingungsbereich des Zeolithen sind bei 3741, 3690, 3677, und bei 3635 cm⁻¹ die negativen Banden der OH-Gruppen des Zeolithen zu sehen, dazu verschoben taucht bei ca. 3580 cm⁻¹ eine positive Bande auf. Zeitgleich taucht eine weitere Bande bei 1551 cm⁻¹ auf, die um -5 cm⁻¹ zu der Ramanbande des freien Sauerstoffs verschoben ist [48]. Im Einklang mit den Untersuchungen von Archipov *et al.* kann diese Bande der Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den Brønsted-Zentren im Superkäfig, sowie den SiOH-Gruppen zugeordnet werden [20, 62]. Die Banden die durch die Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den Kupfer-Zentren zustande kommen, können hier allerdings aufgrund der starken Gitterschwingungen nicht beobachtet werden [4]. Bei ZSM-5-Zeolithen kann

schon bei Raumtemperatur die Adsorption auf OH-Gruppen beobachtet werden, zudem kann neben der Bande die durch die Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den Kupfer-Zentren zustande kommt noch eine weitere Bande bei 850 cm^{-1} beobachtet werden, die einem $\text{Cu(II)-O}_2^{2-}\text{-Cu(II)}$ zugeordnet wird [8]. Diese besitzen einen Cu-Cu-Abstand von 2,9 und $3,2\text{ \AA}$, welche im Bereich der Abstände der Kupferdimere im Enzym Tyrosinase, welches Phenol zu Dihydroxybenzol, bzw. dieses weiter zu Benzochinon oxidiert [79].

4.4.2 FTIR-Spektren der Koadsorption von Sauerstoff und Wasser auf Cu/HY bei 80 K

In Abbildung 4.8 sind die Spektren die durch die Voradsorption von Sauerstoff bei 80 K und anschließender Wasseradsorption erhalten werden. Im wesentlichen wird eine Kombination der Einzelspektren der Sauerstoffadsorption und der Wasseradsorption auf dem Cu/HY-Zeolithen erhalten. Es können also keine neuen Banden oder eine Verschiebung der Banden beobachtet werden. Die Menge an zugegebenem Wasser reicht darüberhinaus nicht aus, den Sauerstoff von den Brønsted-Zentren in die Gasphase zu verdrängen.

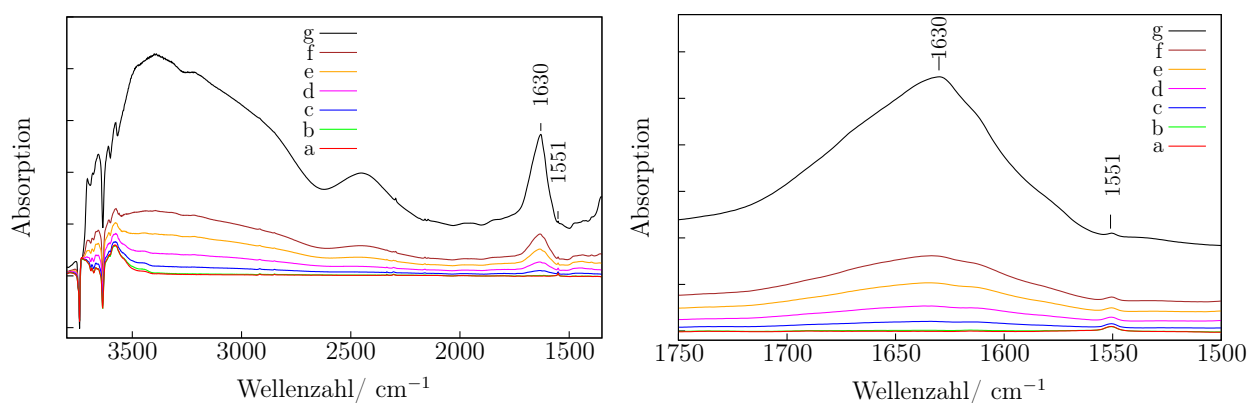


Abbildung 4.8: Links: Bei 80 K aufgenommenes FTIR-Differenzspektrum von 25 mg Cu/HY-Zeolith ($6,69\text{ }\mu\text{mol Cu}$) in Gegenwart von Sauerstoff bei einem Gleichgewichtsdruck von 200 mbar und anschließender Wasserzugabe b-g. Rechts: Ausschnitt aus dem linken Spektrum im Bereich der Deformationsschwingung des Wassers und der Sauerstoffbande. Die Gesamtzugabe an Wasser beträgt jeweils in μmol b) 2,22, c) 5,56, d) 7,78, e) 11,1, f) 27,8, g) 111 [58].

4.4.3 Untersuchung der Sauerstoffadsorption auf Kupferzentren im Fluss bei 348 K mittels ESR-Spektroskopie

Zunächst werden die ESR-Experimente unter statischen Bedingungen im ESR-Röhrchen durchgeführt. Allerdings kann die Probe nicht wie bei den FTIR-Messungen direkt im Resonator mit Sauerstoff beladen werden, sondern nur außerhalb am Pumpstand. Hierbei kann es aufgrund des Aus- und Einbauens, sowie durch Erschütterungen zu Umordnungen der Zeolithpartikel innerhalb des Probenröhrchens kommen, was zu Veränderungen der tatsächlich gemessenen Teilchen innerhalb einer Versuchsreihe führen kann. Dies können Ursachen für die starken Schwankungen der Spinkonzentrationen sein, so dass daraus keine eindeutigen Erkenntnisse gewonnen werden können. Daher werden alle weiteren Adsorptionsexperimente am ESR im Fluss durchgeführt. Ene hat den Fehler der durch mehrmaliges Aus- und Einbauen einer Probe, sowie dem erneuten Tunen nach dem Einbau der Probe, auf eine Größe von $2 \cdot 10^{18} \frac{\text{Spin}}{\text{g}}$ beziffert [8].

Die ESR-Durchflussmessungen können *in situ* im Hohlraumresonator durchgeführt werden. Der unbehandelte Cu/HY-Zeolith wird bei 75 °C und einem Helium-Volumenstrom von 40 – 100 ml/min direkt im Hohlraumresonator aktiviert. Dies hat den Vorteil, dass kein Defekt in der Zeolithstruktur und damit störendes ESR-Signal im zu untersuchenden Magnetfeldbereich auftaucht. Das Wählen von milderer Aktivierungsbedingungen (niedrigere Temperaturen, kürzere Ausheizzeiten) hatte nur mäßigen Erfolg, da es teilweise trotz gleichem Aktivierungsvorgang zu einer Schädigung der Zeolithstruktur kam. Ein weiteres Problem ist zudem, dass die Probe nicht unter gänzlichem Luftausschluss in die Apparatur eingebaut werden kann.

Wird Sauerstoff auf Cu/HY adsorbiert taucht unter den gemessenen Bedingungen neben dem ESR-Signal von Kupfer kein weiteres ESR-Signal, wie es bei gasförmigem Sauerstoff in kleinen Konzentrationen der Fall ist, auf [8, 51]. In Abbildung 4.9 ist die Spinkonzentration des ESR-Signals dargestellt. Es sind hier deutlich die Schwankungen zwischen den Messpunkten zu sehen. Da an der Probe während den einzelnen Messungen nichts außer die Sauerstoffbeladung verändert wird, wobei die Sauerstoffbeladung bei einem konstanten Volumenfluss erfolgt, kann es auf eine reversible Wechselwirkung zwischen dem Kupfer und dem Sauerstoff zurückgeführt werden. Dies wurde bereits von Ene auf Cu/HZSM-5 berichtet, die dort ebenfalls von einem dynamischen Prozess ausgeht [8]. Es kann hier allerdings keine Oxidation des Kupfers wie bei Archipov und Ene bereits diskutiert beobachtet werden, sondern die Kupfer(II)-Konzentration scheint hier viel-

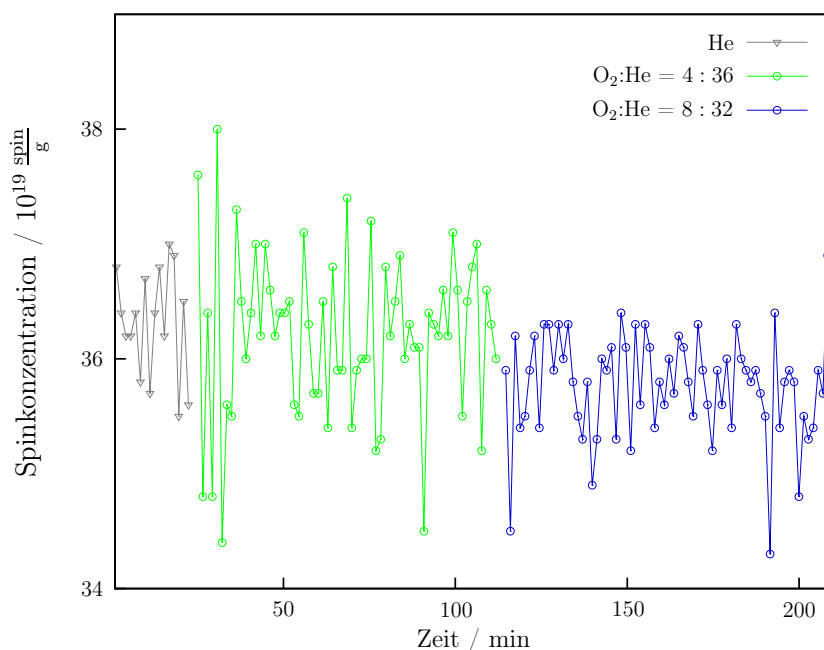


Abbildung 4.9: Darstellung der Spinkonzentration während der Sauerstoffadsorption auf Cu/HY-Zeolith in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration und der Zeit. Der Gesamtfluss beträgt jeweils 40 ml/min.

mehr konstant zu bleiben [4, 8], wobei dort die ESR-Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung des Superoxidanions O_2^- nach:



Da sowohl Cu^+ als auch dann das gebildete $\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-$ ESR-inaktiv sind trägt dies nicht zur Erhöhung der Gesamtspinkonzentration, welche hier alleinig durch das Cu(II) zustande kommt, bei [71]. Die Bildung des Superoxidanions wurde bereits auf dem Cu/HZSM-5 nachgewiesen [8, 76]. Allerdings kann für Cu/HY im FTIR-Differenzspektrum keine entsprechende Bande im Bereich von $2295 - 2294 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Eine Möglichkeit wäre allerdings auch, dass es nur eine schwache Cu \cdots O_2 -Wechselwirkungen gibt. Andererseits haben die Berechnungen von Shampa *et al.* ergeben dass die Sauerstoff-Kupfer-Bindungsenergien auf SIII bei 28 – 29 und auf SII immerhin noch bei 10 – 15 kcal/mol liegen [20].

4.5 Benzoladsorption

4.5.1 Untersuchung der Adsorptionszentren des Benzols auf Cu/HY-Zeolithen mittels IR-Spektroskopie

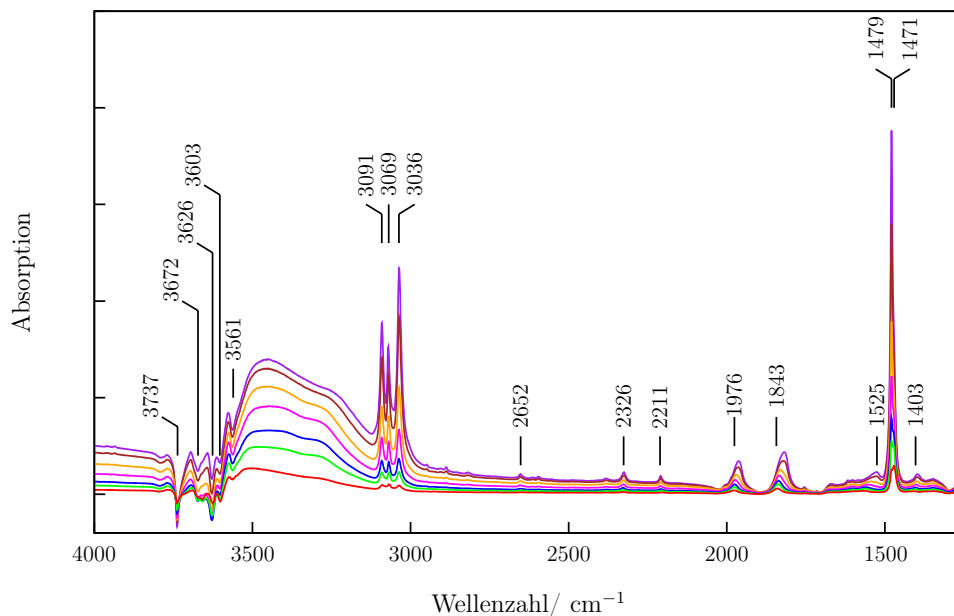


Abbildung 4.10: FTIR-Differenzspektrum von Benzol adsorbiert auf 15 mg/cm^2 Cu/HY-Zeolith. Dabei betragen die jeweils adsorbierten Benzolmengen 0, 7; 1, 1; 2, 3; 5, 6; 11, 3; 2, 5; $45 \mu\text{mol}$.

Durch die Benzoladsorption auf den Cu/HY wird, wie bereits durch Archipov und Kittel untersucht, ein charakteristisches FTIR-Differenzspektrum (siehe Abbildung 4.10) erhalten [4, 19, 80, 81]. Die Zeolith-Banden bei 3738 , 3672 , 3626 , 3603 und 3561 cm^{-1} nehmen, wie in Abbildung 4.2 dargestellt durch die Benzoladsorption ab, während gleichzeitig rotverschoben dazu eine breite Bande im Bereich von 3550 bis 3100 cm^{-1} auftaucht. Dies kommt durch die Wechselwirkung des Benzols mit den Hydroxylgruppen des Zeolithen zustande. Die breite Bande kann durch eine Linearkombination von fünf Lorentzkurven bei 3575 , 3510 , 3456 , 3392 und 3280 cm^{-1} angepasst werden. Die Linearkombination des OH-Schwingungsbereichs ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Da dieser Bereich etwas mit den Benzolbanden bei 3091 , 3069 , 3037 cm^{-1} überlappt, werden auch diese Banden angepasst.

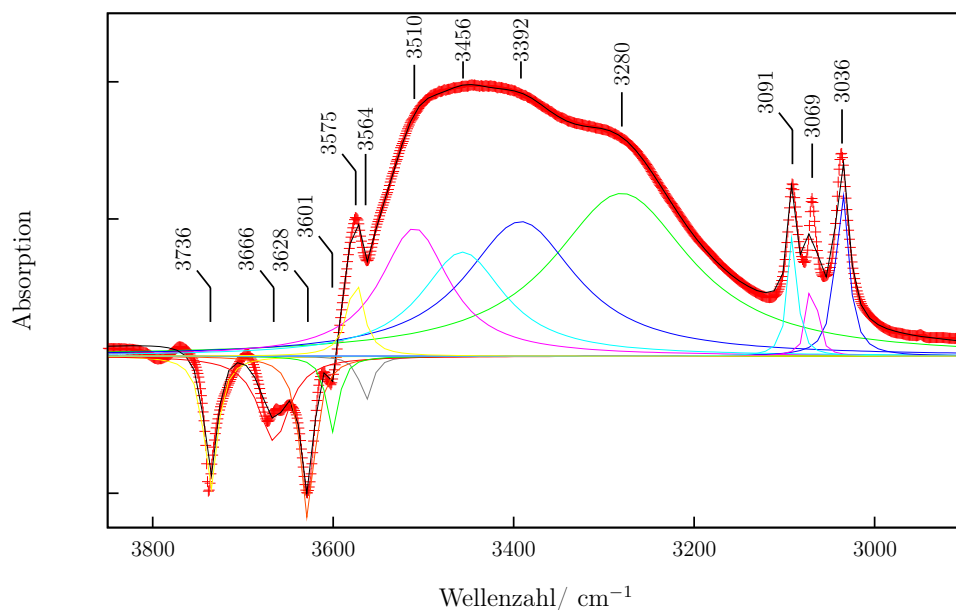


Abbildung 4.11: FTIR-Differenzspektrum von adsorbiertem Benzol auf dem Cu/HY-Zeolithen sowie die Linearkombination der eingepassten Lorentzkurven im OH-Schwingungsbereich, inkl. der Darstellung der einzelnen Lorentzkurven mit fünf negativen Banden bei 3736, 3666, 3628, 3601 und 3564 cm^{-1} , sowie fünf positive Banden bei 3575, 3510, 3456, 3392, 3280 und den drei Benzolbanden bei 3036, 3069, 3091 cm^{-1} .

Eine eindeutige Zuordnung der neu auftauchenden Banden zu den entsprechenden OH-Gruppen durch das Betrachten und Vergleichen der Flächeninhalte und Halbwertsbreiten der Lorentzkurven bei unterschiedlichen Benzolbeladungen ist an dieser Stelle leider nicht möglich.

Bei 1479 cm^{-1} erscheint, wie in Abbildung 4.12 links zu sehen ist, die Benzolbande der ν_{13}^{CC} -Schwingung, die durch die Wechselwirkung mit den Brønsted-Zentren zustande kommt. Rotverschoben dazu taucht bei 1471 cm^{-1} eine Schulter auf, die der Wechselwirkung des Benzols mit den Kupfer-Zentren zugeordnet werden kann [19]. Wie schon durch Archipov *et al.* untersucht, wird das Benzol zunächst bevorzugt auf den Kupfer-Zentren und dann auch vermehrt auf den Brønsted-Zentren adsorbiert [19]. Die Bande des freien Benzols erscheint ebenfalls bei 1479 cm^{-1} , dieses besitzt dann allerdings Rotationsseitenbanden und kann somit von dem auf den OH-Gruppen adsorbiertem Benzol unterschieden werden [19]. Interessant sind ebenfalls die zwei Banden, die bei flüssigem Benzol bei 1960,2 ($\nu_7^{\text{H}\perp} + \nu_{19}^{\text{H}\perp}$) und 1815,2 cm^{-1} ($\nu_{11}^{\text{H}\perp} + \nu_{19}^{\text{H}\perp}$) auftauchen, die durch die Adsorpti-

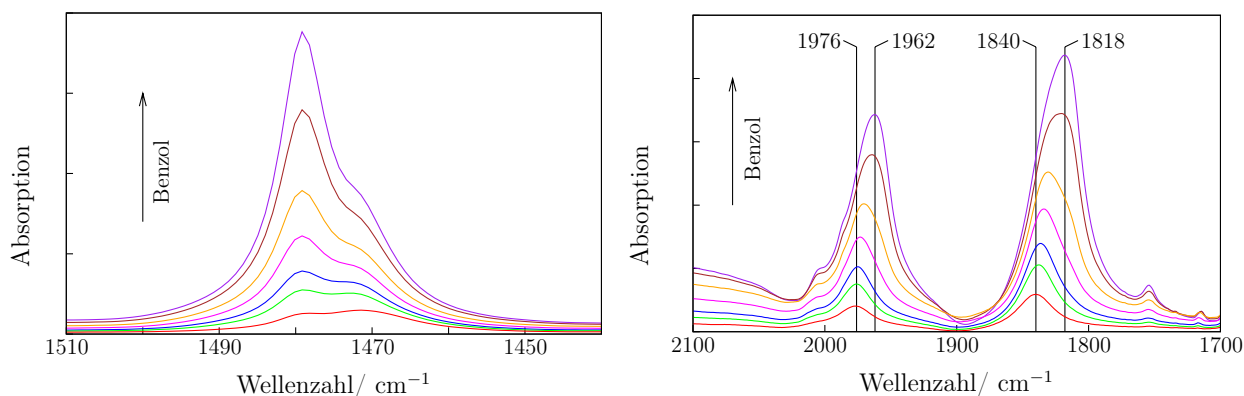


Abbildung 4.12: Ausschnitte aus dem FTIR-Differenzspektrum von Benzol aus Abbildung 4.10. Links: Verhalten der ν_{13}^{CC} Schwingung des Benzols, Rechts: $\nu_7^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$ (1976 – 1962 cm^{-1}) und $\nu_{11}^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$ (1840 – 1818 cm^{-1}) Schwingungen des Benzols mit zunehmender Benzoladsorption .

on auf dem Zeolith um bis zu 22 bzw. um 16 cm^{-1} für letztere zu höheren Wellenzahlen verschoben sind (Abbildung 4.12 rechts). Da die Verschiebung der Banden bei der Benzoladsorption auf Gegenionen normalerweise im Bereich von 20 – 40 cm^{-1} liegen, ist es in Betracht zu ziehen, dass hier ebenfalls die Benzoladsorption auf Kupfer-Zentren beobachtet wird [84, 85, 86, 87]. Mit zunehmender Benzolbeladung erscheint bei der ($\nu_7^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$)- und ($\nu_{11}^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$)-Schwingungen eine zusätzliche Bande die im Bereich des flüssigen Benzols liegt. Diese Banden zeigen also analoges Verhalten bei zunehmender Benzolbeladung wie die Bande der ν_{13}^{CC} -Schwingung. Die Blauverschiebung wird vermutlich durch eine ungünstige Position des Benzols über dem Zeolithen verursacht, so dass die out-of-plane Schwingungen des Benzols durch die Adsorption beeinträchtigt werden [81, 88]. Auf dem Cu/HZSM-5-Zeolithen wird ebenfalls eine Blauverschiebung der Banden beobachtet, dass mit der Wechselwirkung der Benzolmolekülen über ihre delokalisierten π -Orbitale mit den Kupferionen erklärt wird [8]. Eine Übersicht über die beobachteten Benzolbanden mit der Zuordnung der entsprechenden Schwingungsarten nach der Herzberg-Notation [83] ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Zuordnungen der beobachteten Banden der Benzolschwingungen [82] nach der Herzberg-Notation [83].

adsorbiertes Benzol (beobachtet) in cm^{-1}	flüssiges Benzol in cm^{-1}	Schwingungstyp
3091	3091, 3	$\nu_{13}^{\text{CC}} + \nu_{16}^{\text{CC}} ; \nu_3^{\text{H}\parallel} + \nu_{10}^{\text{H}\parallel} + \nu_{18}^{\text{C}\parallel}$
3069	3071, 5	$\nu_2^{\text{CC}} + \nu_{13}^{\text{CC}} + \nu_{18}^{\text{C}\parallel}$
3037	3036, 3	ν_{12}^{CH}
2652	2653, 0	$\nu_{13}^{\text{CC}} + \nu_{17}^{\text{H}\parallel}$
2326	2324, 8	$\nu_{17}^{\text{H}\parallel} + \nu_{10}^{\text{H}\parallel} ; \nu_{11}^{\text{H}\perp} + \nu_{13}^{\text{CC}}$
2211	2210, 5	$\nu_4^{\text{H}\parallel} + \nu_{17}^{\text{H}\parallel}$
1976 – 1962	1960, 2	$\nu_7^{\text{H}\perp} + \nu_{19}^{\text{H}\perp}$
1840 – 1818	1815, 2	$\nu_{11}^{\text{H}\perp} + \nu_{19}^{\text{H}\perp}$
1525	1528, 0	$\nu_4^{\text{H}\perp} + \nu_{11}^{\text{H}\perp}$
1479	1479, 1	ν_{13}^{CC}
1403	1393, 3	$\nu_7^{\text{H}\perp} + \nu_{20}^{\text{C}\perp}$

4.5.2 Untersuchung des Verhaltens von Benzol auf Y-Zeolithen mittels ESR-Spektroskopie

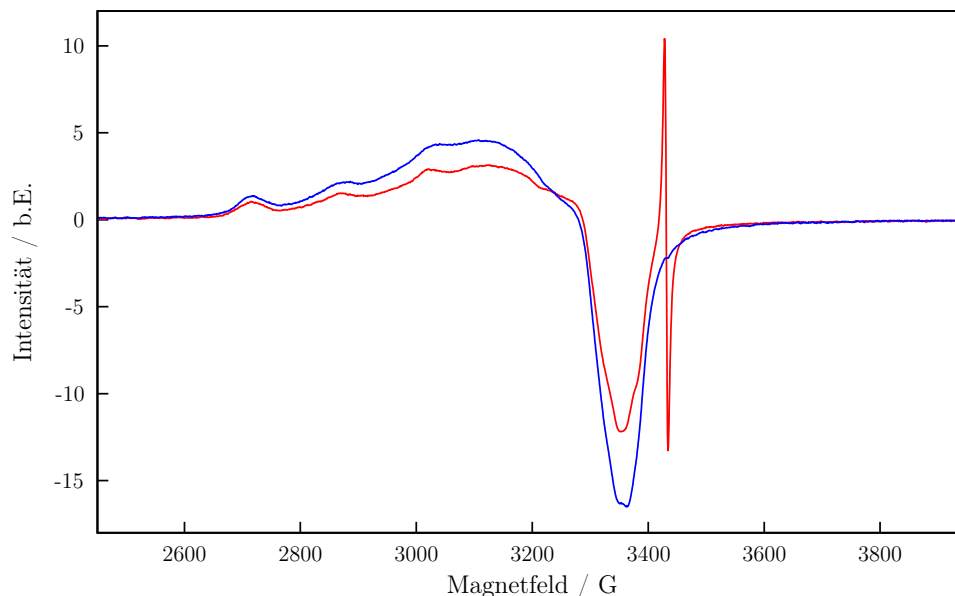


Abbildung 4.13: ESR-Spektrum des Cu/HY-Zeolithen vor der Benzoladsorption (blaue Linie) und nach der Benzoladsorption (rote Linie).

Der Zeolith wird bei 348 K mit Benzol beladen, indem 4 ml/min Helium durch einen mit Benzol gefüllten Sättiger geleitet werden ($1,77 \cdot 10^{-5}$ mol/s Benzol, nach Gl.(3.10) und (3.11)) und mit einem Heliumvolumenstrom von 40 ml/min über die Probe im ESR-Holraumresonator strömt. Dabei wird, wie in Abbildung 4.13 zu sehen ist, ein organisches Radikal mit der Resonanzfrequenz bei 3440 G und einer Halbwertsbreite $L_{1/2} = 5,9$ G gebildet. Dies entspricht einem g -Faktor von $g = 2,0026$. Das isotrope Signal kann aufgrund der fehlenden Hyperfeinaufspaltung nicht eindeutig einem bestimmten Radikal zugeordnet werden. Allerdings kann anhand des ermittelten g -Faktors von einem kohlenstoffzentrierten Radikal ausgegangen werden. Eine mögliche Spezies ist das Benzol-Radikal-Kation [4, 89], dessen Intensität im ESR-Spektrum mit zunehmender Benzolbeladung stetig zunimmt (Abbildung 4.15 oben). Bei stetiger Benzolzugabe sollte der Punkt erreicht werden an dem kein Kupfer mehr reduziert werden kann und der Zeolith mit Benzol gesättigt ist, dieser Punkt wurde allerdings in keiner Versuchsreihe erreicht. Dieses kann auf dem Cu ausgetauschten HZSM-5 beobachtet werden [25]. Allerdings

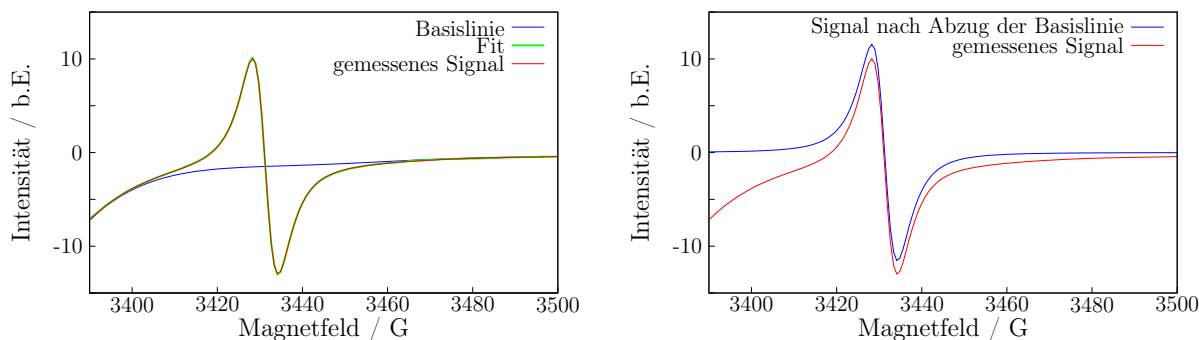
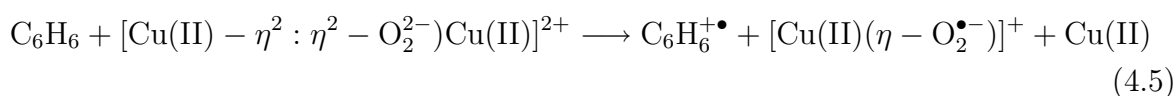
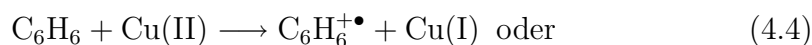


Abbildung 4.14: ESR-Signal des organischen Radikals, links gemessen und gefittet mit eingezeichneter Basislinie, rechts gemessenes ESR-Signal und ESR-Signal nach Basislinienkorrektur.

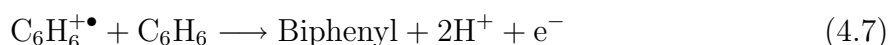
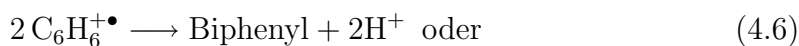
nimmt hier im Gegensatz zu der Benzoladsorption auf Cu/HZSM-5 die Gesamtpinkonzentration sofort mit der Zugabe der Benzoladsorption ab (Abbildung 4.15 unten). Das deutet darauf hin, dass das Benzol in den Superkäfig aufgrund seiner großen Porenöffnung ohne Probleme, im Gegensatz zu den kleineren Kanälen im ZSM-5-Zeolith, hindiffundieren kann, wobei nach den neuen Untersuchungen von Kromer es ebenfalls zu einer raschen Abnahme der Gesamtpinkonzentration kommt [8, 90]. Durch die hohe Kupferbeladung des HY-Zeolithen kann es zwischen den Kupferionen und den organischen Radikalen zum Spinaustausch kommen, so dass nur noch eine einzelne anstelle der erwarteten sieben Linien detektiert werden kann [51]. Die Intensität des ESR-Signals des organischen Radikals nimmt mit steigender Benzolmenge stetig zu. Gleichzeitig nimmt mit steigender Benzolmenge das Kupfersignal stetig ab (Abbildung 4.15 oben, unten). Dies deutet auf die Reduktion des Kupfers durch das Benzol hin. Eine mögliche Reaktion wäre demnach [25]:



Um eine quantitative Aussage über die Radikalmenge machen zu können, wird der Bereich um das organische Radikal mit einer Linearkombination aus einer Basislinie sowie einer Lorentzkurve angepasst. Für die Basislinie wird ein Polynom 5. Ordnung verwendet (Abbildung 4.14). Die Anpassungen der Kurven erfolgen über das Programm ROOT [91] (Abbildung 4.15 Mitte).

Beachtlich ist hierbei, dass die Zunahme des organischen Radikals nahezu proportional zur Abnahme der Cu(II)-Ionen ist, allerdings um einen Faktor von zwei Potenzen verschoben. Das bedeutet also, dass wenn ein organisches Radikal detektiert wird, werden gleichzeitig über 100 Kupferionen reduziert (siehe Abbildung 4.16).

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die gebildeten organischen Radikale sofort weiterreagieren und nur ein Teil der tatsächlich gebildeten Radikale gesehen werden. Die abgenommene Menge an Cu(II)-Ionen dagegen kann vollständig detektiert werden. Bei der Entstehung von Benzol-Radikal-Kationen könnte z.B. Biphenyl gebildet werden, indem zwei Benzol-Radikal-Kationen unter Abspaltung von zwei Protonen miteinander reagieren (4.6). Alternativ gibt es auch die Möglichkeit, dass aufgrund des deutlichen Benzolüberschusses im Verhältnis zu den Benzol-Radikal-Kationen, das Radikal-Kation direkt mit dem Benzol nach Gleichung (4.7) reagiert [28].



Es zeigt sich hier auch, dass nicht alles Benzol zu Benzol-Radikal-Kationen reagiert, da bereits nach einer Minute $1,77 \cdot 10^{19}$ Benzolmoleküle über die Probe geleitet werden (vgl. Abb. 4.15 Mitte). Die Probe besitzt, wie in Abbildung 4.17 zu sehen ist, nach dem Versuch eine rosa Färbung, was auf das noch vorhandene organische Radikal hindeutet. Die Farbe kann auch noch am nächsten Tag beobachtet werden, wenn das ESR-Durchflussröhrchen mit einem Stopfen verschlossen wird. Wird das Durchflussröhrchen nicht mit einem Stopfen verschlossen entfärbt sich die Probe über Nacht. Wird die Probe dann wieder in den Resonator eingebaut und mit Helium gespült erscheint im ESR-Spektrum wieder das typische ESR-Signal bei $g = 2,0026$. Nach dem Experiment besitzt die Probe wieder die typische Rosafärbung. Wird die farblose Probe außerhalb des Resonators mit Helium gespült so nimmt die Probe anfangs nur oben die rosa Färbung an und erst nach und nach auch weiter unten, bis schließlich die ganze Probe rosa ist. Allein durch das Spülen, der zuvor mit Benzol beladenen Probe, mit Helium kann ein organisches Radikal erzeugt bzw. regeneriert werden. Hierfür könnte ein Abtransport von Reaktionsprodukten durch das durch die Probe strömende Helium verantwortlich sein. Dabei werden die Reaktionsprodukte von oben nach unten nach und nach im Helium angereichert und aus der Probe hinausgetragen und die Reaktionszentren stehen für eine

erneute Reaktion zur Verfügung. Dass dies nach mehreren Tagen nach der Benzolbeladung allerdings nicht mehr zu beobachten ist, könnte zum einen daran liegen, dass das gesamte Benzol abreagiert hat oder es schlichtweg aus dem ESR-Röhrchen verdampft ist und somit keine Reaktion mehr stattfinden kann.

Im Unterschied zu HZSM-5 sowie dealuminierten Mordenit- oder Pentasil-Zeolithen kommt es auf kupferfreiem HY-Zeolith zu keiner Radikal-Bildung [92]. Kupfer trägt hier also alleinig zur Radikalbildung bei. Becker *et al.* haben bereits berichtet, dass es auf Kupfer-ausgetauschten Y-Zeolithen, obgleich auch nur in Spuren, zur Phenolbildung kommt. Es wurde dort ebenfalls die Bildung des Phenols über die Zwischenstufe des Benzol-Radikal-Kations vorgeschlagen [89].

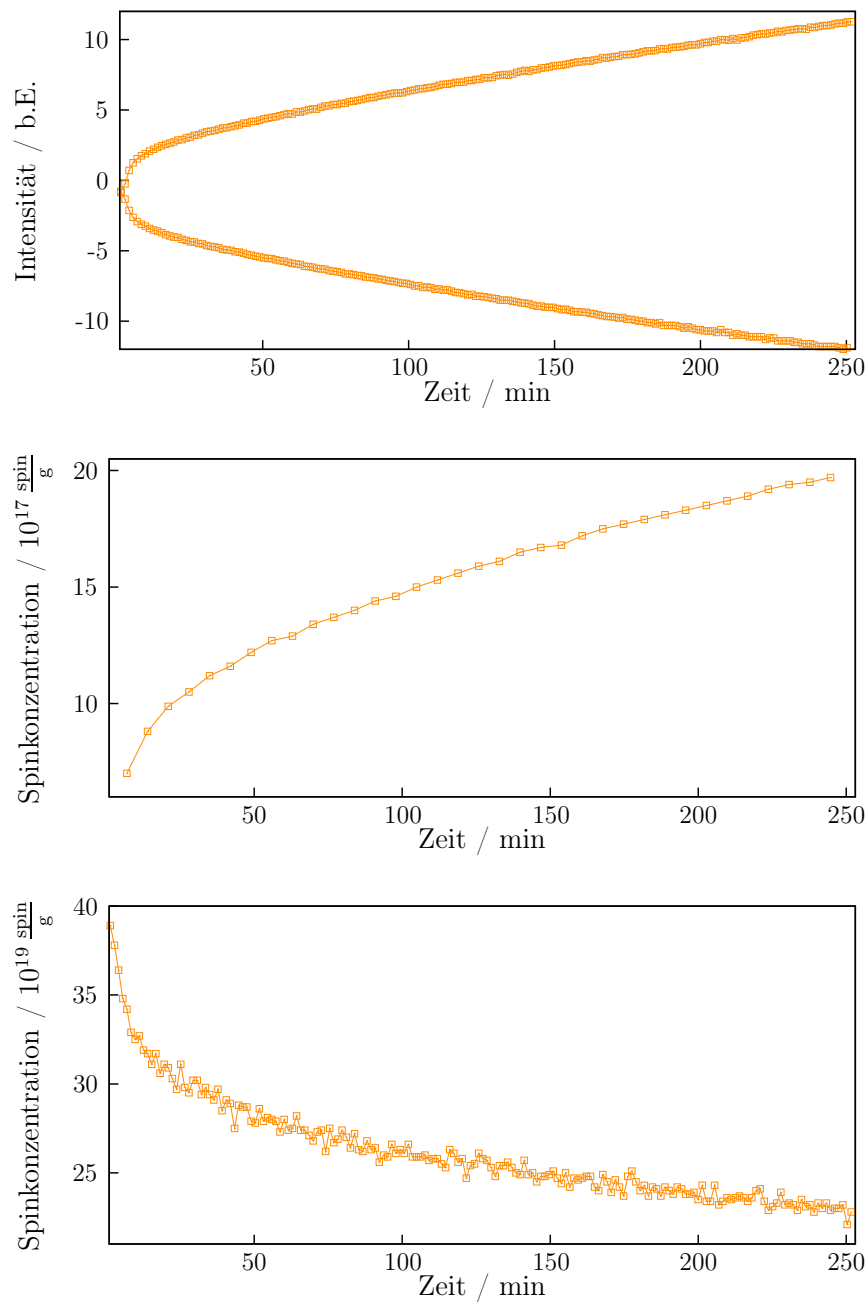


Abbildung 4.15: Auf den Cu/HY-Zeolithen wird Benzol mit einem Gasfluss von 4 ml/min ($4,91 \cdot 10^{-7}$ mol/s Benzol) adsorbiert. Oben ist der Verlauf der Intensität am Ort des Maximums und des Minimums des organischen Radikals in den ESR-Spektren, in der Mitte die Spinkonzentration des organischen Radikals (jeder 2. Scan), unten ist die Gesamtspinkonzentration von Cu(II) und dem organischen Radikal, jeweils in Abhängigkeit der Benzolbeladung und der Zeit dargestellt. Der Gesamtfluss beträgt dabei stets 40 ml/min.

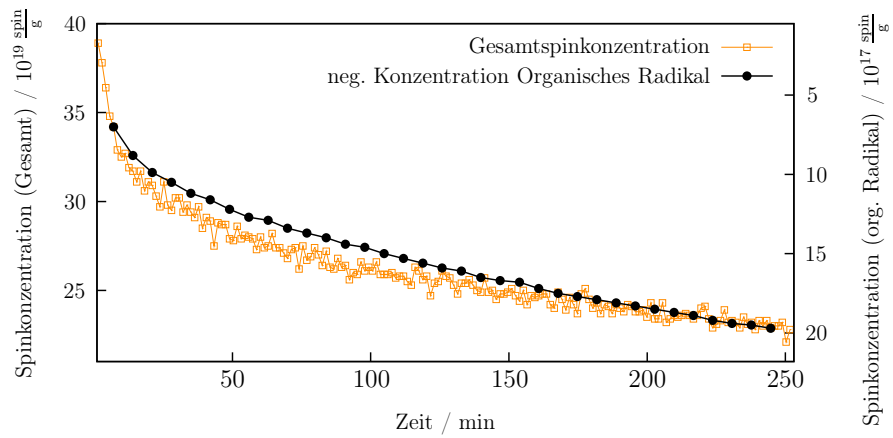


Abbildung 4.16: Vergleich der Gesamtspinkonzentration mit der Spinkonzentration des organischen Radikals, welches hier absteigend (y-Achse invertiert) gegen die Zeit aufgetragen ist.



Abbildung 4.17: Mit Benzol beladener Cu/HY-Zeolith nach dem ESR-Experiment.

4.6 Koadsorption von Benzol und Sauerstoff

4.6.1 Kontinuierliche Durchflussmessung am ESR-Spektrometer

Benzol und Sauerstoffadsorption mit unterschiedlichen Konzentrationen

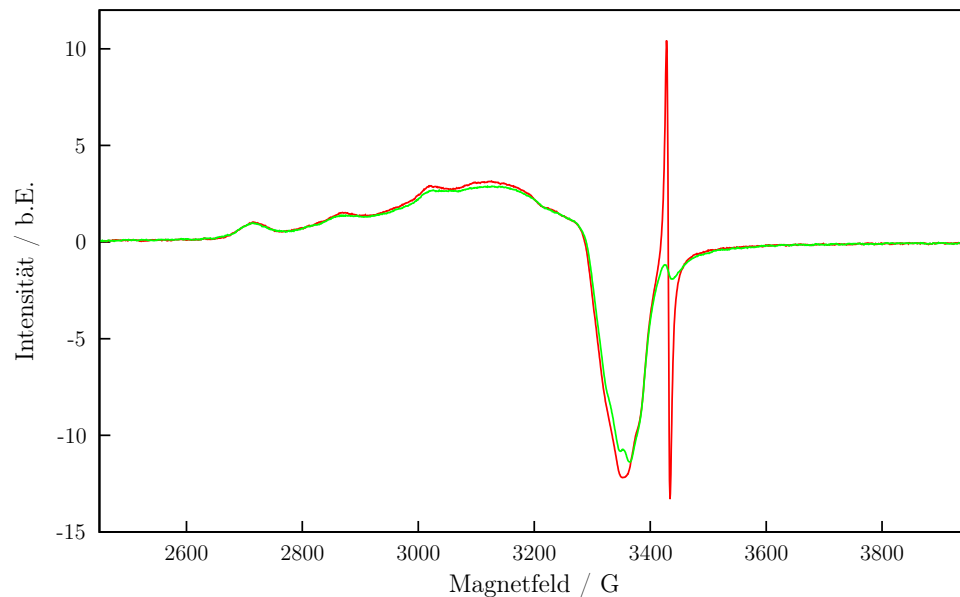


Abbildung 4.18: ESR-Signal vor (rote Linie) und während der Sauerstoffadsorption (grüne Linie)

Es wird wie bereits in Kapitel 4.5.2 behandelt Benzol auf den Cu/HY-Zeolithen adsorbiert. Anschließend wird die Probe mit Helium gespült um möglichst überschüssiges Benzol aus dem Probenraum des ESR-Röhrchens zu entfernen und somit zu erkennen welchen Einfluss die anschließende Sauerstoffadsorption auf den Zeolithen hat. Zunächst wird Sauerstoff mit Helium im Volumenverhältnis von 5 : 35 über die Probe geleitet. Wie in Abbildung 4.18 zu erkennen ist hat der hinzugegebene Sauerstoff einen starken Einfluss auf das organische Radikal, welches durch die vorherige Benzoladsorption entstanden ist.

In Abbildung 4.19 ist die Differenz der beiden Spektren dargestellt. Man kann ein Kupfersignal ausmachen, welches von den Hyperfeinkopplungskonstanten des Kupfers auf SI'

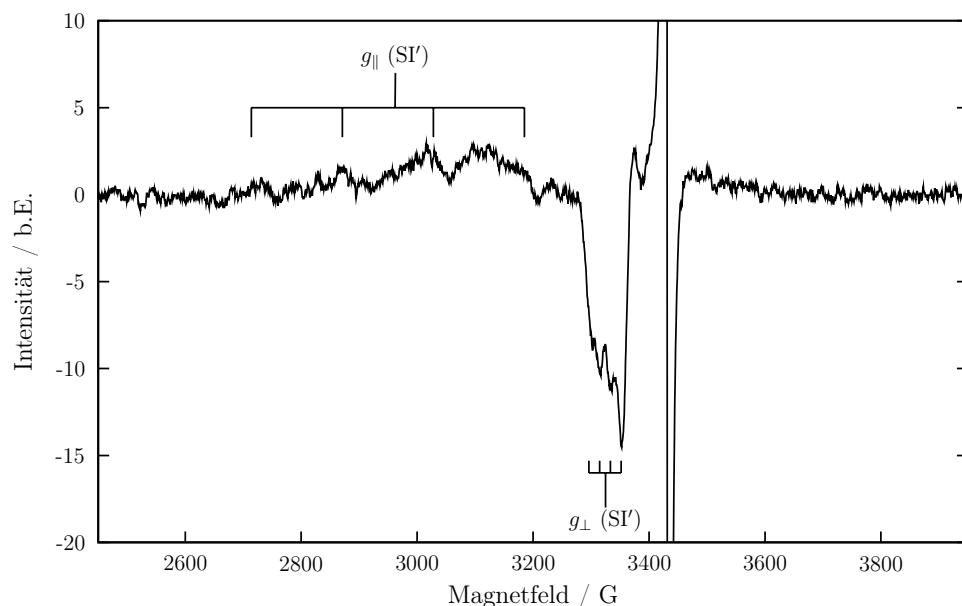


Abbildung 4.19: Das Differenzspektrum der ESR-Spektren vor und nach der Sauerstoffadsorption aus Abbildung 4.18.

zugeordnet werden kann ($A_{||} = 157 \text{ G}$, $A_{\perp} = 18,6 \text{ G}$, $g_{||} = 2,33$, $g_{\perp} = 2,07$). Die Sauerstoffadsorption hat also einen Einfluss auf die Kupferspezies die sich auf SI' befinden. Dies ist erstaunlich, da doch diese sowohl für Benzol, als auch für Sauerstoff aufgrund ihrer Molekülgröße nicht zugänglich sind. Dies steht auch im Gegensatz zu den Beobachtungen in [67], in der die Sauerstoffadsorption lediglich Einfluss auf die Kupferkationen auf SII haben.

Unabhängig von dem Zeitraum über den der Sauerstofffluss konstant gehalten wird, bleibt auch die Form und Intensität des organischen Radikals konstant. Durch Verringerung der Sauerstoffkonzentration im Heliumfluss (Volumenverhältnis Sauerstoff:Helium 3 : 37) verändert sich auch das ESR-Signal des organischen Radikals. Es hat im Vergleich zum vorherigen Signal (höhere Sauerstoffkonzentration im Heliumfluss) eine größere Intensität, verändert sich aber ansonsten nicht im Verlauf des Experiments, solange dieser Fluss eingestellt bleibt. Das gleiche kann auch beobachtet werden, wenn die Sauerstoffkonzentration im Heliumfluss nochmals verringert wird (Volumenverhältnis Sauerstoff:Helium 1 : 39). Auch hier nimmt die Signalintensität im Vergleich zur vorherigen Sauerstoffkonzentration im Heliumfluss nochmals zu und bleibt dann über

die Dauer dieses eingestellten Flusses konstant. Je nach der Sauerstoffkonzentration stellt sich ein Gleichgewicht bei einer bestimmten Intensität ein. Je höher die Sauerstoffkonzentration ist, desto niedriger ist die Signalintensität. Wird dementsprechend der Sauerstoff ganz aus dem Heliumfluss entfernt steigt auch wieder unmittelbar die Intensität des Signals an und strebt dann ebenfalls gegen einen konstanten Wert. Den Benzol-Radikal-Kationen steht allerdings bereits nach einer Minute Sauerstoffzugabe genügend Sauerstoff zur Verfügung, so dass alle Zentren abgesättigt werden könnten (für 5 ml/min: $2,65 \cdot 10^{19}$ Sauerstoffmoleküle pro Minute). Es zeigt sich hier bereits, dass bei weitem nicht jedes Sauerstoffmolekül auf der Probe verbleibt. Die Spektren mit den unterschiedlichen Sauerstoffflüssen sind nicht im Detail dargestellt. Um eine bessere Vorstellung von der Entwicklung des ESR-Signals zu bekommen sind die einzelnen Spektren in Abbildung 4.20 dargestellt.

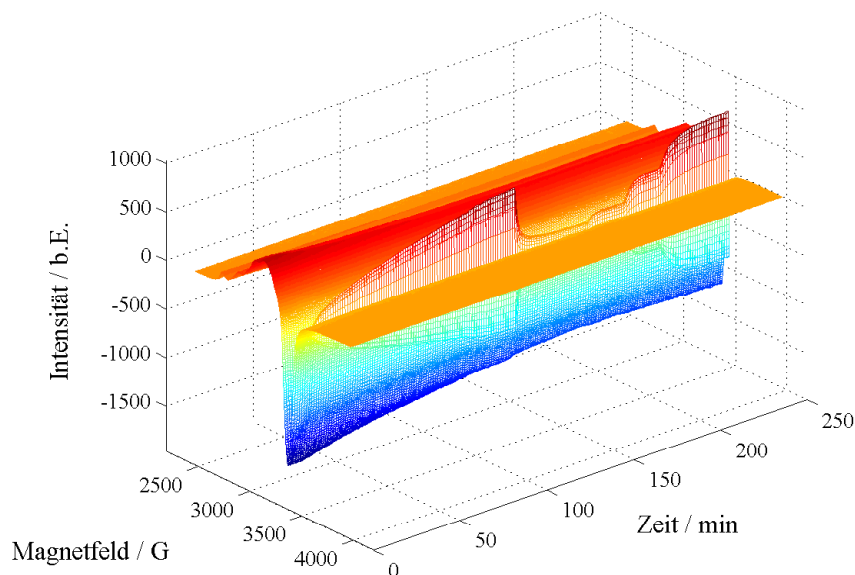
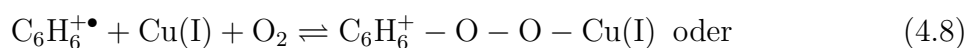


Abbildung 4.20: Gesamtüberblick über die gemessenen ESR-Spektren bei der Behandlung des Cu/HY-Zeolithen mit Benzol im Heliumfluss, Helium, sowie Sauerstoff im Heliumfluss in unterschiedlichen Konzentrationen. Am Anfang wird Benzol:Helium im Volumenverhältnis von 4 : 36 ($4,91 \cdot 10^{-7}$ mol/s Benzol), ab ca. 98 min. nur Helium, ab 126 min. Sauerstoff:Helium im Volumenverhältnis von 5 : 35 ($3,66 \cdot 10^{-6}$ mol/s Sauerstoff), ab 168 min. Sauerstoff:Helium im Volumenverhältnis von 3 : 37 ($2,20 \cdot 10^{-6}$ mol/s Sauerstoff), ab 189 min. Sauerstoff:Helium im Volumenverhältnis von 1 : 39 ($7,32 \cdot 10^{-7}$ mol/s Sauerstoff), ab 210 min. Helium über die Probe geleitet. Der Gesamtfluss bleibt bei 40 ml/min über das gesamte Experiment.

In Abbildung 4.21 oben kann der Verlauf des organischen Radikals anhand der Intensitäten am Ort des Maximums und des Minimums abgelesen werden. Dass die Signalintensität in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration abnimmt kann auch ein Effekt des Spinaustauschs sein. So müsste mit zunehmender Sauerstoffkonzentration sich auch die Linie verbreitern. In Abbildung 4.22 ist der Ort des Maximums bzw. des Minimums gegen die Zeit aufgetragen. Je größer also die Sauerstoffzugabe ist, desto größer ist auch die Linienverbreiterung. Wird später allerdings wieder Benzol adsorbiert, liegt wieder die ursprüngliche Linienbreite vor. Es kann hier also einen Zusammenhang zwischen der Linienbreite des org. Radikals und der zugegebenen Sauerstoffmenge beobachtet werden, was charakteristisch für einen Spinaustausch ist. Um dies beurteilen zu können werden wie in Abschnitt 4.5.2 beschrieben auch hier die Signale mit Hilfe von ROOT angepasst und mit Hilfe der so erhaltenen Flächeninhalte die Spinkonzentrationen bestimmt. Aus den Spinkonzentrationen (Abbildung 4.21 Mitte) ist ersichtlich, dass die Signalintensitäten nicht nur aufgrund der Linienverbreiterungen abnehmen, sondern dass der Sauerstoff mit dem organischen Radikal wechselwirken muss. Es ist hier ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Signalintensität und der Radikalspinkonzentration zu sehen. Je höher die Sauerstoffkonzentration ist, desto niedriger ist sowohl die Singnalintensität im ESR-Spektrum als auch die Menge an organischen Radikalen. Anhand der Intensität des Signals im ESR-Spektrum kann also abgeschätzt werden wie sich die Radikalmenge entwickelt. Es ist in der Literatur bereits bekannt dass Sauerstoff mit dem Cyclohexadienyl-Radikal bzw. auch mit dem Hydroxy-Benzol-Radikal-Kation zu den entsprechenden Peroxyradikalen reagiert [93, 94, 95]. Allerdings ist dies eine reversible Reaktion, bei der das Addukt ebenso schnell wieder zerfällt, wie dieses gebildet wurde. Wenn wieder davon ausgegangen wird, dass Benzol-Radikal-Kationen durch die Benzoladsorption vorliegen, könnten diese schließlich mit dem Sauerstoff zu Peroxy-Benzol-Radikal-Kationen reagieren, so dass sich hier ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen der generierten Radikalspezies und dem entsprechenden Peroxyradikal einstellt gemäß Gleichung (4.8) [26] oder (4.9).



Für ein Gasgemisch berechnet sich der Druck näherungsweise aus der Summe der Partial-

drücke der einzelnen Komponenten nach Gleichung (4.10) [49],

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{He}} + p_{\text{O}_2}, \quad (4.10)$$

was auch geschrieben werden kann als

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ges}}} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2} + p_{\text{He}}}. \quad (4.11)$$

Helium und Sauerstoff können unter dem vorliegenden Druck und Temperatur als ideales Gas angenommen werden. Da Volumen und Temperatur bei beiden Stoffen identisch sind ergibt sich vereinfacht:

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ges}}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{He}}} \quad (4.12)$$

Wird das Verhältnis für die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen im Gasfluss berechnet, so erhält man für 5 ml/min Sauerstoff:

$$\frac{5 \text{ ml/min} \cdot K_{\text{O}_2}}{35 \text{ ml/min} \cdot K_{\text{He}} + 5 \text{ ml/min} \cdot K_{\text{O}_2}} = 0,0889, \quad (4.13)$$

für 3 ml/min Sauerstoff analog dazu 0,05245 sowie für 1 ml/min Sauerstoff 0.0172.

Durch die Zugabe von 5 ml/min Sauerstoff nimmt die Spinkonzentration des organischen Radikals um $3,03 \cdot 10^{17} \frac{\text{spin}}{\text{cm}}$ ab, bei der Zugabe von 3 ml/min Sauerstoff um $1,9 \cdot 10^{17} \frac{\text{spin}}{\text{cm}}$ und bei 1 ml/min Sauerstoff um $0,57 \cdot 10^{17} \frac{\text{spin}}{\text{cm}}$ (Abgelesen aus Abbildung 4.21 Mitte).

Der Bedeckungsgrad θ hängt über einen großen Bereich linear vom Partialdruck des Adsorbats ab (Langmuir-Isotherme). Erst im Bereich der Sättigung, wenn beinahe alle Zentren belegt sind, weicht der Bedeckungsgrad deutlich von diesem Verhalten ab. Im dynamischen Gleichgewicht adsorbieren pro Zeiteinheit gleich viele Sauerstoffmoleküle wie wieder desorbieren. Wenn sich dieses dynamische Gleichgewicht eingestellt hat sollte somit der Bedeckungsgrad proportional zum Volumenstrom sein. Da nach Gleichung (4.8), (4.9) ein Sauerstoffmolekül mit einem Benzol-Radikal-Kation wechselwirkt und dieser Komplex nicht mehr im ESR detektierbar ist, erwartet man entsprechend eine Abnahme der Benzol-Radikal-Kationen proportional zum Volumenstrom des Sauerstoffs.

Der Bedeckungsgrad der Benzol-Radikal-Kationen mit Sauerstoffmolekülen kann nach [49]:

$$\theta = \frac{\text{Abnahme der Benzol-Radikal-Kationen durch O}_2\text{-Zugabe}}{\text{Anzahl der Benzol-Radikal-Kationen}} \quad (4.14)$$

bestimmt werden.

Aus [96]

$$\theta = K_{GG} \cdot p_{O_2} \quad (4.15)$$

kann dann die Gleichgewichtskonstante K_{GG} erhalten werden, wobei für den Gesamtdruck p_{ges} 1 bar eingesetzt wird. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse für alle Sauerstoffkonzentrationen aufgeführt.

Tabelle 4.3: Übersicht der ermittelten Bedeckungsgrade θ sowie der daraus erhaltenen Gleichgewichtskonstanten K_{GG} für die jeweilige Sauerstoffkonzentration

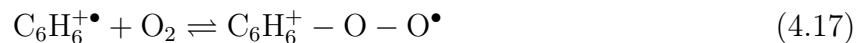
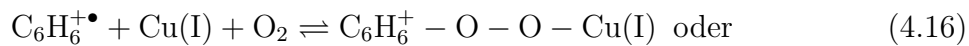
O ₂ -Fluss/ $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	Abnahme Benzol-Radikal-Kationen durch O ₂ -Zugabe/ $10^{17} \frac{\text{spin}}{\text{cm}}$	$\frac{p_{O_2}}{p_{O_2} + p_{He}}$	θ	K_{GG}
5	3,03	0,0889	0,345	3,9
3	1,9	0,05245	0,213	4,1
1	0,57	0,0172	0,0615	3,6

Der Mittelwert der hier ermittelten K_{GG} liegt bei 3,9, wobei die maximale Abweichung bei ca. 8% liegt. Der Bedeckungsgrad der Benzol-Radikal-Kationenplätze ist proportional zu den eingestellten Sauerstoffpartialdrücken, so dass hier davon ausgegangen werden kann sich nicht in der Nähe des Sättigungsbereichs zu befinden.

Wird nun die Spinkonzentration sowohl vom ESR-aktiven Kupfer als auch von dem neu auftauchenden Radikal betrachtet, so kann in Abbildung 4.21 beobachtet werden, dass die Gesamtspinkonzentration jeweils während der Benzolzugabe abnimmt und bei den Sauerstoffzugaben nahezu konstant bleibt. Die Sauerstoffadsorption führt zu einer leichten Abnahme der Cu(II)-Kationen auf den SI' Plätzen im Vergleich zum Gesamtkupfersignal im ESR-Spektrum was sich schließlich auch in der Gesamtspinkonzentration widerspiegelt (vgl. Abbildung 4.19). Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass das Benzol Cu(II) zum ESR-inaktiven Cu(I) reduziert, wobei das Benzol zum Benzol-Radikal-Kation oxidiert wird. Da das Kupfer während der weiteren Reaktion mit Sauerstoff gemäß Gleichung (4.8), (4.9) weder verbraucht noch erzeugt wird, bzw. mögliche

weitere Produkte wie Cu^{2+}O^- nicht ESR-aktiv sind, bleibt die Gesamtspinkonzentration während der Sauerstoffzugabe beinahe konstant.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Benzol-Radikal-Kationen mit Sauerstoff nach



reagieren. Da es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt hängt die Radikalmenge des organischen Radikals von der Sauerstoffkonzentration ab. Angesichts der Tatsache, dass die Gesamtspinkonzentration der organischen Radikale in einer anderen Größenordnung als die Kupferkonzentration liegt, trägt dies nicht maßgeblich zur Gesamtspinkonzentration bei (4.5.2). Dementsprechend bleibt die Gesamtspinkonzentration während der Sauerstoffzugabe, da sich die Kupferkonzentration der ESR-aktiven Spezies kaum ändert, nahezu konstant.

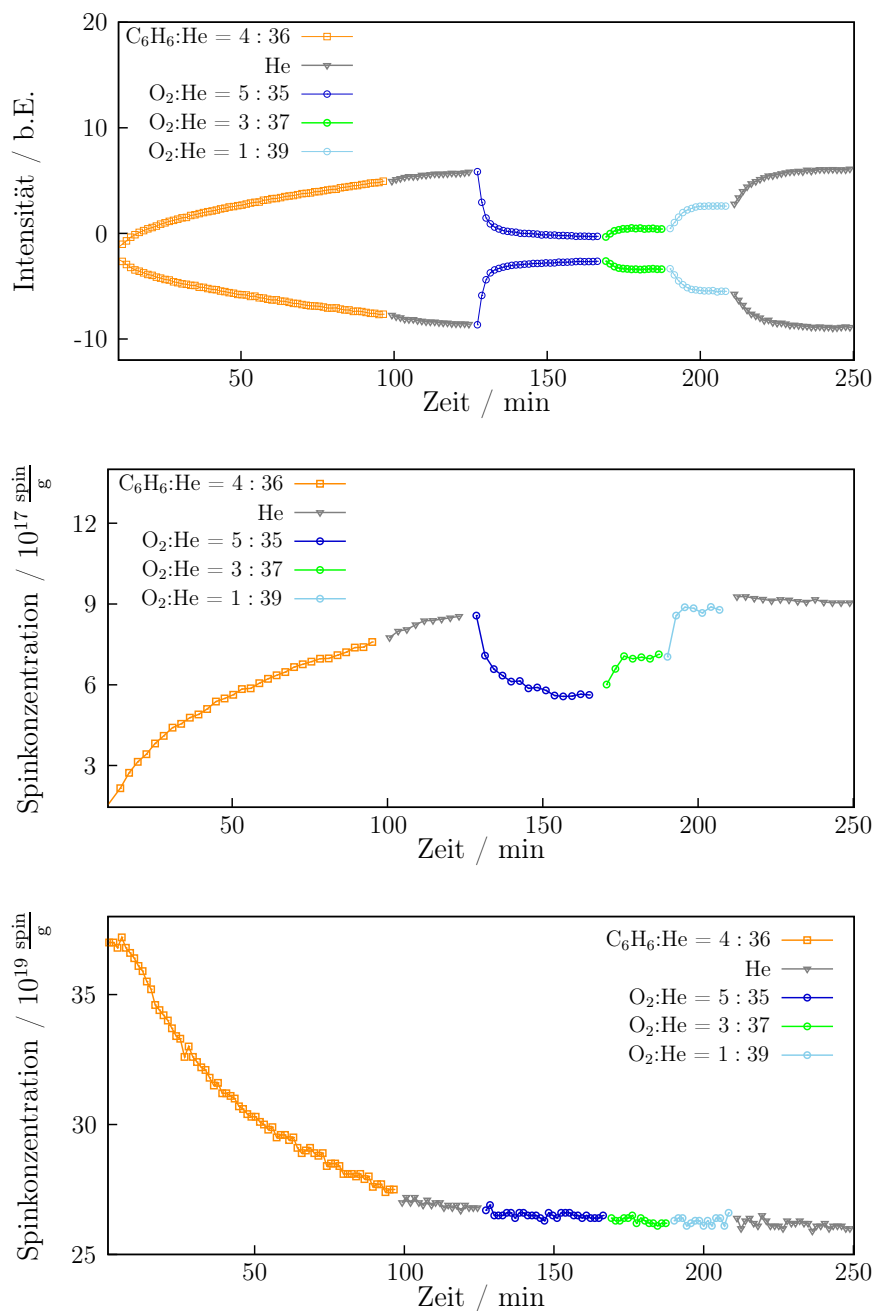


Abbildung 4.21: Der Cu/HY-Zeolith wird mit Benzol in Helium mit Helium im Volumenverhältnissen von 4 : 36 ($4,91 \cdot 10^{-7}$ mol/s Benzol), Helium, sowie Sauerstoff mit Helium in Volumenverhältnissen von 5 : 35, 3 : 37, sowie 1 : 39 ($3,66 \cdot 10^{-6}$, $2,20 \cdot 10^{-6}$ sowie $7,32 \cdot 10^{-7}$ mol/s Sauerstoff) und Helium überströmt. Oben ist der Verlauf der Intensität am Ort des Maximums und des Minimums des organischen Radikals in den ESR-Spektren, in der Mitte die Spinkonzentration des organischen Radikals (jeder 2. Scan), unten die Gesamtpinkonzentration von Cu(II) und dem organischen Radikal, jeweils in Abhängigkeit der Adsorbate im Heliumstrom und der Zeit dargestellt. Der Gesamtfluss beträgt dabei stets 40 ml/min.

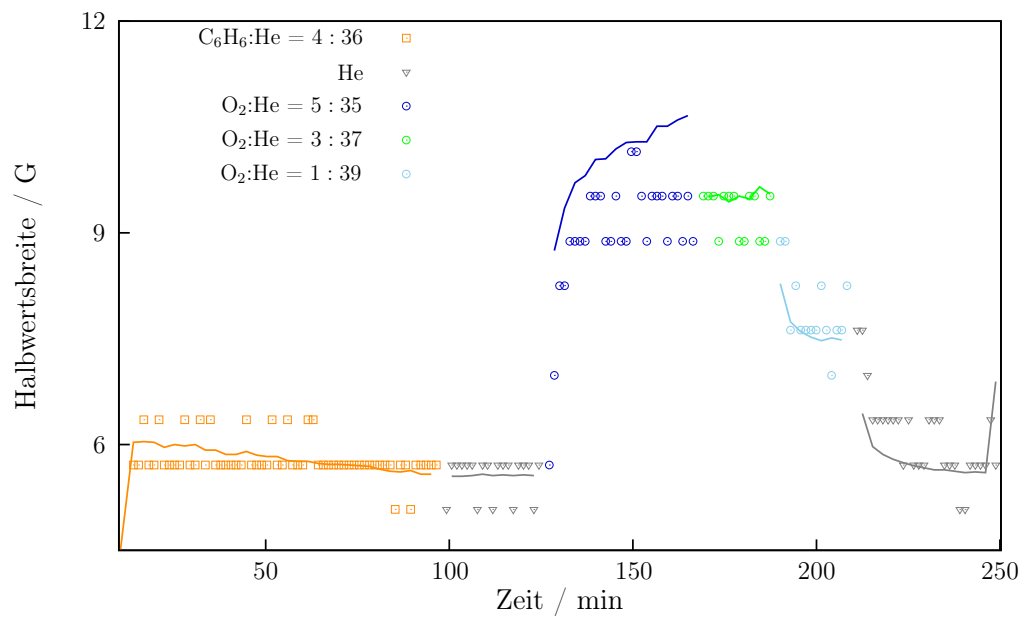


Abbildung 4.22: Die Halbwertsbreiten $L_{1/2}$ werden zum einen aus den Δx_{PP} (Symbole) und zum anderen aus den Fits mit ROOT (mit einer Linie verbundene Punkte) bestimmt.

Abwechselnde Adsorption von Benzol und Sauerstoff

Es wird Benzol und Sauerstoff jeweils im Wechsel mit Helium im Volumenverhältnis von 4 : 36 bei 348 K über den Cu/HY-Zeolith geleitet. Durch die Benzoladsorption wird wieder das organische Radikal generiert, bei gleichzeitiger Abnahme der Gesamtspinkonzentration der Probe (Abbildung 4.23). Die Sauerstoffadsorption führt dazu, dass die Intensität des organischen Radikals im ESR-Spektrum mit der Zeit abnimmt, bis es schließlich einen konstanten Wert annimmt. Daraufhin wird die Probe nochmals zuerst mit Benzol und anschließend mit Sauerstoff beladen. Durch die Benzoladsorption nimmt die Intensität des organischen Radikals im ESR-Spektrum wieder zu, wobei das Signal zunächst sprunghaft nahezu die Intensität wie vor der Sauerstoffadsorption annimmt und dann ebenfalls wie vor der Sauerstoffadsorption weiter ansteigt. Durch die erneute Sauerstoffbeladung nimmt wiederum die Signalintensität des organischen Radikals ab, bis es erneut einen konstanten Wert annimmt. Obwohl wieder der gleiche Sauerstofffluss für die Sauerstoffbeladung des Zeolithen, wie vor der erneuten Benzolzugabe verwendet wird ergibt sich eine Signalintensität die höher ist als zuvor (Abbildung 4.23 oben).

Wird zudem die Spinkonzentration des organischen Radikals betrachtet, so sieht man, dass die Signalintensitäten schon ein sehr gutes Bild darüber geben, wie sich die Menge an organischen Radikalen ändert (Abbildung 4.23 Mitte). In Abbildung 4.23 unten ist die Gesamtspinkonzentration dargestellt. Durch die Benzoladsorption nimmt jeweils die Gesamtspinkonzentration ab, wobei auch hier am Anfang ein exponentieller Abfall zu beobachten ist und später eher eine lineare Abnahme erfolgt. Während der Sauerstoffzugaben ändert sich dagegen die Gesamtspinkonzentration nicht. Wie schon zuvor vermutet, zeigt sich auch nach erneuter Benzoladsorption, dass die Sauerstoffadsorption auf das organische Radikal nur einen temporären Effekt auf das organische Radikal hat. Sobald der Sauerstoff aus dem Probenraum entfernt wird und erneut Benzol auf den Zeolithen adsorbiert wird, nimmt das organische Radikal seine ursprüngliche Intensität bzw. Spinkonzentration an und verhält sich genauso wie vor der Sauerstoffadsorption. Würde die Messungen während der Sauerstoffzugabe unterbrochen werden und erst wieder nach erneuter Benzolzugabe die Spektren aufnehmen, so würde ein Spektrum wie bei der reinen Benzoladsorption erhalten werden (vgl. Abbildung 4.24). Da die Gesamtspinkonzentration während der Sauerstoffzugabe konstant bleibt und erst wieder durch die erneute Benzolzugabe abnimmt, kann auch hier kein dauerhafter Effekt durch die Sauerstoffzugabe ausgemacht werden. Vielmehr kann gesagt werden, dass der Sauerstoff das

Kupfer nach der Benzoladsorption nicht zurück oxidieren kann. Das passt sehr gut mit der obigen Annahme zusammen, dass die Benzol-Radikal-Kationen mit dem Sauerstoff Peroxylradikale bilden (Gleichung 4.8, 4.9).

Die Benzoladsorption hingegen hat einen dauerhaften Effekt auf den Cu/HY-Zeolith. Das wiederum beeinflusst dann doch die Sauerstoffadsorption, denn je mehr Benzol auf dem Zeolithen adsorbiert wird, desto mehr Benzol-Radikal-Kationen werden gebildet und stehen somit für die Wechselwirkung mit dem Sauerstoff zur Verfügung.

In Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration oder besser gesagt des Partialdrucks stellt sich ein entsprechender Besetzungsgrad des Sauerstoffs auf den Benzol-Radikal-Kationen ein. In Abbildung 4.23 Mitte ist die Abnahme der Spinkonzentrationen durch die Sauerstoffzugabe jeweils mit x_1 bzw. x_2 gekennzeichnet. Der daraus ermittelte Bedeckungsgrad liegt bei x_1 bei ca. 0,25 und bei x_2 bei ca. 0,23 und passt mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten K_{GG} von 3,5 bzw. 3,3 gut zu den Ergebnissen in Tabelle 4.3. Es kann also auch hier davon ausgegangen werden, dass noch keine Sättigung erreicht ist.

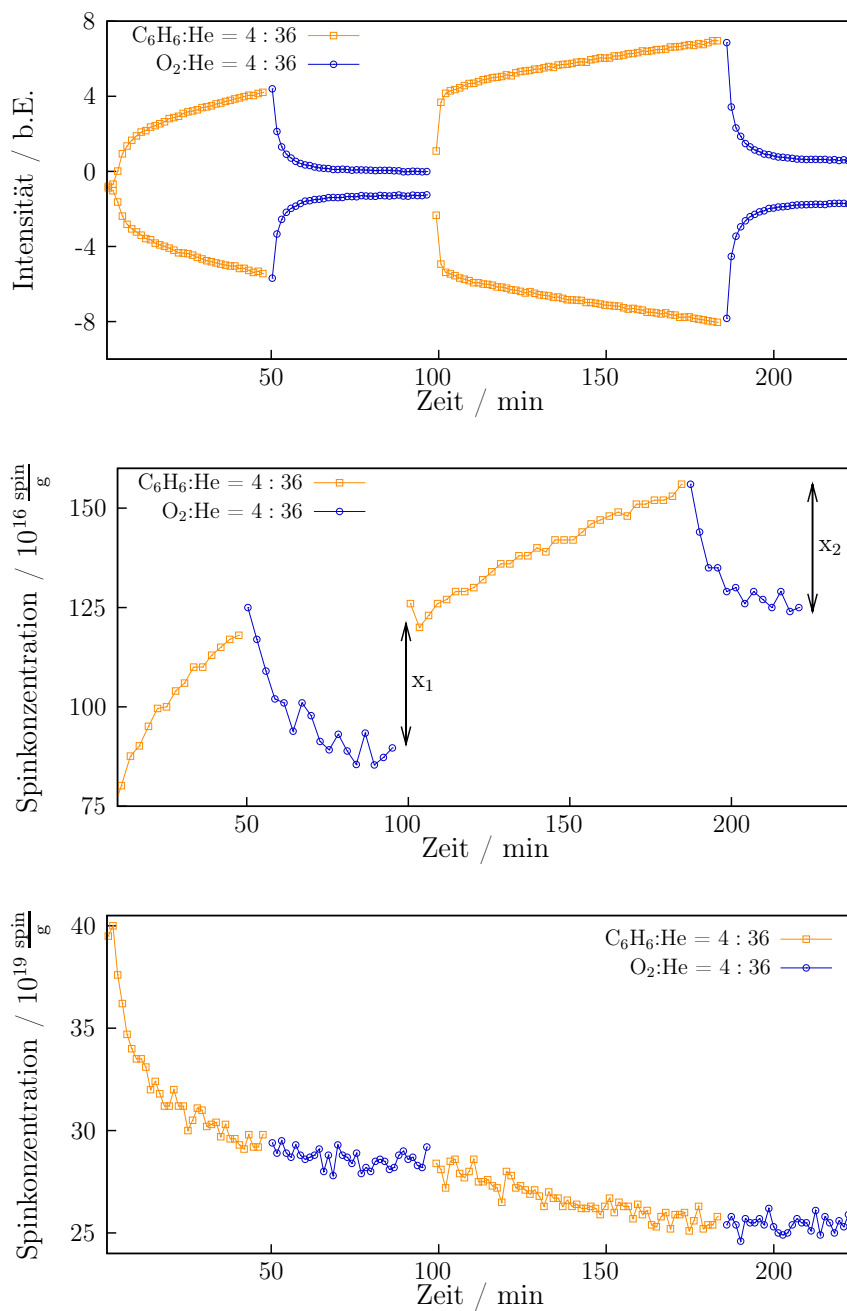


Abbildung 4.23: Auf den Cu/HY-Zeolithen wird abwechselnd Benzol und Sauerstoff jeweils mit einem Gasfluss von 4 ml/min ($1,77 \cdot 10^{-5}$ mol/s Benzol bzw. $2,93 \cdot 10^{-6}$ mol/s Sauerstoff) adsorbiert. Oben ist der Verlauf der Intensität am Ort des Maximums und des Minimums des organischen Radikals in den ESR-Spektren, in der Mitte die Spinkonzentration des organischen Radikals (jeder 2. Scan), unten die Gesamtspinkonzentration von Cu(II) und dem organischen Radikal, jeweils in Abhängigkeit der Adsorbate im Heliumstrom und der Zeit dargestellt. Der Gesamtfluss beträgt dabei stets 40 ml/min.

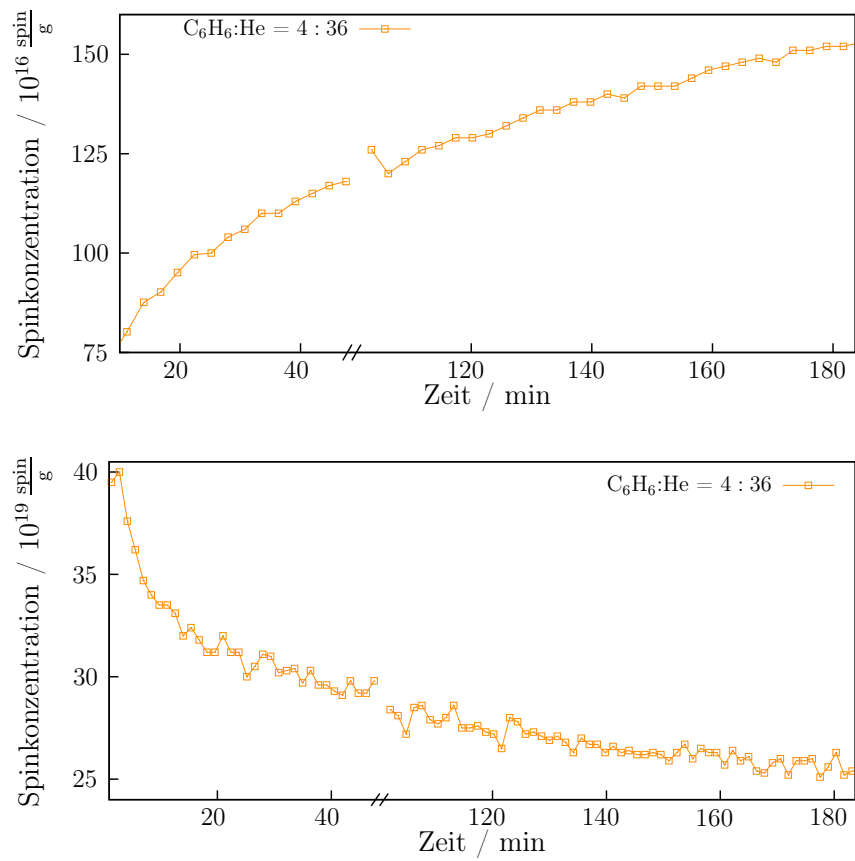


Abbildung 4.24: Auftragung der Spinkonzentration des organischen Radikals (oben) sowie der Gesamtspinkonzentration (unten) während der Benzoladsorption auf dem Cu/HY-Zeolith. Der Bereich der Sauerstoffadsorption zwischen 50 und 99 min ist hier ausgeblendet.

4.7 Benzol- und Wasseradsorption

4.7.1 Einfluss von Wasser auf adsorbiertes Benzol auf Cu/HY untersucht mittels FTIR-Spektroskopie

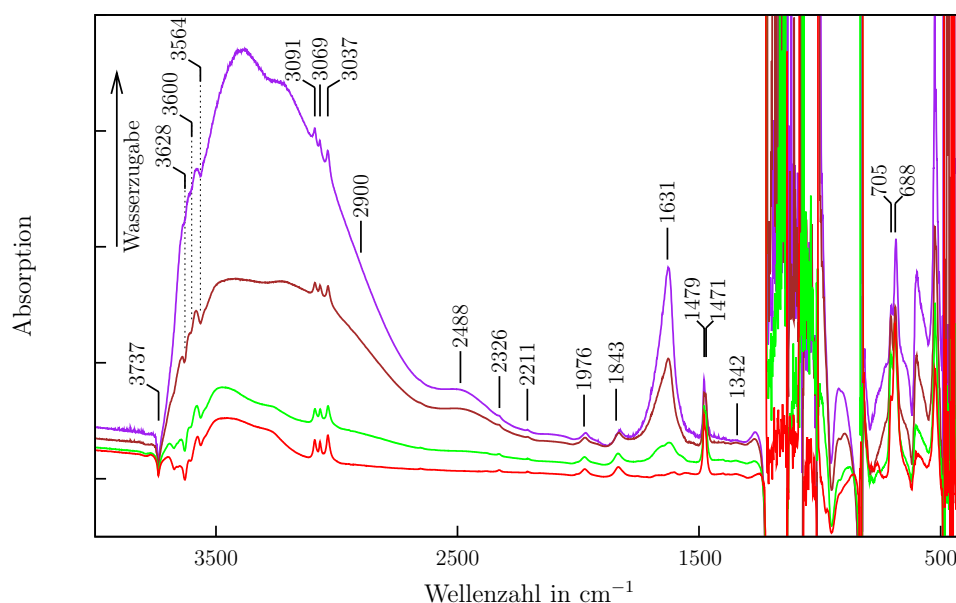


Abbildung 4.25: FTIR-Differenzspektren von 5,63 μmol voradsorbiertem Benzol und anschließender Wasseradsorption auf 10 mg Cu/HY-Zeolith (2,68 μmol Kupfer). Die Gesamt-Menge an zugegebenem Wasser in μmol beträgt dabei: 0; 4,44 ;16,7; 55,6.

Wird Wasser zu dem auf dem Cu/HY-Zeolithen adsorbierten Benzol gegeben, verändert sich, wie in Abbildung 4.25 zu sehen ist, das gesamte IR-Spektrum. Neben den bereits vorhandenen Banden, die durch die Benzoladsorption verursacht werden, sind auch noch zusätzlich die Adsorptionsbanden des Wassers auf dem Zeolithen zu sehen. Interessant ist hier vor allem die ν_{13}^{CC} -Bande der Benzolschwingung bei 1479 cm^{-1} , da an ihr sowohl die Adsorption von Benzol an Kupfer als auch an den Brønsted-Zentren beobachtet werden kann. Es ist zu sehen wie das Intensitätsverhältnis der beiden Banden mit zunehmender Wassermenge beeinflusst wird. Werden die Spektren übereinander gelegt, wie in Abbildung 4.27 dargestellt, sieht man dass die Bande bei 1479 cm^{-1} abnimmt, während gleichzeitig die Bande bei 1471 cm^{-1} zunimmt. Die Kurven schneiden

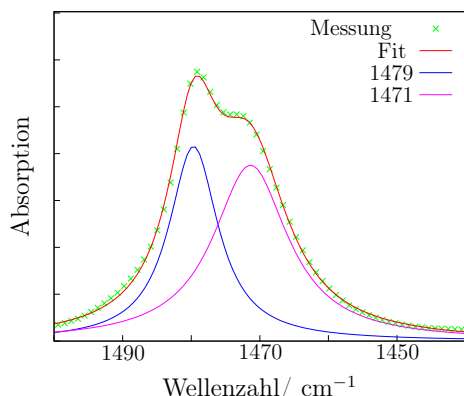


Abbildung 4.26: Benzolsignal mit zwei Lorentzkurven angepasst [58].

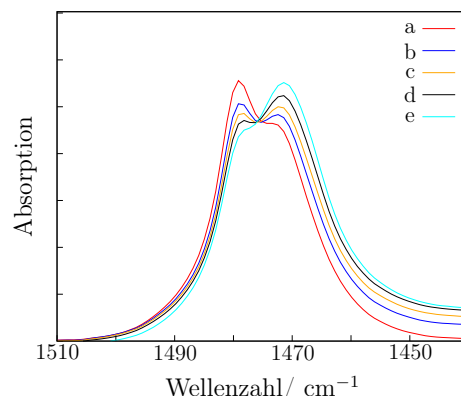


Abbildung 4.27: Isobestischer Punkt. Auf 25 mg Cu/HY-Zeolith werden 5,63 μmol Benzol voradsorbiert und anschließend Wasser hinzugegeben. Die Gesamtmenge an zugegebenem Wasser beträgt in μmol a) 0, b) 2, 22, c) 4, 44, d) 6, 67, e) 11, 1 [58].

sich dabei alle am isobestischen Punkt. Die Bande kann mit zwei Lorentzkurven, wie in Abbildung 4.26 dargestellt, angepasst werden. Werden nun die Flächeninhalte der beiden Lorentzkurven gegen die jeweiligen Wassermengen aufgetragen, so sieht man, dass mit zunehmender Wasseradsorption der Flächeninhalt der Kurve, die durch die Wechselwirkung des Benzols mit der Brønstedbande zustande kommt, abnimmt, während gleichzeitig die Benzolbande, die durch die Wechselwirkung mit den Kupferionen resultiert, im gleichen Maße zunimmt. Anhand dieser Bande kann also sehr gut beobachtet werden, wie bereits auf Brønsted-Zentren adsorbiertes Benzol durch Wasserzugabe von diesen Zentren verdrängt wird und dieses wiederum auf den Kupfer-Zentren adsorbiert wird (siehe Abbildung 4.27), bis schließlich der Punkt erreicht ist, an dem die für das Benzol zugänglichen Kupfer-Zentren bereits belegt sind, so dass für das weiterhin von den Brønsted-Zentren desorbierte Benzol nur noch die Gasphase übrig bleibt. Die Bande, die durch die $\nu_4^{\text{H}\perp}$ Schwingung bei 673 cm^{-1} durch das freie Benzol zustande kommt, kann bei dünneren Zeolithpresslingen gut im Gitterschwingungsbereich des Zeoliths beobachtet werden. Es ist dabei ebenfalls eine Aufspaltung der $\nu_4^{\text{H}\perp}$ Benzolbande (Abbildung 4.28, rechts) analog zu der ν_{13}^{CC} Bande zu beobachten (Abbildung 4.28, links), wobei hier ein inverses Verhalten der Bandenintensitäten der beiden Banden zu beobachten ist. Am Anfang besitzt sowohl die Bande bei 1479 cm^{-1} der ν_{13}^{CC} Schwingung, als auch die Bande bei 687 cm^{-1} der $\nu_4^{\text{H}\perp}$ Schwingung eine größere Intensität. Wird nun Wasser zu dem voradsorbierten Benzol hinzugegeben sieht man, wie vorher schon beschrieben, dass die Intensität der Banden bei 1471 cm^{-1} zunimmt. Analog dazu nimmt auch die

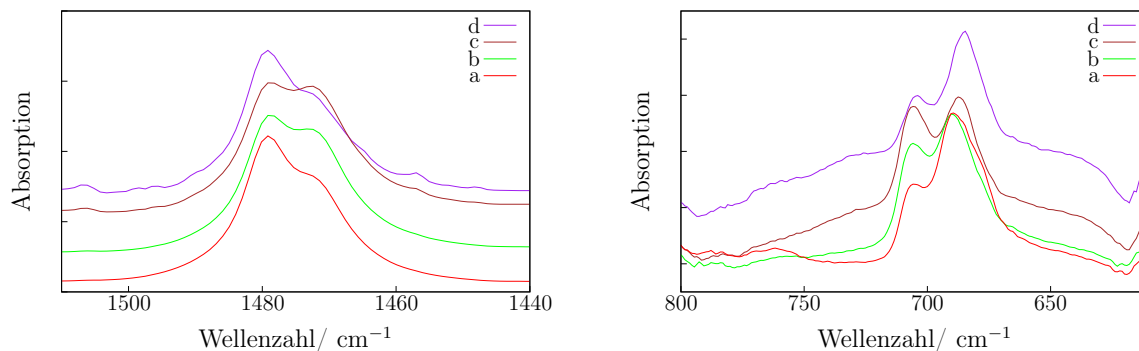


Abbildung 4.28: Ausschnitte des FTIR-Differenzspektrums aus Abbildung 4.25. Es wird $5,63 \mu\text{mol}$ Benzol voradsorbiert und anschließend Wasser auf $10 \text{ mg Cu/HY-Zeolith}$ ($2,68 \mu\text{mol}$ Kupfer) adsorbiert. Die Gesamt-Menge an zugegebenem Wasser in μmol beträgt dabei: a) 0 b) 2,22, c) 16,7, d) 55,6.

Bande bei 705 cm^{-1} der $\nu_4^{\text{H}\perp}$ Schwingung zu. Die andere Bande bei 688 cm^{-1} scheint konstant zu bleiben. Da wir hier aber wieder eine Überlagerung zweier Lorentzkurven sehen wird diese allerdings doch zu Gunsten der Bande bei 705 cm^{-1} abnehmen. Die Bande bei 705 cm^{-1} kann daher der Wechselwirkung des Benzols mit den Kupferionen und die Bande bei 688 cm^{-1} der Wechselwirkung mit den OH-Gruppen des Zeolithen zugeordnet werden. Bei weiterer Wasserzugabe werden wieder die Banden, die der Wechselwirkung mit den OH-Gruppen zugeordnet werden, dominanter (vgl. auch Abbildung 4.29, rechts). Da in der Zelle die Benzolmenge konstant ist, muss sich etwas am Bindungsverhältnis des Benzols auf dem Zeolithen geändert haben. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das zugegebene Wasser das Benzol von den Brønsted-Zentren auf die noch zugänglichen Kupferionen verdrängt, bis dann schließlich das überschüssige Benzol in die Gasphase übergeht. Wird das Spektrum des Zeolithen an einer noch dünneren Stelle aufgenommen werden auch die Intensitäten der Banden im allgemeinen schwächer. So kann auch die Bande der $\nu_4^{\text{H}\perp}$ Schwingung nach der Benzoladsorption kaum ausgemacht werden. Dementsprechend ist dann auch bei dieser Bande keine Aufspaltung mehr zu beobachten. Interessant ist nun allerdings, dass zwar die Benzoladsorption nicht mit Hilfe der $\nu_4^{\text{H}\perp}$ Bande beobachten kann, stattdessen aber ab einer gewissen Zugabe an Wasser die $\nu_4^{\text{H}\perp}$ Bande mit Rotationsbanden, wie in Abbildung 4.30 zu sehen ist, auftaucht. Diese Beobachtung spricht dafür, dass sich unter diesen Bedingungen Benzol in der Gasphase befindet. Die Bande der ν_{13}^{CC} -Schwingung zeigt mit zunehmender Wassermenge das gleiche Verhalten das auch bei dickeren Preßlingen beobachtet werden kann. Zunächst nimmt die Intensität der Bande bei 1471 cm^{-1} zu, bis dann schließlich wieder die Intensität der Bande bei

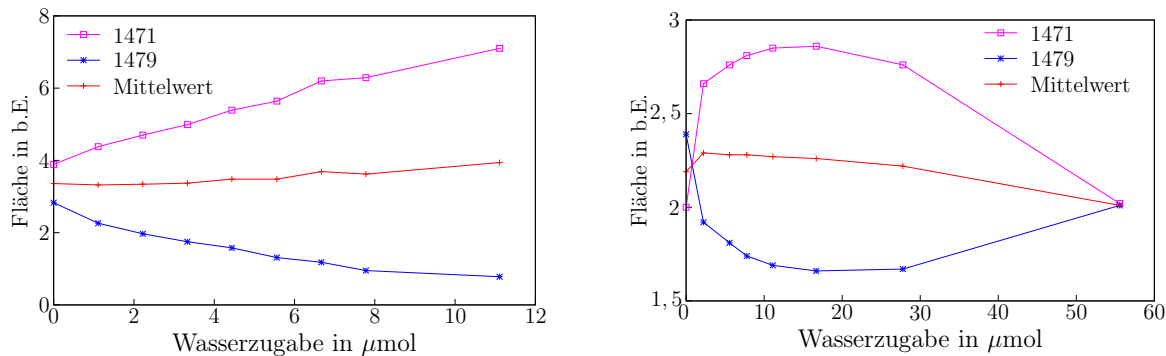


Abbildung 4.29: Aus den Lorentzkurven (gefittet) erhaltene Flächeninhalte der ν_{13}^{CC} -Bande des Benzols aufgetragen gegen die jeweilige Wassermenge. Links, die in der Abbildung 4.27 dargestellten Messreihen [58], rechts die aus der Abbildung 4.28. Hierbei werden alle aufgenommene Spektren verwendet, auch diejenigen, die oben aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet sind.

1479 cm^{-1} zunimmt. Das erneute zunehmen dieser Bande steht im Einklang mit dem Auftreten der Bande des freien Benzols bei 467 cm^{-1} . Die Reihenfolge der Benzol- und Wasseradsorption spielt keine Rolle. Es wurde bereits in der Literatur berichtet, dass durch Wasserzugabe unter Umständen die Selektivität gesteigert werden kann, wobei die Hauptursache darin besteht, dass das Produkt durch die Wasserzugabe von den aktiven Zentren entfernt wird und dadurch eine Weiteroxidation unterdrückt wird [6]. So könnte durch die Wasseradsorption nicht nur das Benzol, sondern auch das Phenol mit Hilfe der Wasserzugabe desorbiert werden.

Es kann hier also gezeigt werden, dass durch die Wasserzugabe zunächst das Benzol von den Brønsted-Zentren zu den Kupfer-Zentren verdrängt wird und bei weiterer Wasserzugabe schließlich Benzol vom Zeolithen desorbiert.

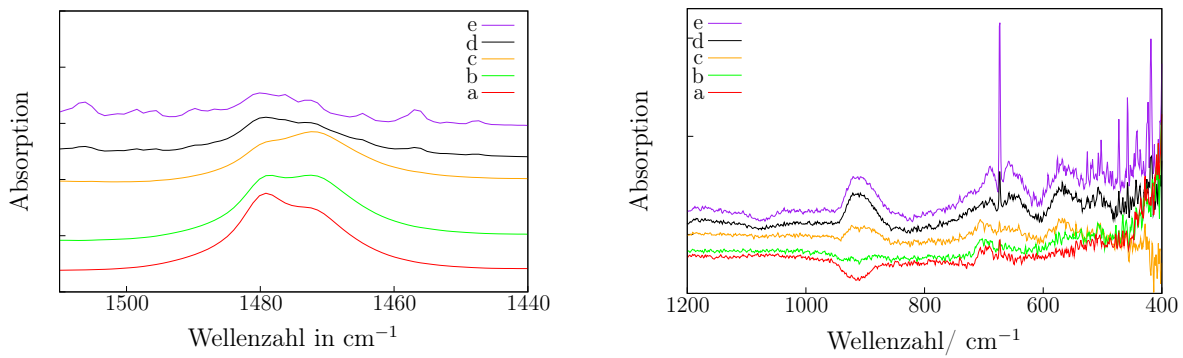


Abbildung 4.30: FTIR-Differenzspektren von 5,63 μmol voradsorbiertem Benzol mit anschließender Wasserzugabe auf 20 mg Cu/HY-Zeolith (5,36 μmol Kupfer). Die Gesamtmenge an zugegebenem Wasser in μmol beträgt dabei: a) 0, b) 4,44, c) 27,8, d) 111, e) 222.

4.7.2 Einfluss von Wasser auf adsorbiertes Benzol auf Cu/HY untersucht mittels ESR-Spektroskopie

Benzol- und Wasseradsorption bei 348 K

Nach der Benzol- und Sauerstoffadsorption wie in Kapitel 4.6.1 bereits diskutiert, wird nun Wasser adsorbiert. Durch die Wasserzugabe bricht die Peakamplitude des organischen Radikals im ESR-Spektrum kurz ein, steigt dann allerdings über die ursprüngliche Intensität hinaus und nimmt schließlich über den Verlauf des Versuches wieder leicht ab (Abbildung 4.31 oben). Die Halbwertsbreite steigt dagegen mit der Wasserzugabe kurz an, bis diese dann wieder den Wert wie bei der Benzol- oder Heliumzugabe annimmt (ist hier nicht dargestellt). Bei Betrachtung der Spinkonzentration des organischen Radikals (Abbildung 4.31 Mitte) kann durch die Wasserzugabe lediglich den Anstieg der Spinkonzentration, sowie die leichte Abnahme über den gemessenen Zeitraum beobachtet werden. Wie bereits im vorigen Kapitel schon diskutiert deutet die Abnahme der Signalintensität, bei gleichzeitigem Anstieg der Halbwertsbreite des organischen Radikals auf die Anwesenheit von Sauerstoff hin. Da dieser Effekt mit der Zeit der Wasserzugabe verschwindet spricht diese Beobachtung für die Anwesenheit von Sauerstoff der sich möglicherweise noch in der Leitung für die Wasserzufuhr befunden hat. Interessant hierbei ist jedoch, dass die Intensitätsabnahme des ESR-Signals des organischen Radikals nicht in der Spinkonzentration des organischen Radikals wiedergefunden wird. Die Zunahme der Halbwertsbreite scheint die Abnahme der Intensität auszugleichen. Der weitere Anstieg der Spinkonzentration des organischen Radikals durch die Wasserzugabe kann möglicherweise auf die erhöhte Mobilität der Cu(II)-Ionen zurückgeführt werden, so dass nun mehr Cu(II)-Ionen für die Wechselwirkung mit dem Benzol zur Verfügung stehen. Zudem kann das Benzol durch die Wasserzugabe von den Brønsted-Zentren auf die Kupfer-Zentren verdrängt werden, wodurch noch mehr Benzol-Radikal-Kationen gebildet werden. Die Abnahme im Verlauf der Wasserzugabe spricht zudem dafür, dass auch das organische Radikal mit dem Wasser wechselwirkt. Aus der Gesamtspinkonzentration (Abbildung 4.31 unten) geht allerdings hervor, dass die Zugabe an Wasser zu einer Zunahme der Gesamtspinkonzentration und nicht zu einer Abnahme führt, wie es durch die weitere Bildung von organischen Radikalen der Fall sein sollte. Es sei denn es gibt hier einen weiteren Effekt, der hier dominiert und so zur Bildung von Cu(II)-Ionen führt. Da Cu(II) nicht nur als Monomer, sondern auch als ESR-inaktives $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}\text{Cu}^{2+}$ -Dimer vorliegt, kann dieses durch das hinzugegebene Wasser nach Gleichung (4.18) zu

ESR-aktivem $[\text{CuOH}]^+$ hydrolysiert werden [71, 77].



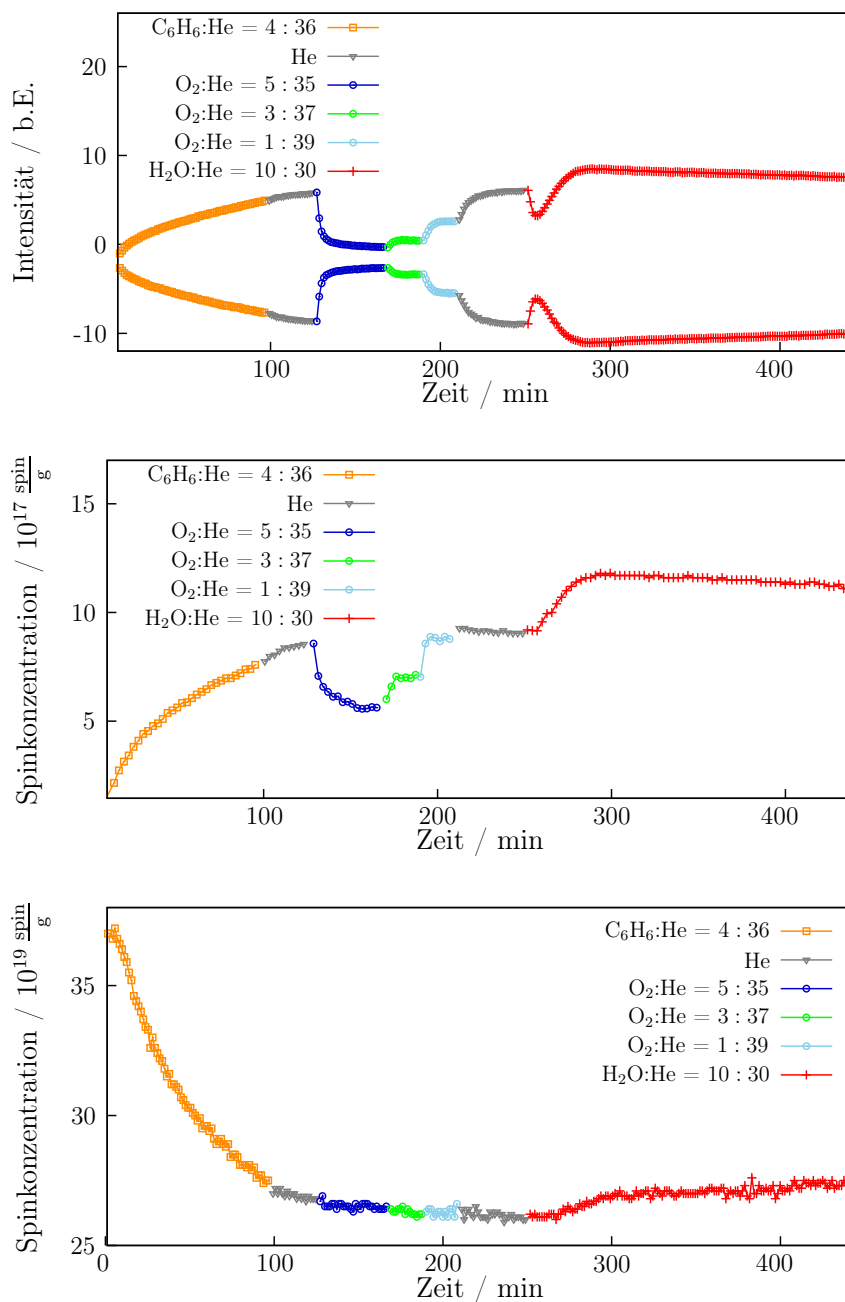


Abbildung 4.31: Der Cu/HY-Zeolith wird mit Benzol in Helium mit Helium im Volumenverhältnissen von 4 : 36 ($4,91 \cdot 10^{-7}$ mol/s Benzol), Helium, sowie Sauerstoff mit Helium in Volumenverhältnissen von 5 : 35, 3 : 37 und 1 : 39 ($3,66 \cdot 10^{-6}$, $2,20 \cdot 10^{-6}$ und $7,32 \cdot 10^{-7}$ mol/s Sauerstoff), Helium, sowie Wasser mit Helium im Volumenverhältnis von 10 : 30 ($1,64 \cdot 10^{-7}$ mol/s Wasser) überströmt. Oben ist der Verlauf der Intensität am Ort des Maximums und des Minimums des organischen Radikals in den ESR-Spektren, in der Mitte die Spinkonzentration des organischen Radikals (jeder 2. Scan), unten die Gesamtpinkonzentration von Cu(II) und dem organischen Radikal, jeweils in Abhängigkeit der Adsorbate im Heliumstrom und der Zeit dargestellt. Der Gesamtfluss beträgt dabei stets 40 ml/min.

Benzol- und Wasseradsorption bei Raumtemperatur

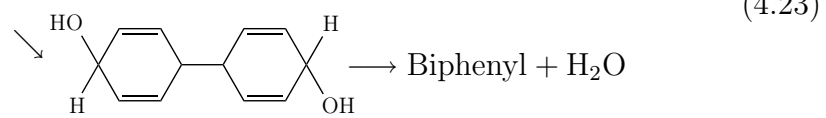
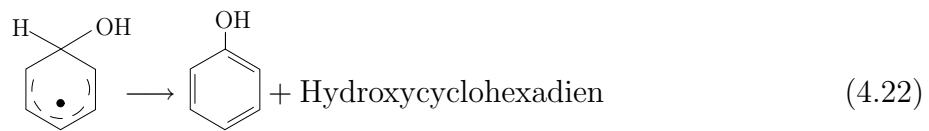
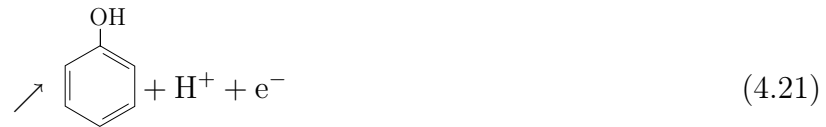
Benzol wird zunächst bei 348 K auf dem Cu/HY-Zeolithen adsorbiert. Anschließend wird die Probe im Heliumfluss gespült sowohl bei 348 K, aber auch während die Probe auf Raumtemperatur abkühlt bzw. sich dann dort befindet. Hierbei ist wieder der typische leichte Anstieg des organischen Radikalsignals zu sehen, wenn die Probe nach der Benzoladsorption im reinem Heliumfluss steht. Durch die Temperaturverringerung kommt es auch zu einer leichten Abnahme der Signalintensität des organischen Radikals, welches sich wieder bei einer konstanten Intensität einstellt (Abbildung 4.32 oben). Dass die Spinkonzentration mit niedriger Temperatur im Gegensatz zur Signalintensität zunimmt hängt mit der einhergehenden Linienverbreiterung des organischen Radikalsignals zusammen. Dieses nimmt von ca. 5,08 auf ca. 5,71 G zu, wobei diese Werte aus Δx_{PP} ermittelt sind, die gut mit aus den Fits erhaltenen Halbwertsbreiten übereinstimmen.

Die Zunahme der Spinkonzentration mit abnehmender Temperatur lässt sich mit der Betrachtung der Änderung des Besetzungsunterschieds ΔN erklären, der sich mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung nach

$$\Delta N = 1 - \frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4.19)$$

bestimmen lässt. Hier bezeichnen N_α die Anzahl der Spins im angeregten, N_β die Anzahl der Spins im energiearmen Zustand, T die Temperatur und k die Boltzmannkonstante [49]. Bei 293 K ist das Energieniveau im angeregten Zustand weniger als bei 348 K besetzt. Dies führt wiederum dazu, dass bei 293 K der Besetzungsunterschied mit 0,157% im Vergleich zu 0,133% etwas größer ist und somit bei 293 K ca. der 1,18-fache Besetzungsunterschied vorliegt, der sich dann auch im Spektrum sichtbar macht. Wird dieser Wert mit den Spinkonzentrationen verglichen, wobei die Spinkonzentration des organischen Radikals von ca. $1,02 \cdot 10^{19}$ auf $1,05 \cdot 10^{19} \frac{\text{spin}}{\text{g}}$ zunimmt, so erhält man hier einen Faktor lediglich von 1,03, während der Wert der Gesamtspinkonzentration mit einer Zunahme von $2,46 \cdot 10^{20}$ auf $2,93 \cdot 10^{20} \frac{\text{spin}}{\text{g}}$ sehr gut mit 1,19 übereinstimmt. Die Wasserzugabe erfolgt anschließend ebenfalls bei Raumtemperatur. Hierbei kann über die Zeit der Wasseradsorption eine deutliche Abnahme der Signalintensität des organischen Radikals ausgemacht werden. Wird die Wasserzufuhr gestoppt und die Probe wiederum nur mit Helium durchströmt so kommt es ebenso wieder zu der Zunahme der Signalintensität des organischen Radikalsignals. Allerdings erreicht die Signalintensität seine ursprüngliche

Höhe wie vor der Wasserzugabe. Wird nun wiederum Wasser adsorbiert, verschwindet wieder das Signal und taucht wieder auf, sobald wieder Helium über die Probe geleitet wird. Durch die Benzoladsorption kommt es zu einer starken Abnahme der Gesamtpinkonzentration, die während dem reinem Heliumfluss dann konstant bleibt. Wird nun allerdings die Temperatur verringert, steigt die Gesamtpinkonzentration sprunghaft an, bleibt aber bei einem konstantem Wert (Abbildung 4.32 unten). Während der Wasserzugabe steigt die Gesamtpinkonzentration an und pendelt sich dann schließlich mit dem erneuten reinen Heliumfluss bei einem konstantem Wert ein. Wird wiederum Wasser hinzugegeben steigt erneut die Gesamtpinkonzentration. Wird der Wasserfluss durch reinen Heliumfluss ersetzt, nimmt die Gesamtpinkonzentration wiederum einen konstanten Wert an. Wird durch die Benzoladsorption das Benzolradikal-Kation gebildet kann dieses nun mit dem hinzugegebenen Wasser nach Gleichung (4.20) reagieren [12, 97]. Es gibt mehrere denkbare Ansätze wie das Hydroxycyclohexadienylradikal nun auf dem Zeolithen weiterreagieren kann. Zum einen ist es denkbar, dass das Radikal nach Gleichung (4.21) direkt zu Phenol oxidiert wird. Allerdings wäre dabei eine Abnahme der Gesamtpinkonzentration zu erwarten, da das Elektron Cu(II) zu Cu(I) reduzieren wird und das freigewordene Proton zur Ladungsneutralität im Zeolithen beiträgt. Dieser Effekt könnte durch einen weiteren Effekt der von der Wasserzugabe herrührt (Gleichung (4.18)) überlagert werden, der für die Zunahme an Cu(II)-Ionen sorgt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Hydroxycyclohexadienylradikal zu Phenol und Hydroxycyclohexadien nach Gleichung (4.22) disproportioniert. Sehr wahrscheinlich ist auch die Bildung von Biphenyl, wobei dies über die Dimerisierung von Hydroxycyclohexadienylradikalen zustande kommt (Gleichung (4.23)). Das Biphenyl kann dann seinerseits ein Elektron abgeben. Da es sich hier ebenfalls um ein kohlenstoffzentriertes Radikal handelt kann dieses von einem möglichen Benzol-Radikal-Kation aufgrund der fehlenden Hyperfeinaufspaltung nicht unterschieden werden [98].



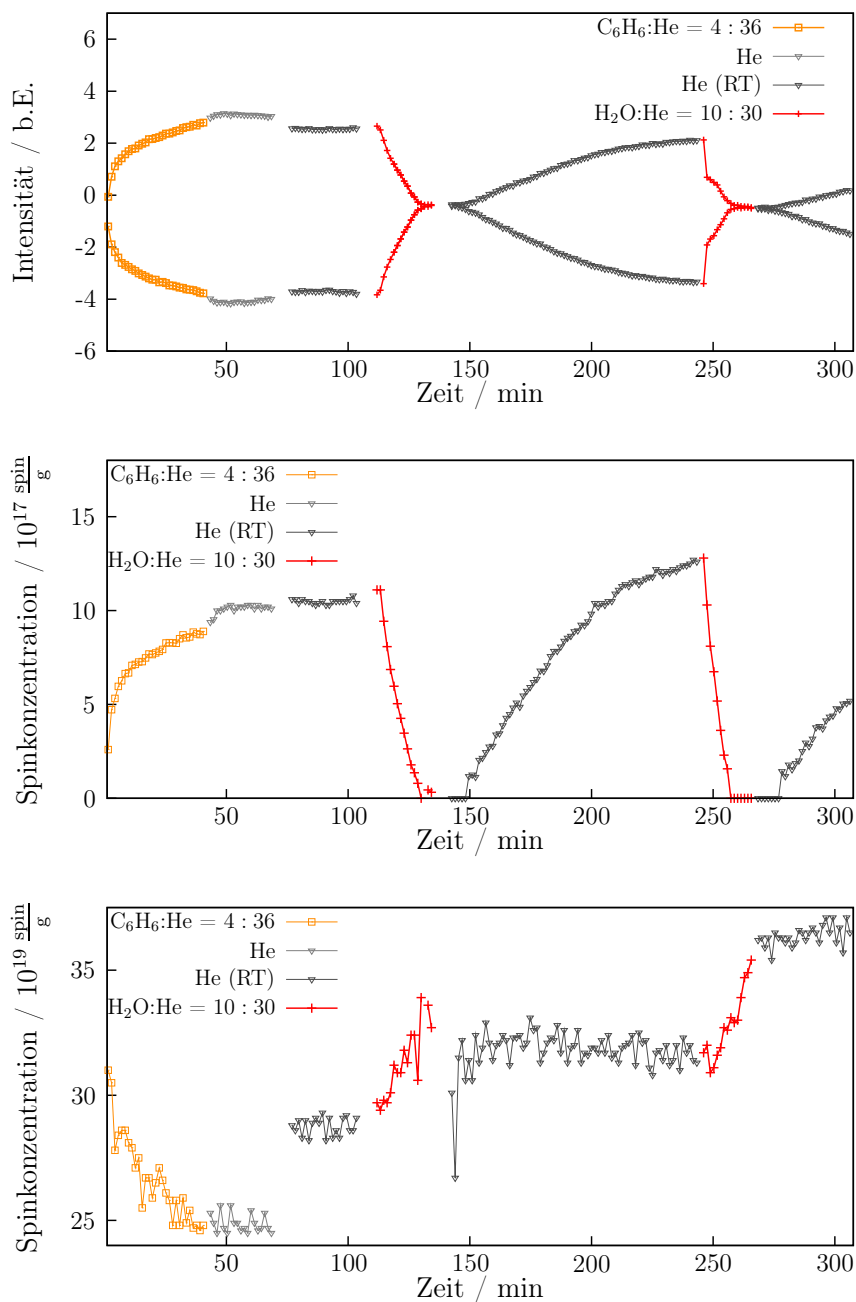


Abbildung 4.32: Der Cu/HY-Zeolith wird mit Benzol in Helium mit Helium im Volumenverhältnissen von 4 : 36 ($4,91 \cdot 10^{-7}$ mol/s Benzol) und Helium bei 348 K, sowie abwechselnd mit Helium und Wasser mit Helium im Volumenverhältnis von 10 : 30 ($1,64 \cdot 10^{-7}$ mol/s Wasser) bei RT überströmt. Oben ist der Verlauf der Intensität am Ort des Maximums und des Minimums des organischen Radikals in den ESR-Spektren, in der Mitte die Spinkonzentration des organischen Radikals (jeder 2. Scan), unten die Gesamtspinkonzentration von Cu(II) und dem organischen Radikal, jeweils in Abhängigkeit der Adsorbate im Heliumstrom und der Zeit dargestellt. Der Gesamtfluss beträgt dabei stets 40 ml/min. Die Lücken zwischen den Messreihen kommen durch das Nachtunen und Messen des Standards zustande.

4.8 Produktanalyse mittels GC/MS-Spektrometrie

4.8.1 Produktanalyse der ESR-Proben in wässriger Phase

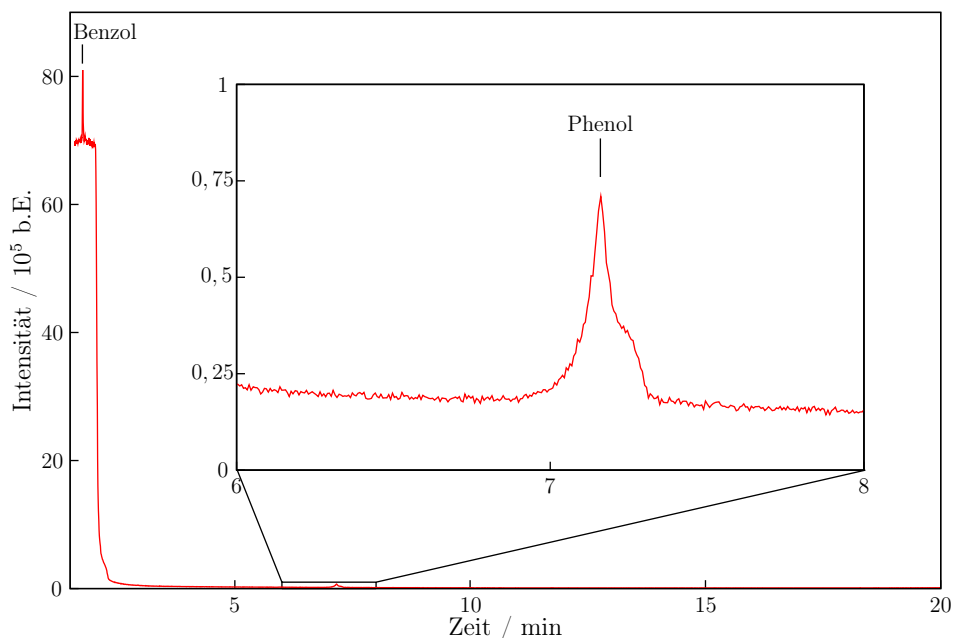
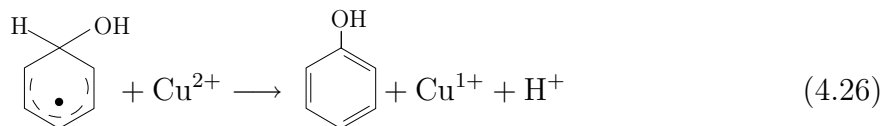
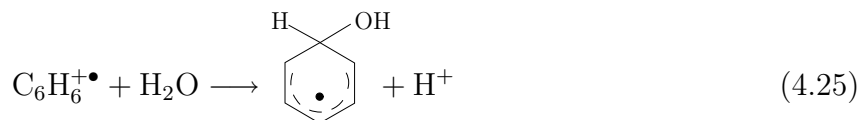
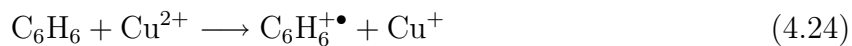


Abbildung 4.33: GC/MS-Spektrum des Extrakts einer zuvor im ESR-Spektrometer bei 348 K mit Benzol beladenen Cu/HY Probe. Als Lösungsmittel wird Wasser verwendet.

Um mögliche Reaktionsprodukte aus der ESR-Messung zu extrahieren, wird die mit Benzol beladene rosafarbene Probe in ein Zentrifugenröhrchen gegeben. Zu der Probe wird anschließend 300 μl Wasser hinzugegeben, woraufhin sich die Probe grün färbt. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, der Zeolith abzentrifugiert und mit Hilfe einer Spritze ins GC/MS injiziert. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 4.33 zu sehen. Es kann mittels des GC/MS-Spektrometers Benzol und Phenol detektiert werden. Das noch vorhandene Benzol zeigt, dass nicht alles umgesetzt wird, was zuvor noch auf dem Zeolithen adsorbiert war. Allerdings wird ein Teil des Benzols bereits bei 348 K zu Phenol umgesetzt. Da hier im ESR-Experiment der Zeolith nur mit Benzol beladen wurde, reicht entweder der Luftsauerstoff aus um das Benzol zu Phenol zu oxidieren oder das Benzol-Radikal-Kation reagiert mit dem zugegebenen Wasser zu Phenol. Ein Indiz hierfür wäre das Auftreten der Grünfärbung der Suspension nach der Wasserzugabe, was darauf hindeutet, dass hierbei Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduziert

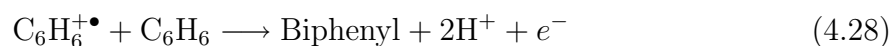
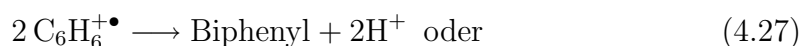
wird. Eine mögliche Reaktion wäre demnach:



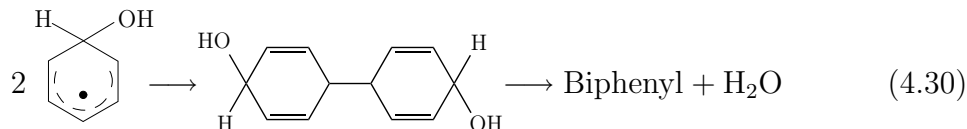
Weder Hydroxycyclohexadien noch Biphenyl können hier mittels dem GC/MS nachgewiesen werden. Beim Biphenyl wäre denkbar, dass es aus sterischen Gründen schlecht aus dem Zeolithen diffundieren kann und es möglicherweise deshalb hier nicht detektiert werden kann. Das Hydroxycyclohexadien hingegen sollte sich ähnlich zu Phenol verhalten und bei Anwesenheit dementsprechend detektierbar sein. Demzufolge findet auf dem Zeolithen wohl keine Disproportionierung von Benzol-Radikal-Kationen statt.

4.8.2 Untersuchung der Direktsynthese von Phenol auf Cu/HY in der Gasphase

Die Reaktion findet in einem Reaktor, in dem sich der Cu/HY-Zeolith befindet, bei 623 K statt. Dabei strömt Stickstoff, der zuvor über einen Sättiger gefüllt mit Benzol geleitet wird, Sauerstoff, sowie zur Verdünnung der Reaktionsgase weiterer Stickstoff über den Zeolithen. Der genaue Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.2 beschrieben. Fünf Minuten nachdem die Umsetzung des Benzols mit Sauerstoff ($N_2:N_2(\text{Benzol-Sättiger}):O_2$ -Fluss von 22 : 10 : 8 ml/min) über dem Cu/HY-Zeolithen gestartet wurde, wird die erste Messung durchgeführt. Dabei wird ein Spektrum wie in Abbildung 4.34 gezeigt erhalten. Bei einer Retentionszeit $t_R = 2 - 4$ min. ist eine sehr intensive Bande zu sehen. Daneben tauchen fünf weitere Banden, die eine deutlich geringere Intensität besitzen, auf. Das breite Signal am Anfang ist noch der Ausläufer des Benzolsignals. Da der Detektor sehr empfindlich auf große Mengen Lösungsmittel reagiert, wird dieser erst nach dem Durchfluss des Großteils des Benzols hinzugeschaltet. Bei den Produkten handelt es sich neben Phenol, das mit einer Retentionszeit von $t_R = 7,4$ min. detektiert werden kann, noch um Benzofuran ($t_R = 7,6$ min.), Biphenyl ($t_R = 13,4$ min.), Fluorenon ($t_R = 17,7$ min.) sowie Xanthon ($t_R = 18,9$ min.). Dabei handelt es sich bei allen, bis auf Biphenyl, um sauerstoffhaltige Produkte. Es kann anhand dieses Experiments erstmals die Umsetzung von Phenol auf Cu/HY-Zeolithen in der Gasphase nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Biphenyl deutet auf das Auftreten von Benzol-Radikal-Kationen als Zwischenprodukt nach Gleichung (4.27) hin. Denkbar ist aber auch, da Benzol in erheblich größeren Mengen als das Benzol-Radikal-Kation vorliegt, dass dieses direkt mit einem Benzolmolekül nach Gleichung (4.28) reagiert. Das freie Elektron könnte dann mit Cu(II) zu Cu(I) reagieren [9, 28].



Eine dritte Möglichkeit wäre, dass das bei der Reaktion entstehende Wasser, nach Gleichung (4.29) mit dem Benzol-Radikal-Kation zu Hydroxycyclohexadienyl-Radikalen reagieren, diese nach Gleichung (4.30) zu 4,4'-Dihydroxybiphenyl dimerisieren und schließlich unter Wasserabspaltung zu Biphenyl reagieren.



Bei einer weiteren Messung nach 38 min. nach Reaktionsbeginn (Abbildung 4.34) tauchen neben den bereits detektierten Produkten (Phenol, Benzofuran, Biphenyl und Fluorenon) mit Benzaldehyd ($t_R = 6,9$ min.), Phthalsäureanhydrid ($t_R = 12,6$ min.), Cumarin ($t_R = 14,2$ min.), Dibenzofuran ($t_R = 15,2$ min.), sowie Benzophenon ($t_R = 16,5$ min.) fünf weitere Produkte auf, während Xanthon ($t_R = 18,9$ min.) nun nicht mehr nachgewiesen werden kann. Das Auftauchen weiterer Produkte zeigt, dass die Reaktion mit zunehmender Dauer an Selektivität verliert, was auf eine Weiterreaktion der Produkte zu Beginn der Reaktion hindeutet. Im weiteren Verlauf des Experiments werden allerdings keine neuen Produkte gebildet, sondern alle Produkte verlieren an Häufigkeit, so dass von einer Vergiftung des Katalysators mit Fortschreiten der Reaktion ausgegangen werden kann. Der Y-Zeolith ist aufgrund seiner großen Porengröße sehr anfällig für die Koksbildung [99]. Eine Möglichkeit wäre demnach, dass Koks welches in den Superkäfigen gebildet wird aufgrund ihrer Größe nicht mehr aus ihnen diffundieren kann. Die Schwarzfärbung des Zeolithen nach Beendigung der Reaktion spricht ebenfalls für eine Koksablagerung im Zeolith. Im GC-Spektrum, wie in Abbildung 4.35 zu sehen ist, kann zudem die Bildung geringen Mengen an CO_2 und CO beobachtet werden, was auf eine Totaloxidation des Benzols bzw. der daraus entstandenen Produkte hinweist.

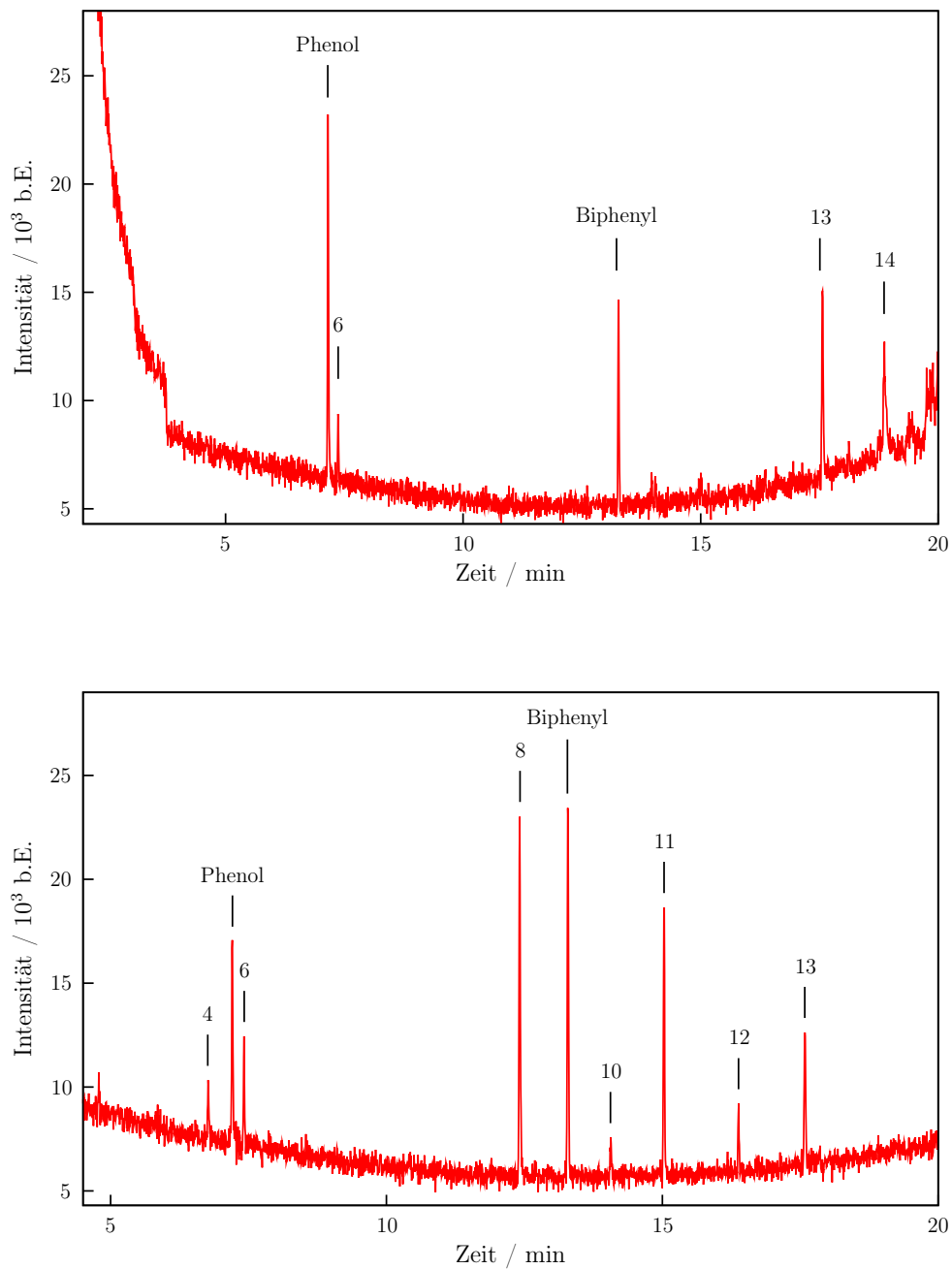

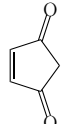
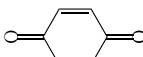
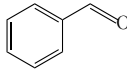

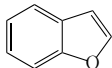
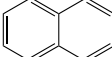
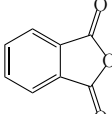
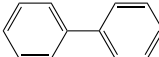
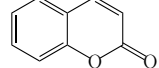
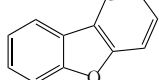
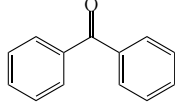
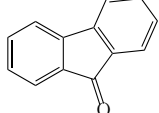
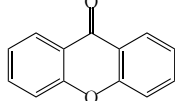


Abbildung 4.34: GC/MS-Spektren der Produkte die bei der Reaktion von Benzol mit Sauerstoff über Cu/HY nach fünf Minuten (oben) und nach 38 Minuten (unten) nach Beginn der Reaktion entstehen. Die Reaktion findet bei 723 K und einem N₂:N₂(Benzol-Sättiger):O₂-Fluss von 22 : 10 : 8 ml/min statt. Die Nummern beziehen sich auf die jeweiligen Produkte nach Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4: Überblick der Reaktionsbedingungen

Signal	Retentionszeit / min	organische Verbindung	Struktur
1	4,7	Chlorbenzol	
2	4,9	Maleinsäureanhydrid	
3	6,1	Benzochinon	
4	6,9	Benzaldehyd	
5	7,4	Phenol	
6	7,6	Benzofuran	
7	10,7	Naphthalin	
8	12,6	Phthalsäureanhydrid	
9	13,4	Biphenyl	
10	14,2	Cumarin	
11	15,2	Dibenzofuran	
12	16,5	Benzophenon	
13	17,7	Fluorenon	
14	18,9	Xanthon	

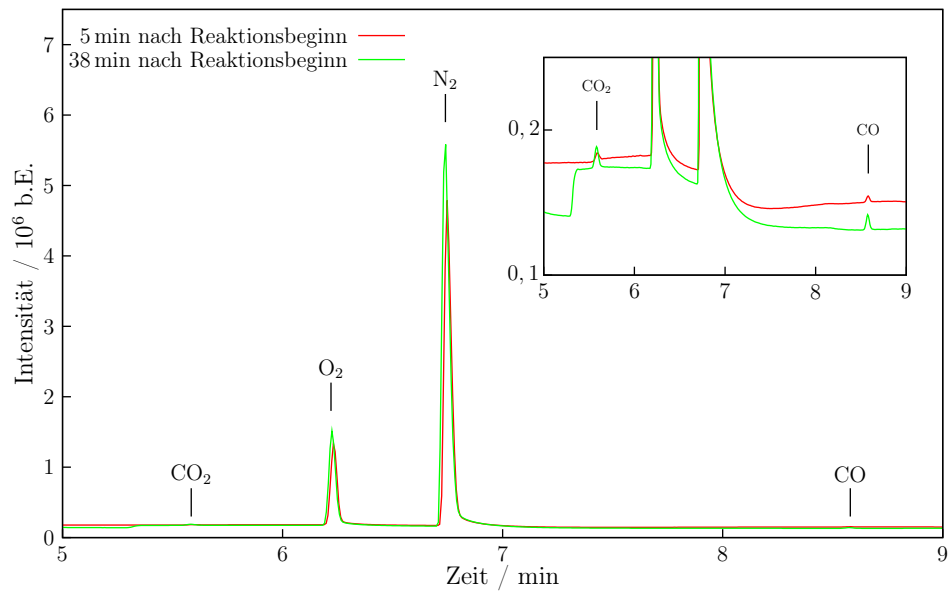


Abbildung 4.35: GC-Chromatogramme der Reaktion von Benzol mit Sauerstoff bei 723 K auf Cu/HY.

4.8.3 Untersuchung des Einflusses des Kupfers bei der Benzol-umsetzung

Um die Rolle des Kupfers zu untersuchen wird ein durch Festkörperaustausch erhaltener Cu/HY_{FK}-Zeolith mit 0,7 Gew.-% Cu sowie ein HY-Zeolith ohne Kupferbeladung unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Kapitel 4.8.2 untersucht. Die erste Messung wird fünf Minuten nachdem die Reaktion gestartet wurde aufgenommen. In Abbildung 4.36 sind die Spektren, die bei der Reaktion über Cu/HY_{FK} und HY erhalten werden, dargestellt.

Die rote Linie im GC/MS-Spektrum zeigt die Produkte die bei der Reaktion über den Cu/HY_{FK}-Zeolithen erhalten werden. Es können vier Produkte detektiert werden, wobei wie auch auf dem Cu/HY-Zeolithen (vgl. Abbildung 4.36), Phenol ($t_R = 7,4$ min.), Benzofuran (Produkt 6, $t_R = 7,6$ min.) sowie Biphenyl (Produkt 9, $t_R = 13,4$ min.) erhalten werden. Zusätzlich taucht bei 4,7 min. noch eine weitere Bande auf, die Chlorbenzol (Produkt 1) zugeordnet werden kann auf. Das Auftreten von Chlorbenzol konnte bereits auf den Cu/ZSM5-Zeolithen, die ebenfalls über den Festkörperaustausch gewonnen wurden, beobachtet werden [26, 28]. Das Chlor für die Chlorbenzolbildung stammte somit von dem im Festkörperaustausch eingesetzten CuCl, das nicht vollständig mit den Protonen zu Chlorwasserstoff reagiert hat, bzw. nach dem Festkörperaustausch noch in den Poren des Zeolithen verblieben waren. Interessant ist nun auch, dass auf Cu/HY_{FK}, welcher weniger Cu besitzt, mehr Biphenyl als auf Cu/HY gebildet wird. Denn nach Gleichung (4.31) müsste mit zunehmender Kupferbeladung mehr Kupfer für die Bildung von Benzol-Radikal-Kationen vorhanden sein, welche wiederum nach Gleichung (4.27),(4.28) sowie (4.29),(4.30) wie bereits in (Kapitel 4.8.2) diskutiert zu Biphenyl reagieren können.



Die grüne Linie im Abbildung 4.36 zeigt die Produkte die auf dem HY-Zeolith gebildet werden. Zunächst werden nur drei Produkte erhalten, wobei das Produkt mit der größten Intensität das Phenol ($t_R = 7,4$ min.) ist. Dies ist bemerkenswert, da bisher in der Literatur auf dem HY-Zeolithen kein Phenol nachgewiesen werden konnte. Zudem ist die Intensität der Phenolbande des reinen HY-Zeolithen sogar deutlich höher als die des Cu/HY_{FK}- oder auch Cu/HY-Zeoliths. Daneben wird noch Benzofuran (Produkt 6,

$t_R = 7,6$ min.) und in geringen Mengen auch Naphthalin (Produkt 7, $t_R = 10,7$ min.) detektiert. Eine Übersicht der Produkte ist in Tabelle 4.4 dargestellt. Auffallend ist, dass das Biphenyl nur bei dem mit Kupfer beladenen Zeolithen detektiert werden kann, was auf die Bildung der Radikalkationen am Kupferzentrum nach Gleichung (4.31) hindeutet, was auch im Einklang mit den ESR-Messungen steht. Dort können die Radikalkationen nur für mit Kupfer beladene Zeolithe unter gleichzeitiger Abnahme an Kupfer(II)-Ionen beobachtet werden. Dies deutet auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen auf Cu/HY bzw. Cu/HY_{FK} und dem HY-Zeolith hin.

In Abbildung 4.36 sind die Spektren 35 min. nach dem Start der Reaktion zu sehen. Diese sehen schon deutlich anders als diejenigen 5 min. nach Beginn der Messung aus. Die Hauptprodukte die über dem Cu/HY_{FK}-Zeolithen und HY erhalten werden sind nun für beide Zeolithe gleich. Es wird neben Phenol ($t_R = 7,4$ min.), Benzofuran (Produkt 6, $t_R = 7,6$ min.), Phthalsäureanhydrid ($t_R = 12,6$ min.), Dibenzofuran (Produkt 11, $t_R = 15,2$ min.) und in geringen Mengen auch Biphenyl (Produkt 9, $t_R = 13,4$ min.) gebildet. Dabei fällt auf, dass auf dem Cu/HY_{FK}-Zeolithen kaum noch Chlorbenzol ($t_R = 4,7$ min.) gebildet wird, wobei die gebildete Phenolmenge zu diesem Zeitpunkt noch konstant ist. Sie wird aber im Verlaufe der Zeit ebenso wie die der anderen Produkte stetig abnehmen. Auf dem HY-Zeolithen wird nun sogar mehr Phenol gebildet, als unmittelbar nach Reaktionsbeginn. Die Phenolmenge wird aber auch über dem HY-Zeolithen mit der Zeit wieder abnehmen, dann allerdings über Stunden konstant bleiben. Dass nun mehr Produkte als zu Beginn der Reaktion mit dem GC/MS-Spektrometer nachgewiesen werden können, deutet wie auf dem Cu/HY-Zeolithen auf die Weiterreaktion der Produkte, die am Anfang gebildet wurden, hin. Da sich bei den Reaktionen über den Cu/HY_{FK}-Zeolithen außer den Intensitäten der Produkte, die allesamt abnehmen nichts mehr ändert, wird auf die Darstellung weiterer Spektren verzichtet. Die Abnahme der Produktmengen, sowie der schwarze Zeolith nach der Reaktion, lassen ebenfalls wie beim Cu/HY-Zeolith auf das Vergiften des Katalysators schließen.

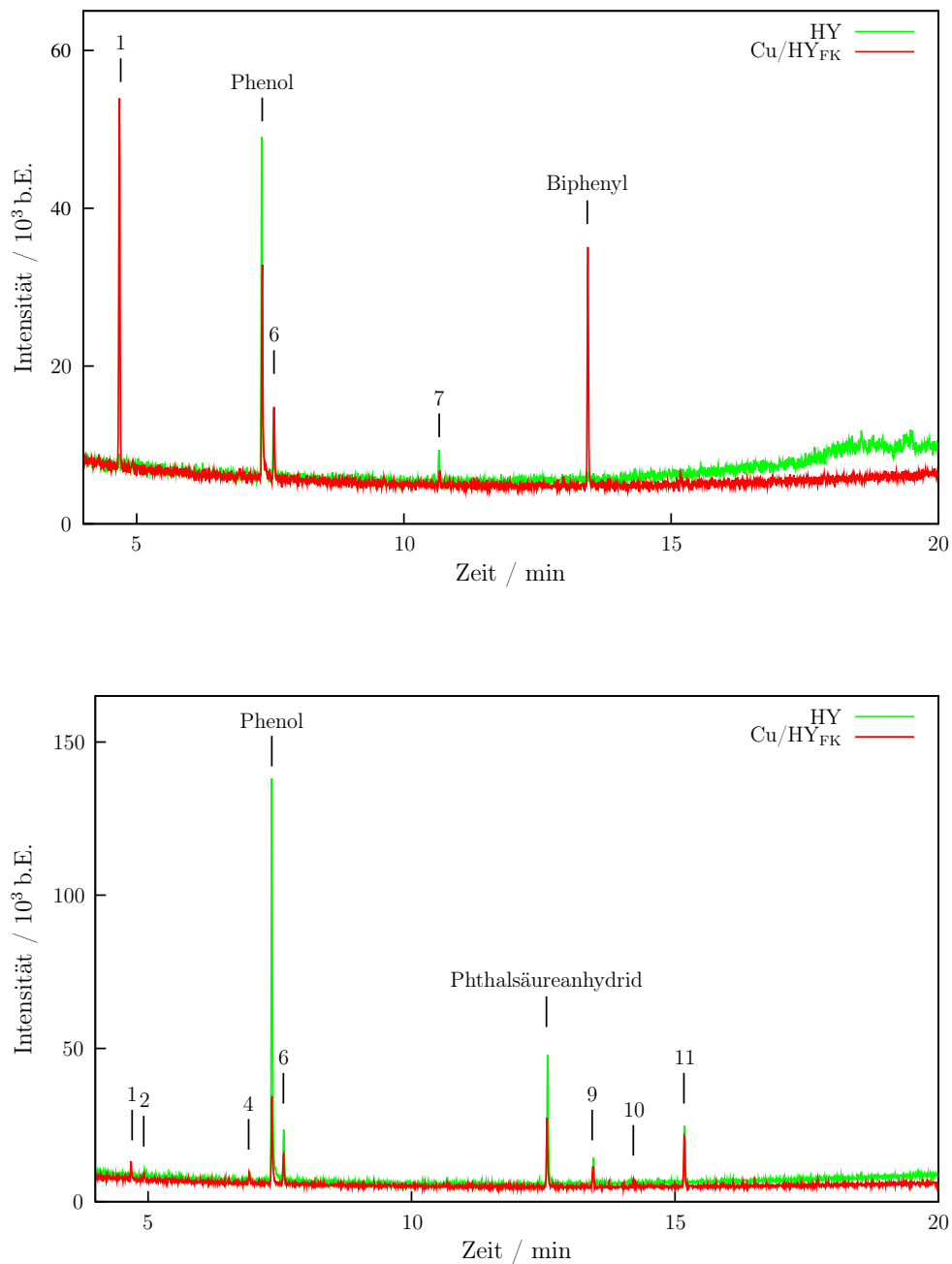


Abbildung 4.36: GC/MS-Spektren der Produkte die bei der Reaktion von Benzol mit Sauerstoff über HY (grüne Linie) und Cu/HY_{FK} (rote Linie) nach fünf Minuten (oben) und nach 35 Minuten (unten) nach Beginn der Reaktion entstehen. Die Reaktion findet bei 723 K und einem N₂:N₂(Benzol-Sättiger):O₂-Fluss von 22 : 10 : 8 ml/min statt. Die Nummern beziehen sich auf die jeweiligen Produkte nach Tabelle 4.4.

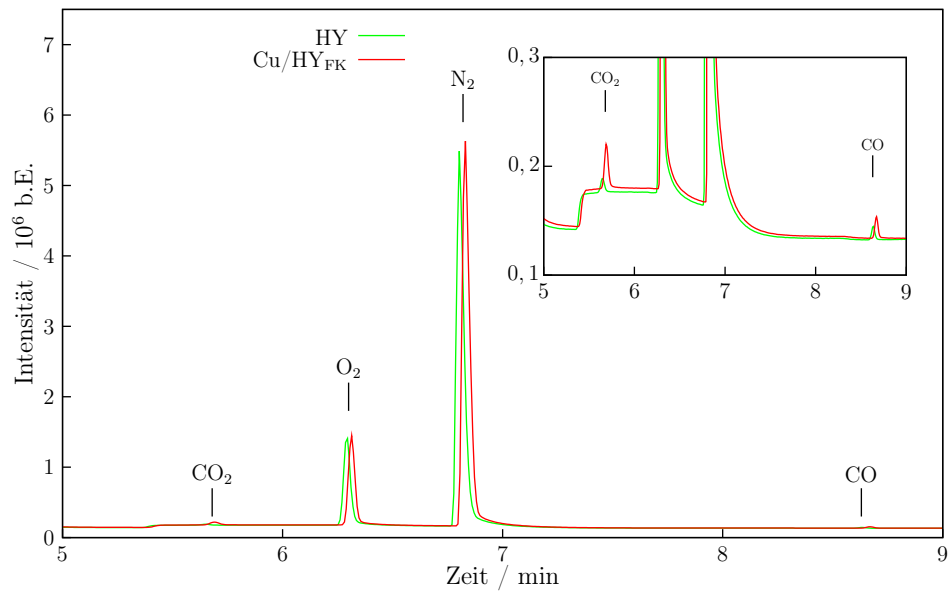


Abbildung 4.37: GC-Chromatogramme der Reaktion von Benzol mit Sauerstoff bei 723 K, 35 min nach Beginn der Reaktion auf Cu/HY_{FK} (rot) und HY (grün)

4.8.4 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Reaktion

Um zu sehen, ob die Intensitätsabnahme der Produkte auf Grund der Koksbildung und der damit verbundenen Vergiftung des Katalysators verursacht wird, wird die Sauerstoffkonzentration, die über den Zeolithen geleitet wird auf ($\text{N}_2:\text{N}_2(\text{Benzol-Sättiger}):\text{O}_2$ -Fluss von 0 : 10 : 30 ml/min) bei gleichbleibender Temperatur erhöht. Wie in Abbildung 4.38 zu sehen ist, werden nun viel mehr Produkte gebildet, die allesamt sauerstoffhaltig sind. Darüberhinaus nimmt auch wieder die gebildete Phenolmenge ($t_R = 7,4$ min.) deutlich zu, ebenso wie das Phthalsäureanhydrid ($t_R = 12,6$ min.). Auf diese zwei Produkte scheint die erhöhte Sauerstoffkonzentration einen besonders positiven Einfluss zu haben. Wird daraufhin wieder die Sauerstoffkonzentration verringert, nehmen auch die Produkte sowohl in der Anzahl, als auch in der gebildeten Menge ab. Auf dem Cu/HY_{FK}-Zeolithen kann kein Phenol mehr detektiert werden, wohingegen das Spektrum des HY-Zeolithen fast identisch wie vor der Sauerstoffkonzentrationserhöhung aussieht. Desweiteren wird daher nur noch der HY-Zeolith untersucht, da dieser einen nahezu konstanten Produktumsatz liefert.

Es wird auf dem HY-Zeolithen untersucht was passiert, wenn die Sauerstoffkonzentration verringert, bzw. komplett sauerstofffrei gearbeitet wird. Bei Untersuchungen des Cu/HZSM5-Zeolithen konnte gezeigt werden, dass durch die verminderte Sauerstoffkonzentration die Anzahl der Produkte zunimmt, wobei gleichzeitig die Bildung von CO und CO₂ vermindert wird [9]. Dazu wird für ersteres ein $\text{N}_2:\text{N}_2(\text{Benzol-Sättiger}):\text{O}_2$ -Fluss von 28 : 10 : 2 ml/min eingestellt. In Abbildung 4.39 sind Spektren sowohl vor als auch nach der Verringerung der Sauerstoffkonzentration auf den ursprünglichen Fluss von $\text{N}_2:\text{N}_2(\text{Benzol-Sättiger}):\text{O}_2$ -Fluss von 22 : 10 : 8 ml/min dargestellt. Wie deutlich zu sehen ist werden noch die gleichen Produkte gebildet, allerdings bei geringerer Sauerstoffkonzentration mit sehr viel geringeren Intensitäten. Besonders die Bildung des Phenols und des Phthalsäureanhydrids werden durch die Sauerstoffkonzentration beeinflusst, was auch schon bei der Erhöhung der Sauerstoffkonzentration gesehen wurde (vgl. Abbildung 4.38). Gleichermaßen nimmt mit der Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auch leicht die Bildung von CO und CO₂ zu (Abbildung 4.40).

Wird die Reaktion nun unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt, während die restlichen Parameter konstant gehalten werden, dann findet kein Umsatz statt (Abbildung 4.41). Erst wenn wieder Sauerstoff zur Verfügung gestellt wird findet wieder eine Reaktion statt, mit den nahezu gleichen Produktintensitäten wie vor dem Ausschalten des Sauerstoffflusses. Desweiteren nimmt mit zunehmender Sauerstoffkonzentration auch

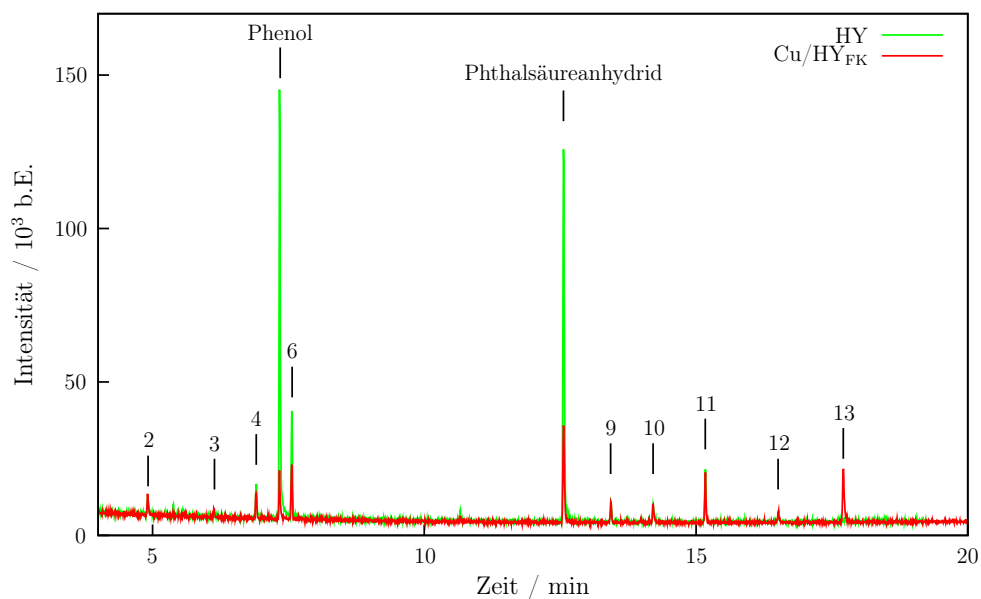


Abbildung 4.38: GC/MS-Spektren der Produkte die bei der Reaktion von Benzol mit Sauerstoff über HY (grüne Linie) und Cu/HY_{FK} (rote Linie) entstehen. Die Reaktion findet bei 723 K und einem N₂:N₂(Benzol-Sättiger):O₂-Fluss von 0 : 10 : 30 ml/min statt. Die Nummern beziehen sich auf die jeweiligen Produkte nach Tabelle 4.4.

die Bildung von CO und CO₂ zu (Abbildung 4.42), bei alleinigem Stickstofffluss jedoch findet keine Bildung von CO und CO₂ statt. Der Sauerstoff für die Produktbildung als auch die Bildung von CO und CO₂ kommt aus der Gasphase und nicht aus dem Zeolithen selbst. Interessanterweise führt das erneute Aktivieren (ausheizen über Nacht wie bei einer frischen Probe) des HY-Zeolithen zu dem gleichen Produktverhalten wie wenn er frisch eingesetzt wird. Das heißt, es werden erst wieder hauptsächlich Phenol und Benzofuran gebildet (Abbildung 4.43).

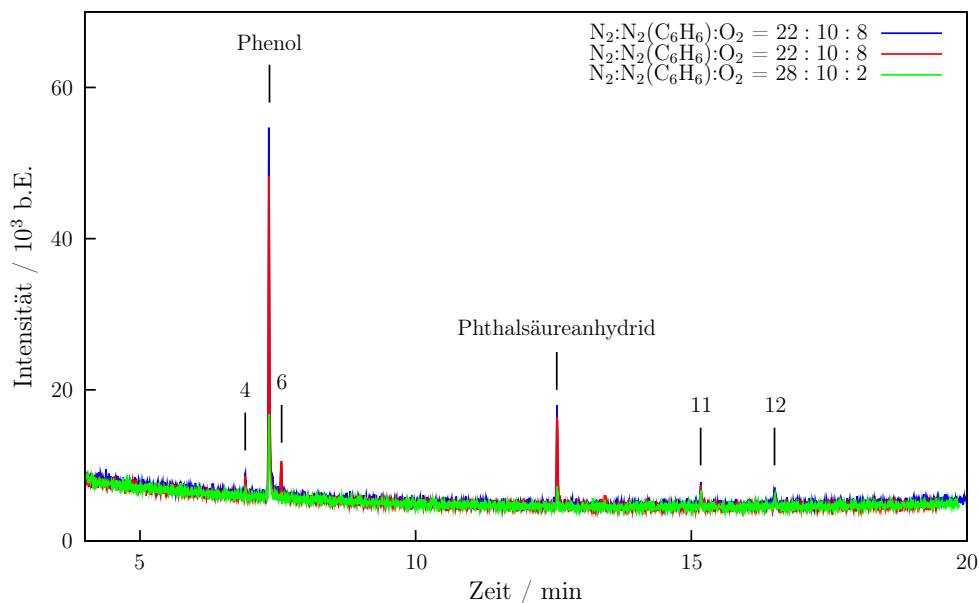


Abbildung 4.39: GC/MS-Spektren der Produkte die bei der Reaktion von Benzol mit Sauerstoff über HY entstehen. Die Reaktion findet bei 723 K und einem $N_2:N_2(\text{Benzol-Sättiger}):O_2$ -Fluss von 22 : 10 : 8 ml/min (blaue und rote Linie, ersteres vor Sauerstoffverringern, letztere nach Sauerstoffverringern) und 28 : 10 : 2 ml/min statt. In Tabelle 4.4 sind die Produkte aufgelistet.

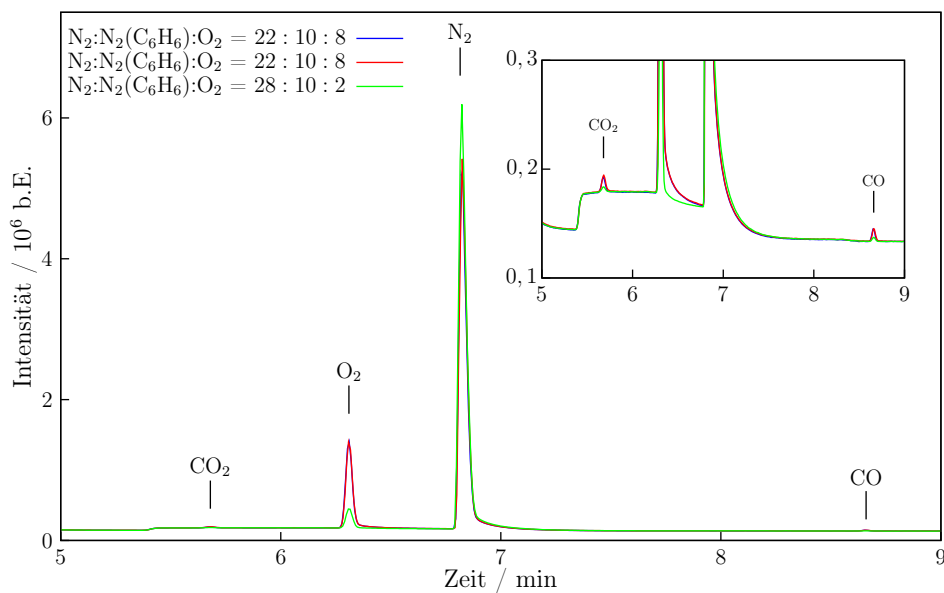


Abbildung 4.40: GC-Chromatogramme der Reaktion von Benzol mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen auf HY.

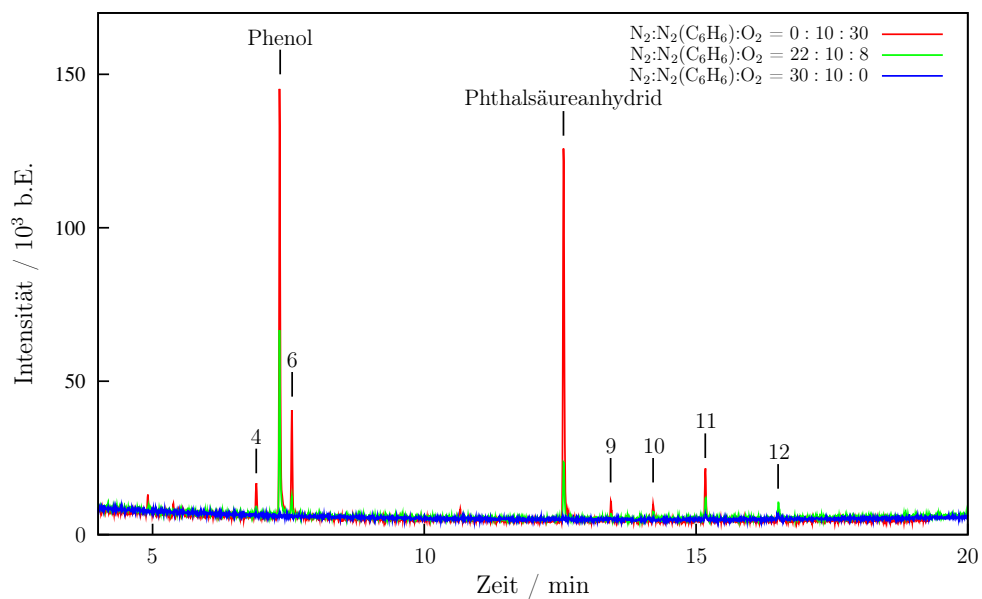


Abbildung 4.41: GC/MS-Spektren der Produkte die bei der Reaktion auf HY bei 723 K entstehen. In Tabelle 4.4 sind die Produkte aufgelistet.

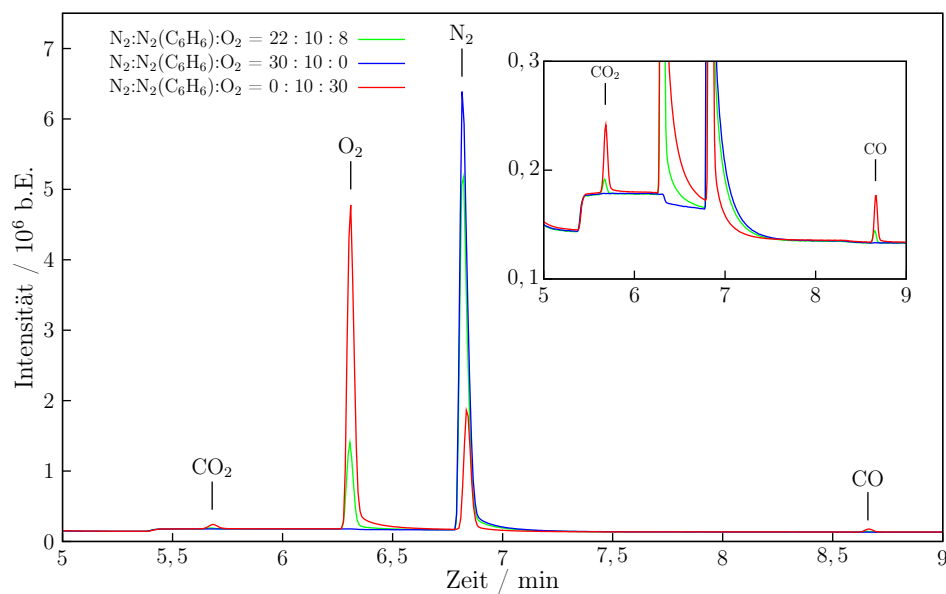


Abbildung 4.42: GC-Chromatogramme der Reaktion von Benzol mit und ohne Sauerstoff auf HY.

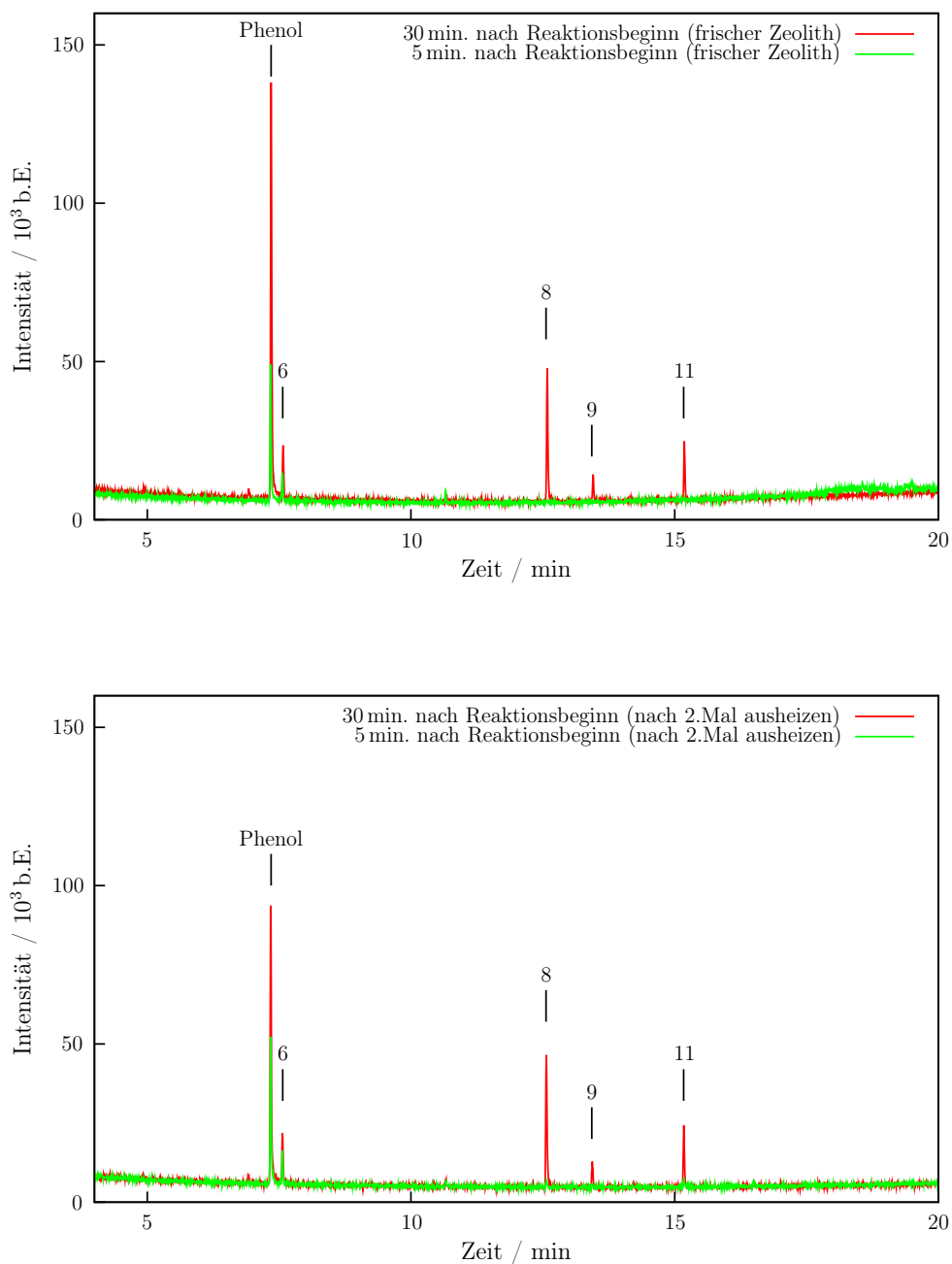
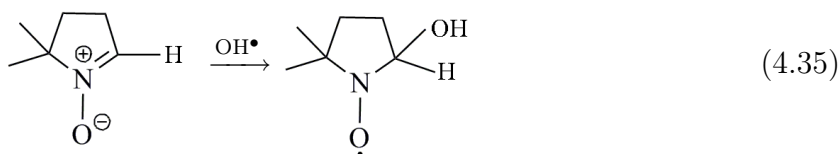
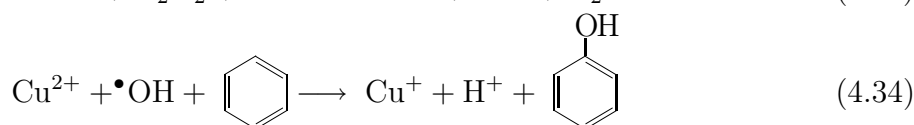
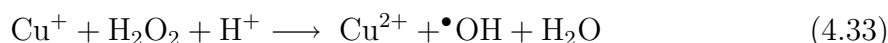
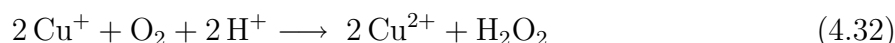


Abbildung 4.43: GC/MS-Spektren der Produkte die bei der Reaktion von Benzol mit Sauerstoff über HY nach fünf Minuten und 35 Minuten nach Beginn der Reaktion entstehen. Oben: frischer Zeolith, unten: nochmal ausgeheizter Zeolith (Temperaturprogramm wie bei frischen Zeolithen). Die Reaktion findet bei 723 K und einem $N_2:N_2(\text{Benzol-Sättiger}):O_2$ -Fluss von 22 : 10 : 8 ml/min statt. Die Nummern beziehen sich auf die jeweiligen Produkte nach Tabelle 4.4.

4.9 Radikalabfangexperimente

Es wird wie in [3, 17, 97] berichtet in wässriger Lösung davon ausgegangen, dass die Phenolbildung über Hydroxylradikale verläuft (siehe Gl. 4.32-4.34). Um diese nur sehr kurzlebigen Hydroxylradikale nachweisen zu können müssen Radikalfänger eingesetzt werden. Hierfür wird der Radikalfänger 5,5-dimethyl-1-pyrrolin *N*-oxid (DMPO) verwendet (siehe Gleichung (4.35)).



Zunächst wird der unter N_2 aktivierte Cu/HY-Zeolith in Sauerstoffatmosphäre und verdünnter Essigsäure umgesetzt. Dabei kann im ESR-Spektrum das typische DMPO-OH Signal mit den Kopplungskonstanten von $a(\text{N}) = a(\text{H}^\beta) = 14,8 \text{ G}$ beobachtet werden (siehe Abbildung 4.44). Der g -Faktor des Radikal-Addukts beträgt 2,009 [57, 100, 101, 102]. Das DMPO-OH-Radikal-Addukt kann ebenfalls unter Verwendung von verd. Salzsäure oder Wasser anstelle der verdünnten Essigsäure detektiert werden. Desweiteren spielt es keine Rolle ob die Kupferionen durch Festkörper- oder wässrigen Ionenaustausch in den Zeolithen eingetauscht werden. Lediglich muss der durch Festkörperaustausch gewonnene Cu/HY-Zeolith nicht mehr unter Stickstoffatmosphäre aktiviert werden.

Wird aber nur der HY-Zeolith oder der nicht zuvor aktivierte durch wässrigen Ionenaustausch gewonnene Cu/HY-Zeolith verwendet, kann kein DMPO-OH-Radikal-Addukt detektiert werden. Ebenso findet keine DMPO-OH-Addukt-Bildung statt, wenn die Reaktion nicht in reiner Sauerstoffatmosphäre, sondern unter Stickstoff oder an Luft umge-

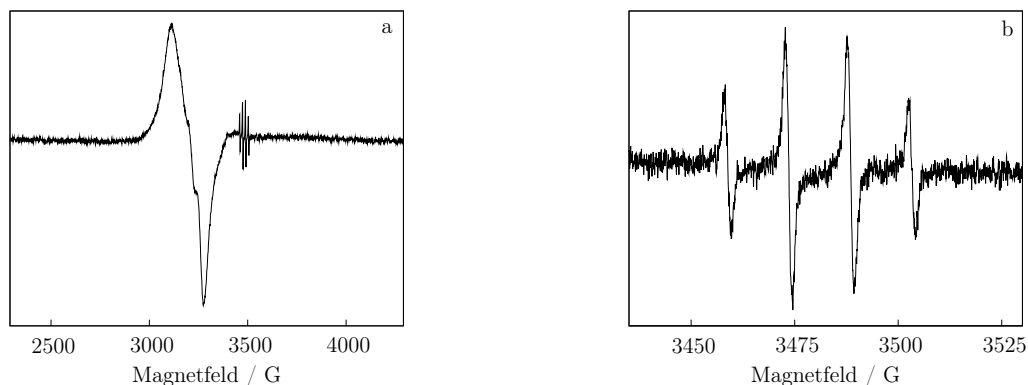


Abbildung 4.44: (a) ESR-Spektrum von Cu^{2+} and DMPO-OH-Addukt in Essigsäurelösung unter Sauerstoffatmosphäre (Modulationsamplitude 3 G). (b) Ausschnitt des DMPO-OH-Signals (eingerahmter Bereich in (a), Modulationsamplitude 1 G) [103].

setzt wird (Vergleich Tabelle: 4.5). Unter Verwendung von HY bzw. bei zuvor nicht aktivierten Cu/HY-Zeolithen findet wie zu erwarten keine Radikalbildung statt, da hier kein Kupfer bzw. nur bivalentes Kupfer im Zeolithen vorhanden ist. Dies bestätigt soweit die Annahme wie in Gl. (4.32) formuliert, dass monovalentes Kupfer für die Bildung von Hydroxylradikalen verantwortlich ist. Es kommt allerdings wie nach Gl. (4.32)-(4.33) zu erwarten zur Hydroxylradikalbildung unter Verwendung von aktivierten Cu/HY-Zeolithen in wässriger Essigsäure in Sauerstoffatmosphäre.

Desweiteren spricht auch die für die Bildung der Radikale notwendige Sauerstoffatmosphäre für den Ablauf der Reaktion nach Gl. (4.32). Dies ist ein wichtiger Punkt insofern, als in der Anwesenheit von zweiwertigem Kupfer das DMPO-OH-Addukt auch durch eine nucleophile Addition anstelle von eingefangenen Hydroxylradikalen entstehen kann [104, 105, 106]. Allerdings wird hierfür zweiwertiges Kupfer benötigt, das vermutlich am Sauerstoffzentrum des DMPOs sitzt und dadurch Elektronendichte des β -Kohlenstoffs abzieht. Dadurch wird dem Wasser der nucleophile Angriff erleichtert wobei es selbst reduziert wird. Doch da sowohl wie zuvor genannt die Atmosphäre, in der die Reaktion ausgeführt wird, als auch die vorherige thermische Behandlung des Cu/HY-Zeolithen eine wesentliche Rolle spielt, bei dem dann vorzugsweise einwertiges Kupfer vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass es keinen Einfluss auf die Reaktion hat. Es werden hier also Hydroxylradikale in Abwesenheit von Wasserstoffperoxid gebildet. Die für die Reaktion benötigten Protonen werden sowohl durch die verd. wässrige Essigsäure bzw. Salzsäure, als auch durch den Zeolithen selbst geliefert. Interessant hierbei ist, dass in Gegenwart der Säuren, im Gegensatz zur Reaktion in reinem Wasser,

Tabelle 4.5: Überblick der Reaktionsbedingungen [103].

Zeolith	Atmosphäre	Lösungsmittel ^a	DMPO-OH Addukt ^b
Cu/HY	O ₂	HOAc	Ja
Cu/HY ^c	O ₂	HOAc	Nein
HY	O ₂	HOAc	Nein
Cu/HY	N ₂	HOAc	Nein
Cu/HY	Air	HOAc	Nein
Cu/HY	O ₂	HCl	Ja
Cu/HY	O ₂	H ₂ O	Ja
Cu/HY	O ₂	HOAc ^d	Ja

^a2 M wässrige Essigsäure, reines Wasser, oder 5 mM Salzsäure

^bdurch ESR-Messungen beobachtet

^cIonenausgetauscht, nicht thermisch behandelter Zeolith

^d6.8 mmol Benzolzugabe

Cu²⁺ in den ESR-Spektren beobachtet werden kann. Es kann davon ausgegangen werden, dass es zu einem Ionenaustausch der Protonen mit den Kupferionen des Zeolithen kommt [103].

4.10 Vergleich der Benzoloxidation auf Cu/HY, HY und Cu/HZSM-5, HZSM-5 Zeolithen

Auf dem kupferausgetauschten HZSM-5 findet die Benzoloxidation mit molekularem Sauerstoff zu Phenol in der Gasphase statt. Auf dem kupferausgetauschten HY-Zeolith wurde aber bisher noch keine Phenolbildung beobachtet. Die Zeolithe unterscheiden sich im wesentlichen in ihrem Si/Al-Verhältnis, ihrer Porengröße und ihrer Symmetrie. Durch das geringere Si/Al-Verhältnis des HY-Zeolithen besitzt dieser zwar mehr Brønsted-Zentren als der HZSM-5-Zeolith, dafür sind diese auf diesem acider.

Sowohl auf dem Cu/HY als auch auf dem Cu/HZSM-5 und HZSM-5 [8] kann durch Benzoladsorption ein organisches Radikal erzeugt werden. Allerdings kann das ESR-Signal auf dem Cu/HY-Zeolithen aufgrund der fehlenden Hyperfeinaufspaltung keiner bestimmten Verbindung zugeordnet werden. Man kann lediglich sagen, dass es sich hierbei um eine kohlenstoffzentrierte Spezies handelt. Im Gegensatz dazu kann im ESR-Spektrum des Cu/HZSM-5, HZSM-5-Zeolithen [8] eindeutig das Aufspaltungsmuster des Benzol-Radikal-Kations detektiert werden. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist, dass auf dem kupferfreien HY-Zeolithen durch Benzoladsorption kein organisches Radikal gebildet wird. Desweiteren nimmt sowohl auf dem Cu/HZSM-5 [8], als auch auf dem Cu/HY-Zeolithen durch die Benzolzugabe die Anzahl der gebildeten organischen Radikale bei gleichzeitiger Abnahme der Gesamtpinkonzentration zu.

Allerdings steigt bei dem Cu/HZSM-5 mit Sauerstoffzugabe die Benzol-Radikal-Kationen-Konzentration weiter an [8] während auf dem Cu/HY-Zeolithen je nach Sauerstoffkonzentration die Konzentration des organischen Radikals abnimmt. Sowohl auf Cu/HZSM-5 [8] als auch Cu/HY scheint der hinzugegebene Sauerstoff nach vorheriger Benzoladsorption nicht auszureichen um das Kupfer in ausreichenden Mengen zurückzuoxidieren. Auf Cu/HY wurde sogar kein Anzeichen einer Oxidation des Kupfers durch den hinzugegebenen Sauerstoff festgestellt.

Interessant ist jedoch dass sowohl auf Cu/HZSM-5 [8] als auch auf Cu/HY nach dem Extrahieren der im ESR-Spektrometer mit Benzol beladenen Probe Phenol mit Hilfe des GC/MS-Geräts nachgewiesen werden kann. Desweiteren wird auf beiden Zeolithen noch Benzol gefunden, das nicht reagiert hat. Bei Ene [8] wird bei durch Fest-

körperionenaustausch hergestellten Proben zudem noch Chlorbenzol detektiert. Ein wesentlicher Unterschied ist allerdings, dass auf Cu/HY im Gegensatz zu Cu/HZSM-5 [8] auch ohne vorherige Sauerstoffbeladung in der ESR-Durchflussapparatur Phenol gebildet wird.

Die Benzoloxidation zu Phenol mit molekularem Sauerstoff findet auf beiden kupferbeladenen Zeolithen in der Gasphase statt [9]. Zudem kann sogar auf kupferfreiem HY Phenol detektiert werden. In Proben mit Zeolithen, welche durch Festkörperionenaustausch mit Kupferionen beladen werden, entsteht zudem Chlorbenzol. Auf dem Cu/HZSM-5-Zeolithen [9] werden aber viel mehr Produkte und auch größere Ausbeuten erhalten. Zudem werden zum Teil unterschiedliche Produkte gebildet.

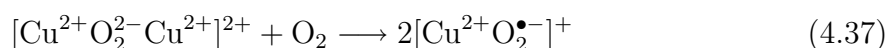
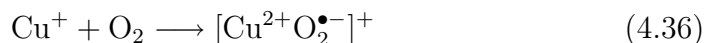
Bei Cu/HZSM-5 (Si/Al=20) zeigt die Verringerung der Sauerstoffkonzentration im Gasfluss einen positiven Effekt, es kann von nahezu allen Produkten die Ausbeute gesteigert werden bei gleichzeitiger Abnahme von CO und CO₂ [9]. Auf HY dagegen nimmt durch die geringere Sauerstoffkonzentration sowohl die Anzahl als auch die Ausbeute der Produkte ab. Ohne Sauerstofffluss werden auf Cu/HZSM-5 nur noch Biphenyl und teilweise Chlorbenzol gemessen [9].

Bei Proben ohne Kupfer werden auf HZSM-5 (Si/Al=20) bei Standardeinstellungen keine sauerstoffhaltigen Produkte gebildet [9]. Bei höherer Sauerstoffkonzentration können neben höheren Ausbeuten auch sauerstoffhaltige Produkte nachgewiesen werden. Wird dagegen ohne Sauerstoff gearbeitet, kann nur noch Biphenylmethan gebildet werden [9].

Auf den kupferfreien HY-Zeolithen wird dagegen mehr Phenol gebildet als auf den kupferhaltigen. Am Anfang ist die Reaktion etwas selektiver, aber schon 35 min. nach Reaktionsbeginn werden auf Cu/HY und HY die gleichen Produkte erhalten. Bei höherer Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas nimmt auf HY wie auch auf HZSM-5 (Si/Al=20) [9] sowohl die Anzahl an Produkten als auch die Ausbeute zu. Unter Ausschluss von Sauerstoff werden auf HY aber keine Produkte erhalten.

Sowohl HY als auch Cu/HZSM-5 können regeneriert werden. Bei gleicher Betriebsdauer der Zeolithe sehen die Y-Zeolithe schwarz aus, während die Cu/HZSM-5-Zeolithe lediglich bräunlich sind [9]. Dies deutet auf vermehrte Koksbildung auf dem Y-Zeolithen hin. Einen Überblick über das Reaktionsverhalten der einzelnen Zeolithe gibt Tabelle 4.6.

Wie in [9] dargestellt werden auf kupferfreien HZSM-5-Zeolithen keine sauerstoffhaltigen Produkte gebildet. Die Kupferkationen sind also für die Sauerstoffaktivierung auf Cu/HZSM-5 verantwortlich. Als mögliche reaktive Spezies wird das Superoxidradikal $O_2^{\bullet-}$ genannt, welches durch Sauerstoff mit Kupfermonomeren oder Kupferdimeren jeweils nach Gleichung (4.36) bzw. (4.37) gebildet werden.



Zudem wurde in [9] gezeigt, dass sowohl Kupferkationen, als auch Brønsted-Zentren für die Phenolbildung wichtig sind (bifunktionaler Katalysator). Es konnte gezeigt werden, dass mit der Wahl der Sauerstoffkonzentration im Gasfluss die Benzoloxidation, je nach Zeolith, gezielt gesteuert werden kann. Da auf HZSM-5 höhermolekulare Kohlenwasserstoffverbindungen gefunden werden wird davon ausgegangen, dass die Brønsted-Zentren das Benzol cracken und die dabei gebildeten Fragmente miteinander reagieren.

Der HY-Zeolith hat im Vergleich zu Cu/HY und Cu/HY_{FK} besser abgeschnitten aber immer noch schlechter als Cu/HZSM-5. Die Reaktion läuft bei Standardeinstellungen am Besten. Bei Verringerung der Sauerstoffkonzentration im Gasfluss werden zwar weniger Nebenprodukte gebildet, dafür aber auch weniger Phenol. Bei höherer Sauerstoffkonzentration wird wiederum zwar mehr Phenol gebildet, aber weniger selektiv. Es wird zudem auch mehr Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid detektiert, was für eine unerwünschte Totaloxidation spricht.

Da auch auf dem kupferfreien HY-Zeolith Phenol detektiert wird scheint hier die Aktivierung anders als auf dem HZSM-5 zu verlaufen, bei dem die Kupferkationen essentiell für die Phenolbildung sind. Zudem unterscheiden sich die Produkte von HY und Cu/HY 5 min. nach Beginn der Reaktion was ebenfalls auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen hindeutet. Die höhere Koksbildung auf HY und Cu/HY, wie die schwarze Farbe des Zeolithen nach der Reaktion nahelegt, im Vergleich zu Cu/HZSM-5 und HZSM-5 ist aufgrund der größeren Poren des Y-Zeoliths verständlich. Die Kupferkationen scheinen die Koksbildung und damit die Deaktivierung des Zeolithen zu begünstigen.

Tabelle 4.6: Überblick der Beobachtungen der Experimente mit Cu/HZSM-5, HZSM-5, Cu/HY und HY.

Versuchsparameter		Cu/HZSM-5	HZSM-5 ^a	Cu/HY	HY	
ESR ^b	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆ ^{+•}	C ₆ H ₆ ^{+•}	Radikal ^c	kein Radikal	
	C ₆ H ₆ +O ₂	Radikal ↑	–	Radikal ↓	–	
ESR + GC/MS ^d	C ₆ H ₆	–	–	Phenol Benzol	–	
	C ₆ H ₆ + O ₂	Phenol Benzol Chlorbenzol ^e	–	Phenol Benzol	–	
GC/MS ^f	Standardfluss Anzahl Produkte	> 10 ^g	4 ^h	< 10	< 10	
	O ₂ ↑	Produkte	–	↑	↑	↑
		Ausbeute	–	↑	↑	↑
	O ₂ ↓	Produkte	↑ ⁱ	–	–	↓
		Ausbeute	↑ ^j	–	–	↓
	kein O ₂	Produkte	Biphenyl (Chlorbenzol ^k)	Biphenyl- methan	–	keine
		Ausbeute	↓	↓	–	keine
Farbe Zeolith ^l	braun	braun	schwarz	schwarz		
Regenerierbarkeit	ja	–	–	ja		

^aHZSM-5 (Si/Al=20)

^b in Durchflussapparatur durchgeführt, siehe Abbildung 3.1

^cKohlenstoffzentriertes Radikal

^dExtraktion der Produkte aus ESR-Durchflussmessung mit Wasser/Acetonitril bei Cu/HZSM-5, mit Wasser bei Cu/HY

^eCu/HZSM-5_{FK}

^fReaktion in der Gasphase, siehe Abbildung 3.2

^gCu/HZSM-5 (Si/Al=20), 9 Produkte auf Cu/HZSM-5 (Si/Al=50)

^hkeine sauerstoffhaltigen Produkte

ⁱCu/HZSM-5 (Si/Al=50)

^jCu/HZSM-5 (Si/Al=50)

^kCu/HZSM-5_{FK}

^lFarbe des Zeoliths nach der Reaktion: Hinweis auf Koksbildung

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Einfluss von Wasser auf die Benzoloxidation zu Phenol mit Sauerstoff auf Cu/HY auf molekularer Ebene untersucht. Besonderes Augenmerk wird dabei auf das Verhalten der Benzol- und Sauerstoffadsorptionskomplexe bei Zugabe von Wasser gelegt. Als Spektroskopiemethoden werden hierfür IR und ESR eingesetzt. Abgerundet werden die Studien durch Produktanalysen der Reaktion in der Gasphase auf Cu/HY und HY. Die gewonnenen Erkenntnisse werden mit den Ergebnissen auf dem Cu/HZSM-5 und HZSM-5 verglichen. Zusätzlich werden Radikalabfangexperimente in wässriger Phase durchgeführt um eventuell vorhandene Hydroxylradikale detektieren zu können.

Zuerst werden die Banden der OH-Valenzschwingungen des Zeolithen charakterisiert. Der OH-Schwingungsbereich kann durch sechs Banden angepasst werden. Diese Banden können terminalen SiOH-, inneren SiOH-, AlOH-Gruppen sowie SiOHAl-Gruppen die in den Superkäfig oder in den Sodalithkäfig weisen sowie Extra-Gerüstaluminium welches mit SiOHAl-Gruppen wechselwirkt zugeordnet werden [62, 63, 64, 65]. Im ESR-Spektrum können zwei Signale, die den Kationenplätze SI' und SII entsprechen, unterschieden werden.

Durch die Wasseradsorption erscheinen die sogenannten A und B Banden bei ~ 2900 und 2472 cm^{-1} sowie eine Deformationsschwingung des Zeolithen bei 1342 cm^{-1} [60, 63, 73, 74, 75]. Die Deformationsschwingung des Wassers kommt bei 1630 cm^{-1} . Daneben tauchen negativ im OH-Valenzschwingungsbereich die Banden der freien OH-Gruppen auf. Neue Banden bei 918 und 979 cm^{-1} weisen auf Veränderungen im Zeolithgerüst in der Umgebung der Cu(I)- als auch Cu(II)-Ionen hin.

Bei Raumtemperatur findet keine Sauerstoffadsorption auf den OH-Gruppen des Cu/HY-Zeoliths statt. Bei 80 K adsorbiert dieser dann aber auf den Brønsted-Zentren, Wasserzugabe hat in dem hier eingesetzten Rahmen keinen Einfluss auf die vorherige Sauerstoffadsorption. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Archipov kann

unter den Messbedingungen keine Oxidation des Kupfers durch Sauerstoff festgestellt werden. Dies kann möglicherweise durch die Bildung des Superoxidanions erklärt werden [8, 71, 76].

Benzol adsorbiert auf den Kupfer- und den Brønsted-Zentren, wobei die Kupfer-Zentren bevorzugt werden. Dabei taucht die jeweilige Benzolbande rotverschoben im Falle der ν_{13}^{CC} - C-C-Valenzschwingung und blauverschoben bei $\nu_7^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$ und $\nu_{11}^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$ - C-H-Deformationschwingungen aus der Molekülebene des Benzols heraus auf. Die Blauverschiebung weist auf eine ungünstige Lage des Benzols im Zeolithen hin, was auf eine Wechselwirkung des Benzols mit den Kupferkationen über die delokalisierten π -Orbitale des Benzols hindeutet. Mit Hilfe des ESR-Spektrometers kann auf dem kupferbeladenen HY-Zeolithen ein organisches Radikal mit $g = 2,0026$ und einer Halbwertsbreite $L_{1/2} = 5,9$ G detektiert werden. Das isotrope Signal besitzt keine Hyperfeinaufspaltung. Aufgrund des g -Faktors kann hierbei lediglich auf ein kohlenstoffzentriertes Radikal geschlossen werden. Dieses organische Radikal nimmt während der Benzoladsorption zu während gleichzeitig Kupfer(II)-Kationen reduziert werden. Es werden weniger organische Radikale gebildet, als Cu(II) reduziert wird. Zunächst wächst die Radikalmenge exponentiell, dann linear an. Bei dem Radikal könnte es sich wie auf dem Cu/HZSM-5 um das Benzol-Radikal-Kation handeln. Im Gegensatz zu den ZSM-5-Zeolithen [8, 92] findet auf den HY-Zeolithen ohne Kupfer keine Radikalbildung statt.

Die zusätzliche Sauerstoffadsorption nach der Benzoladsorption verursacht je nach Sauerstoffkonzentration eine Linienverbreiterung, aber auch eine Abnahme der organischen Radikale. Die Cu(II)-Menge bleibt während der Sauerstoffzugabe konstant. Falls Benzol-Radikal-Kationen vorhanden sind können diese reversibel mit dem Sauerstoff zu Peroxylradikalen reagieren [93, 94, 95]. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt hängt auch die Menge der noch detektierbaren Benzol-Radikal-Kationen von der Sauerstoffkonzentration im Gasfluss ab. Bei abwechselnder Koadsorption von Benzol und Sauerstoff sieht man, dass die jeweilige Benzoladsorption ein dauerhafter Effekt ist und das Benzol nicht mehr vom Zeolith unter diesen Bedingungen desorbiert. Die Sauerstoffzugabe stellt dagegen einen temporären Effekt dar.

FTIR-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zugabe von Wasser Einfluss auf Cu/HY adsorbiertes Benzol hat. Zunächst wandert Benzol von den Brønsted-Zentren zu den Kupfer-Zentren. Bei weiterer Wasserzugabe wird Benzol vom Zeolithen desorbiert. Ein Indiz hierfür ist das Auftauchen der Bande der $\nu_4^{H\perp}$ -Schwingung inklusive Rotationsseitenbanden. Durch die Wasserzugabe bei 348 K nimmt das ESR-Signal des organischen

Radikals zunächst zu und dann über die Dauer des Experiments leicht ab, bei gleichzeitiger Zunahme der Gesamtpinkonzentration. Die Zunahme der organischen Radikale wird hier verursacht durch die Verdrängung des Benzols von den Brønsted-Zentren auf Kupferkationen durch das zugegebene Wasser und der Tatsache, dass das Benzol-Radikal an den Kupferzentren gebildet wird. Da aber die Gesamtpinkonzentration nun ebenfalls zunimmt, wird von einem weiteren Effekt ausgegangen, der für die Bildung von ESR-aktiven Kupferspezies verantwortlich ist. Die Spaltung von ESR-inaktiven Kupferdimeren zu ESR-aktiven Kupfermonomeren wird als Möglichkeit aufgeführt [71, 77]. Die anschließende Abnahme der organischen Radikale wird einer möglichen Reaktion der vermutlich gebildeten Benzol-Radikal-Kationen zugeschrieben. Die obigen Beobachtungen sind bei 348 K ausgeprägter erkennbar als bei Raumtemperatur. Das organische Radikal verschwindet jeweils durch die Wasserzugabe, taucht aber jeweils beim Spülen mit Helium wieder auf. Es wird hier davon ausgegangen, dass die vermutlich gebildeten Benzol-Radikal-Kationen mit dem Wasser zu Phenol und möglicherweise zu Biphenyl oder Hydroxycyclohexadien über das Hydroxycyclohexadienylradikal reagieren können [12, 97]. Die erneute Zunahme des organischen Radikals während des reinen Heliumflusses kann möglicherweise durch Bildung von Biphenylradikalen verursacht werden. Aufgrund der fehlenden Hyperfeinaufspaltung kann dies nicht ausgeschlossen werden. Der Anstieg der Kupfer(II)-Spezies während der Wasserzugabe ist hier ebenfalls stärker bei 348 K ausgeprägt als bei Raumtemperatur.

Bei der Extraktion der Produkte aus dem mit Benzol beladenen Cu/HY-Zeolithen mit Wasser wird jedoch lediglich unverbrauchtes Benzol und Phenol gefunden. Die Bildung von Phenol findet also bereits bei 348 K statt. Da sich das Reaktionsgemisch bei der Wasserzugabe zu der Cu/HY Probe grün färbt wird die Bildung des Phenols über das Hydroxycyclohexadienylradikal favorisiert, da hierfür kein Sauerstoff benötigt wird [12, 97]. Da aber die Extraktion in Gegenwart von Luftsauerstoff durchgeführt wird, kann ein Einfluss von diesem nicht ausgeschlossen werden.

Es kann hier erstmals die Direktoxidation von Benzol mit molekularem Sauerstoff auf dem Cu/HY-Zeolithen beobachtet werden. Darüberhinaus kann hier erstmals sogar die Phenolbildung auf kupferfreiem HY-Zeolithen in der Gasphase beobachtet werden. Zu Beginn der Reaktion wird mehr Phenol gebildet und die Reaktion verläuft anfangs selektiver. Mit Voranschreiten der Reaktionsdauer bleibt die Anzahl der Produkte zwar konstant, aber die jeweiligen Ausbeuten sinken. Neben Phenol wird u.a. auch Biphenyl detektiert was für die Anwesenheit von Benzol-Radikal-Kationen spricht. Die Reaktion

ist zwar selektiver als auf dem Cu/HZSM-5 [9], die Ausbeuten aber wesentlich geringer. Die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Gasfluss kann zwar die Phenolausbeute auf Cu/HY, HY erhöhen, aber auf Kosten der Selektivität. Bei der Verringerung der Sauerstoffkonzentration über HY steigt zwar die Selektivität, aber die Phenolausbeute nimmt ab. Zudem kann gezeigt werden, dass HY regenerative Eigenschaften aufweist.

Mit Hilfe des Radikalfängers DMPO können Hydroxylradikale in flüssiger Phase nachgewiesen werden. Es kann zudem gezeigt werden, dass nur die Cu(I)-Ionen unter Sauerstoffatmosphäre fähig sind die Hydroxylradikale zu generieren. Die Hydroxylradikale werden sowohl in wässriger Phase ohne Zugabe von Säuren als auch unter Zugabe von verdünnter Essigsäure oder verdünnter Salzsäure gebildet.

6 Summary

In this thesis the influence of water on the oxidation of benzene to phenol in the presence of oxygen over Cu/HY is investigated on a molecular scale. Particular attention is paid to the effect of the addition of water on the benzene and oxygen complexes. IR and EPR spectroscopy are used as observation methods. To round the studies off product analysis of the gas-phase reaction over Cu/HY and HY are performed. The insights gained are compared with the results on Cu/HZSM-5 and HZSM-5. Additionally, spin trapping experiments are conducted in aqueous-phase in order to detect hydroxyl radicals which are probably formed.

First the bands of the OH stretching vibrations of the zeolite are characterized. The OH vibration region is fitted with six bands. The bands can be assigned to terminal SiOH-, internal SiOH-, AlOH-groups as well as SiOHAl-groups which point into the super cage or into the sodalite cage as well as extra framework aluminium which interacts with framework SiOHAl groups [62, 63, 64, 65]. In the EPR spectrum two signals can be assigned to the cation sites SI' and SII.

Through the adsorption of water the so-called A and B bands at ~ 2900 and 2472 cm^{-1} as well as the deformation vibration of the zeolite at 1342 cm^{-1} appear [60, 63, 73, 74, 75]. The deformation vibration of water shows up at 1630 cm^{-1} . Besides this, negative bands of the OH groups appear in the region of the OH stretching vibration. New bands at 918 and 979 cm^{-1} indicate changes in the zeolite framework in the surroundings of Cu(I)- and Cu(II)-ions.

At room temperature, no observable oxygen adsorption on Cu/HY occurs. At 80 K, however, oxygen adsorbs on the Brønsted sites. Subsequent addition of water has no influence on the previously adsorbed oxygen in the investigated range. In contrast to the investigations of Archipov no oxidation of copper by oxygen can be found under the conditions of the measurements. This can probably be explained by the formation of the superoxide anion [8, 71, 76].

Benzene adsorbs at both the copper and the Brønsted sites, while the copper sites are preferred. Thereby the benzene bands appear red shifted in the case of the ν_{13}^{CC} - C-C-stretching vibration and blue shifted for $\nu_7^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$ and $\nu_{11}^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$ - C-H-deformation vibration out of plane of the benzene molecule, respectively. The blue shift indicates an unfavourable location with respect to the $\nu_7^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$ and $\nu_{11}^{H\perp} + \nu_{19}^{H\perp}$ vibration of benzene on the zeolite, which implies an interaction of benzene with the copper cations over the delocalized π -orbitals of the benzene. By means of EPR-spectroscopy an organic radical with $g = 2,0026$ and a peak width at half-height of $L_{1/2} = 5,9$ G can be detected on the copper loaded HY zeolite. The isotropic signal does not show any hyperfine splitting. Due to the g -factor only a carbon-centered radical can be inferred. This organic radical signal is increasing during the benzene adsorption while simultaneously the number of copper(II) cations was reduced. The amount of organic radicals being formed is less than the amount of Cu(II) ions being reduced. In the beginning, the amount of radicals increases exponentially, then linearly. The radical can involve benzene radical cations as on the Cu/HZSM-5. In contrast to the ZSM-5 zeolites [8, 92] no radical formation on HY zeolites is being detected.

The subsequent adsorption of oxygen after initial benzene adsorption causes a line broadening as well as a decrease of the organic radical signal dependent on the oxygen concentration. The amount of Cu(II) remains constant during the addition of oxygen. If benzene radical cations are available, they can react reversibly with the oxygen to peroxy radicals [93, 94, 95]. As this involves an equilibrium reaction, the amount of detectable benzene radical cations depends on the gas flow. At alternating co-adsorption of benzene and oxygen, the respective benzene adsorption shows a permanent effect and the benzene does not desorb from the zeolite under the investigated conditions. The addition of oxygen on the other hand shows a temporary effect.

FTIR investigations show, that the water added has an influence on pre-adsorbed benzene on Cu/HY. First benzene migrates from the Brønsted sites to the copper sites. Then, by adding more water to the system, benzene is desorbed from the zeolite. This interpretation is backed up by the appearance of the band of the $\nu_4^{H\perp}$ vibration with its rotational sidebands. During the addition of water at 348 K the EPR signal of the organic radical increases at first and then decreases over the duration of the experiment by simultaneous increase of the total number of spins. The increase of organic radicals is caused by the displacement of the benzene from the Brønsted sites to the copper cations by the added water and the fact that the benzene radical cations are formed at the

copper sites. However, since the total number of spins increases as well, another effect has to be considered which is responsible for the formation of the EPR active copper species. The cleavage of EPR inactive copper dimers to EPR active copper monomers is mentioned [71, 77]. The subsequent decrease of the organic radicals is ascribed to a possible reaction of the organic radicals with the probably formed benzene radical cations. The observations above were more pronounced at 348 K than at room temperature. The organic radical signal diminishes through the addition of water, but reappears when purging with helium. It is based on the assumption that the probably formed benzene radical cations react with the water to phenol and maybe to biphenyl or hydroxycyclohexadiene over hydroxycyclohexadienyl radicals [12, 97]. The repeated formation of organic radicals could probably be caused through the formation of biphenyl radicals. Due to the missing hyperfine splitting this cannot be excluded. The increase of the copper(II) species during the addition of water is here also more pronounced than at room temperature.

At the extraction of the products of the benzene loaded Cu/HY zeolite with water only unconsumed benzene and phenol is found. The formation of benzene therefore takes already place at 348 K. Because the reaction mixture turns green after the addition of water the phenol formation through hydroxycyclohexadienyl radicals is favoured, because for this no oxygen is needed [12, 97]. As the extraction is performed in the presence of water an influence of this cannot be ruled out.

Here, the direct oxidation of benzene to phenol with molecular oxygen can be observed for the first time. Furthermore, for the first time even the phenol formation in the gas phase on copper-free HY zeolite can be observed. First more phenol is formed and the reaction proceeds more selectively. With reaction duration the number of products remains constant but the yields decrease continuously. Besides phenol biphenyl is formed among other things. This demonstrates the presence of benzene radical cations. Although the reaction is more selective than on Cu/HZSM-5 the obtained yields are considerably lower [9]. The increasing of the oxygen concentration in the gas flow could indeed increase the yield of phenol on Cu/HY, HY but at the expense of the selectivity. With the decrease of the oxygen concentration on HY the selectivity increases, indeed, however the phenol yield decreases. Furthermore, HY shows regenerative properties.

With the help of the spin trap DMPO, hydroxyl radicals could be detected in the liquid phase. Furthermore it can be shown that only Cu(I) ions under oxygen atmosphere are

able to form hydroxyl radicals. The hydroxyl radicals are formed in aqueous phase both without the addition of any acid as well as under the addition of dilute acetic acid or dilute hydrochlorid acid.

Abkürzungsverzeichnis

a	Hyperfeinaufspaltung
α	energiereicher Spinzustand ($m_s = +1/2$)
β	energiereicher Spinzustand ($m_s = -1/2$)
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Spin-Bahn-Kopplungskonstante
μ_K	Kernmagneton
μ_B	Bohrsche Magneton
μ_K	Kern-Magneton
μ	reduzierte Masse
μ_e	magnetisches Moment
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ψ	Wellenfunktion
θ	Bedeckungsgrad
v	Schwingungsquantenzahl
x_e	Anharmonizitätskonstante
\vec{B}	Bahndrehimpuls
\vec{S}	Spindrehimpuls

\hat{p}	Impulsoperator
\hat{H}	Hamiltonoperator
$\hat{V}(x)$	Potentialoperator
\hat{x}	Ortsoperator
A	Absorption
B	Magnetfeld
B	Rotationskonstante
b	Schichtdicke
ν^{CC}	C-C-Valenzschwingung
ν^{CH}	C-H-Valenzschwingung
$\nu^{C\parallel}$	C-C-C-Deformationschwingung in der Molekülebene des Benzols
$\nu^{C\perp}$	C-C-C-Deformationschwingung aus der Molekülebene des Benzols heraus
$\nu^{H\parallel}$	C-H-Deformationschwingung in der Molekülebene des Benzols
$\nu^{H\perp}$	C-H-Deformationschwingung aus der Molekülebene des Benzols heraus
c	Lichtgeschwindigkeit
D	Zentrifugaldehnungskonstante
D_e	Dissoziationsenergie
DMPO	5,5-dimethyl-1-pyrrolin <i>N</i> -oxids
DTGS-Detektor	Deutero-triglycinsulfat-Detektor
E	Energie
ESR	Elektronenspinresonanz
FCC	engl. Fluid Catalytic Cracking
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

g	g-Faktor
g_e	g-Faktor freier Elektronen
GC/MS	Gaschromatograph (GS) gekoppelt mit einem Massenspektrometer (MS)
Gew.%	Gewichtsprozent
g_K	Kern-g-Faktor
h	Plancksches Wirkungsquantum
HFS	engl. hyperfine splittings, Hyperfeinaufspaltung
\hbar	$h/2\pi$
I	Intensität
I	Kernspin
I	Trägheitsmoment
J	Rotationsquantenzahl
k	Federkonstante
K_{GG}	Gleichgewichtskonstante
$L_{1/2}$	Halbwertsbreite
m	Masse
M	Metallion
m_s	magnetische Quantenzahl des Spins
N	Teilchenzahl
Δx_{PP}	Peak to Peak Abstand
R	Radikal
RT	Raumtemperatur
S	Elektronenspin

SBU engl. Secondary Building Units (Sekundär-Baueinheiten)

T Transmission

T Zentralatom im Tetraeder

Z Zeolith

Cu/HY durch Flüssigionenaustausch mit Kupfer beladener HY-Zeolith

Cu/HY_{FK} durch Festkörperionenaustausch mit Kupfer beladener HY-Zeolith

Cu/HZSM-5 durch Flüssigionenaustausch mit Kupfer beladener HY-Zeolith

Cu/HZSM-5_{FK} durch Festkörperionenaustausch mit Kupfer beladener HY-Zeolith

HY H-Form des Y-Zeoliths

HZSM H-Form des ZSM-5-Zeoliths

Literaturverzeichnis

- [1] M. Weber, M. Weber, and M. Kleine-Boymann. *Phenol. Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [2] A. Kubacka, Z. Wang, B. Sulikowski, and V. C. Corberán, *J. Catal.*, 250:184–189, 2007.
- [3] T. Kitamura, H. Kanzaki, R. Hamada, S. Nishiyama, and S. Tsuruya, *Can. J. Chem.*, 82:1597–1605, 2004.
- [4] T. Archipov. *Charakterisierung der Adsorptionskomplexe von Benzol und Sauerstoff auf Cu/HY-Zeolithen und deren Bedeutung für die katalytische Umsetzung von Benzol zu Phenol*. Dissertation, Universität Stuttgart, März 2010.
- [5] S. Santra. *A Computational Study on the Aerobic Oxidation of Benzene to Phenol in Cu-Exchanged Y Zeolite*. Dissertation, Universität Stuttgart, Februar 2009.
- [6] N. B. Castagnola, A. J. Kropf, and C. L. Marshall, *Appl. Catal., A*, 290:110–122, 2005.
- [7] Y. Shibata, R. Hamada, T. Ueda, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, and S. Tsuruya, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:8765–8772, 2005.
- [8] A. B. Ene. *Spectroscopic study of the adsorption complexes of benzene and oxygen on Cu/HZSM5 zeolites*. Dissertation, Universität Stuttgart, November 2010.
- [9] A. Tabler. *Mechanistische Untersuchung der Bildung von Phenol bei der aeroben Oxidation von Benzol auf CuZSM5-Zeolithen*. Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart, Oktober 2012.
- [10] H. Kropf, *Chem. Ing. Tech.*, 7, 1964.
- [11] R. J. Schmidt, *Appl. Catal., A*, 280(1):89–103, 2005.
- [12] C. Walling and R. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 97(2):363–367, 1975.
- [13] S. Udenfriend, C.T. Clark, J. Axelfrod, and B.B. Brodie, *J. Biol. Chem.*, 208(2):731–739, 1954.

- [14] G. A. Hamilton, L. Woo, and R. J. Workman, *J. Am. Chem. Soc.*, 86(16):3390–3391, 1964.
- [15] R. Hamada, Y. Shibata, S. Nishiyama, and S. Tsuruya, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:956–965, 2003.
- [16] J. Wang, J. Park, H. Jeong, K. Choi, X. Wei, S. Hong, and C. W. Lee, *Energy Fuels*, 18:470–476, 2004.
- [17] M. Ishida, Y. Masumoto, R. Hamada, S. Nishiyama, S. Tsuruya, and M. Masai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 847–853, 1999.
- [18] Y. Ichihashi, T. Taniguchi, H. Amano, T. Atsumi, S. Nishiyama, and S. Tsuruya, *Top. Catal.*, 47:98–100, 2008.
- [19] T. Archipov, S. Santra, A. B. Ene, H. Stoll, G. Rauhut, and E. Roduner, *J. Phys. Chem. C*, 113:4107–4116, 2009.
- [20] S. Santra, T. Archipov, A. B. Ene, H. Komnik, H. Stoll, E. Roduner, and G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:8855–8866, 2009.
- [21] S. Santra, H. Stoll, and G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:6345–6351, 2010.
- [22] S. Ito, T. Yamasaki, H. Okada, S. Okino, and K. Sasaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 285–293, 1988.
- [23] A. Kunai, T. Wani, Y. Uehara, F. Iwasaki, Y. Kuroda, S. Ito, and K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62:2613–2617, 1989.
- [24] H. Yamanaka, R. Hamada, H. Nibuta, S. Nishiyama, and S. Tsuruya, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 178(1-2):89–95, 2002.
- [25] A. B. Ene, T. Archipov, and E. Roduner, *J. Phys. Chem. C*, 114:14571–14578, 2010.
- [26] A. B. Ene, T. Archipov, and E. Roduner, *J. Phys. Chem. C*, 115:3688–3694, 2011.
- [27] A. Kromer and E. Roduner, *ChemPlusChem*, 78:203–207, 2013.
- [28] A. Tabler, A. Häusser, and E. Roduner. Aerobic one-step oxidation of benzene to phenol on copper exchanged HZSM5 zeolites: a mechanistic study. Submitted for publication.
- [29] A. B. Ene, M. Bauer, T. Archipov, and E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:6520–6531, 2010.

- [30] E. Roduner, W. Kaim, B. Sarkar, V. B. Urlacher, J. Pleiss, R. Glaeser, W.-D. Einicke, G. A. Sprenger, U. Beifuss, E. Klemm, C. Liebner, H. Hieronymus, S.-F. Hsu, B. Plietker, and S. Laschat, *ChemCatChem*, 5(1):82–112, 2013.
- [31] Y. Ichihashi, Y. Kamizaki, N. Terai, K. Taniya, S. Tsuruya, and S. Nishiyama, *Catal. Lett.*, 134:324–329, 2010.
- [32] M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami, and S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, 87(6):903–905, 1983.
- [33] A. Ribera, I. W. C. E. Arends, S. de Vries, J. Pérez-Ramírez, and R. A. Sheldon, *J. Catal.*, 195(2):287–297, 2000.
- [34] P. P. Notté, *Top. Catal.*, 13(4):387–394, 2000.
- [35] H. Xin, A. Koekkoek, Q. Yang, R. van Santen, C. Li, and E. J. M. Hensen, *Chem. Commun.*, 7590–7592, 2009.
- [36] B. S. Rana, B. Singh, R. Kumar, D. Verma, M. K. Bhunia, A. Bhaumik, and A. K. Sinha, *J. Mater. Chem.*, 20:8575–8581, 2010.
- [37] H. Ehrich, H. Berndt, M. M. Pohl, K. Jahnisch, and M. Baerns, *Appl. Catal., A*, 230(1-2):271–280, 2002.
- [38] S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, and F. Mizukami, *Science*, 295(5552):105–107, 2002.
- [39] R. Molinari and T. Poerio, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 5:191–206, 2010.
- [40] W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, 39:92–96, 1954.
- [41] H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, and J. C. Jansen. *Introduction to zeolite science and practise*. Elsevier, 2. Auflage, 2001.
- [42] C. Baerlocher, W. M. Meier, and D. H. Olson. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, 2001.
- [43] H. van Bekkum, E. M. Flanigen, and J. C. Jansen. *Introduction to zeolite science and practise*, volume 58. Elsevier, 2. Auflage, 1991.
- [44] D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves*. Robert E. Krieger Publishing Company, 1. Auflage, 1984.
- [45] L. Puppe, *Chem. unserer Zeit*, (4), 1986.
- [46] J. Weitkamp and L. Puppe. *Catalysis and Zeolites - Fundamentals and Application*. Springer, 1. Auflage, 1999.

- [47] A. Hauer and F. Fischer, *Chem. Ing. Tech.*, 83(1-2):61–66, 2011.
- [48] J. Weidlein, U. Müller, and K. Dehnicke. *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*. Thieme, Stuttgart, 2. Auflage, 1988.
- [49] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 3 Auflage, 2004.
- [50] H. Günzler and H. Gremlich, *Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim*, 2002.
- [51] J. A. Weil and J. R. Bolton. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2. Auflage, 2007.
- [52] N. M. Atherton. *Principles of Electron Spin Resonance*. Ellis Horwood PTR Prentice Hall, Physical Chemistry Series, 1993.
- [53] M. Brustolon and E. Giamello. *Electron Paramagnetic Resonance - A Practitioner's Toolkit*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [54] Eaton and Gareth. *Quantitative EPR*. Springer, 2010.
- [55] A. Brückner, M. Che, K. Dyrek, D. Goldfarb, P. J. Grobet, R. A. Schoonheydt, and B. M. Weckhuysen. *Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces*. 2000.
- [56] F. Gerson and W. Huber. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [57] G. M. Rosen, B. E. Britigan, H. J. Halpern, and S. Pou. *Free Radicals - Biology and Detection by Spin Trapping*. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [58] A. Häußer. Mechanismus der Oxidation von Benzol zu Phenol auf Cu/HY in Gegenwart von Wasser. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Januar 2009.
- [59] H. Haken and H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, 2. Auflage, 1995.
- [60] A. Zecchina, G. Spoto, and S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(8):1627–1642, 2005.
- [61] H. G. Karge et al. *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [62] E. N. Gribov, D. Cocina, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricciardi, and A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1186–1196, 2006.
- [63] K. Chakarova and K. Hadjiivanov, *Microporous Mesoporous Mater.*, 143:180–188, 2011.

- [64] L. Maríey, J. Lamotte, T. Chevreau, and J. C. Lavalley, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 59(2):241–246, 1996.
- [65] J. Datka, B. Gil, and P. Baran, *J. Mol. Struct.*, 645:45–49, 2003.
- [66] M. Hunger and J. Weitkamp, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40:2954–2971, 2001.
- [67] A. Delabie, K. Pierloot, M. H. Groothaert, R. A. Schoonheydt, and L. G. Vanquickenborne, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 515–530, 2002.
- [68] R. G. Herman and D. R. Flentge, *J. Phys. Chem.*, 82(6):720–729, 1978.
- [69] H. Chen, M. Matsuoka, J. Zhang, and M. Anpo, *J. Catal.*, 228:75–79, 2004.
- [70] S. Liu, T. Lin, T. Yang, T. Chen, E. Hong, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, 99:8277–8282, 1995.
- [71] S. C. Larsen, A. Aylor, A. T. Bell, and J. A. Reimer, *J. Phys. Chem.*, 98:11533–11540, 1994.
- [72] F. Amano, T. Tanaka, and T. Funabiki, *J. Mol. Cat. A*, 221:89–95, 2004.
- [73] F. Wakabayashi, J. N. Kondo, K. Domen, and C. Hirose, *J. Phys. Chem.*, 100:1442–1444, 1996.
- [74] A. G. Pelmenchikov, J. H. M. C. van Wolput, J. Jänchen, and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, 99:3612–3617, 1995.
- [75] A. G. Pelmenchikov and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, 97:10678–10680, 1993.
- [76] J. Sárkány, *J. Mol. Struct.*, 410:95–98, JUN 16 1997. XXIIIrd European Congress on Molecular Spectroscopy, BALATONFURED, HUNGARY, AUG 25-30, 1996.
- [77] G. T. Palomino, P. Fiscaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, and C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B*, 104(17):4064–4073, 2000.
- [78] G. D. Lei, B. J. Adelman, J. Sárkány, and W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal., B*, 5:245–256, 1995.
- [79] A. C. Rosenzweig and M. H. Sazinsky, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 16(6):729–735, 2006.
- [80] T. Archipov. FTIR-Untersuchungen von Adsorptionskomplexen von Benzol und Sauerstoff auf CuHY. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, September 2005.
- [81] T. Kittel. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Adsorption von Benzol und Sauerstoff auf CuHY und CuNaY: Vergleich der Ramanmikroskopie mit FTIR in diffuser Reflexion. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, November 2008.

- [82] J. E. Bertie and C. D. Keefe, *J. Mol. Struct.*, 695-696:39–57, 2004.
- [83] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. van Nostrand Company, Inc., 1951.
- [84] B. L. Su and V. Norberg, *Colloids Surf., A*, 187:297–309, 2001. 2nd International TRI/Princeton Workshop on Characterization of Porous Materials, Princeton, New Jersey, 2000.
- [85] B. L. Su, V. Norberg, and J. A. Martens, *Langmuir*, 17(4):1267–1276, 2001.
- [86] B. Su, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(7):1449–1457, 1997.
- [87] B. L. Su and V. Norberg, *Langmuir*, 14:7410–7419, 1998.
- [88] J. J. Freeman and M. L. Unland, *J. Catal.*, 54:183–196, 1978.
- [89] L. Becker and H. Förster, *Appl. Catal., A*, 153:31–41, 1997.
- [90] A. Kromer. *C.W.-X-Band- und Puls-Q-Band-ESR-Untersuchungen an Übergangsmetallzentren in Zeolithen und an paramagnetischen Alkalimetall-Fulleriden*. Dissertation, Universität Stuttgart, April 2013.
- [91] R. Brun and F. Rademakers, *ROOT - An Object Oriented Data Analysis Framework, Proceedings AIHENP'96 Workshop, Lausanne, Sep. 1996, Nucl. Inst. & Meth, cf. <http://root.cern.ch/>*, *Phys. Res. A*, 389:81–86, 1997.
- [92] H. García and H. D. Roth, *Chem. Rev.*, 102:3947–4007, 2002.
- [93] M. J. Fadden, C. Barckholtz, and C. M. Hadad, *J. Phys. Chem. A*, 104(13):3004–3011, 2000.
- [94] J. W. Taylor, G. Ehlker, H. H. Carstensen, L. Ruslen, R. W. Field, and W. H. Green, *J. Phys. Chem. A*, 108(35):7193–7203, 2004.
- [95] T. Berndt and O. Boge, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(22):4946–4956, 2001.
- [96] G. Job. *Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2011.
- [97] A. Kunai, S. Hata, S. Ito, and K. Sasaki, *J. Org. Chem.*, 51(18):3471–3474, 1986.
- [98] G. Hübner and E. Roduner, *Magn. Reson. Chem.*, 37:23, 1999.
- [99] S. Bhatia, J. Beltramini, and D. D. Do, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 31(4):431–480, 1989.
- [100] T. Shoji, L. Li, Y. Abe, M. Ogata, Y. Ishimoto, R. Gonda, T. Mashino, M. Mo-chizuki, M. Uemoto, and N. Miyata, *Anal. Sci.*, 23:219–221, 2007.

-
- [101] P. R. Marriott, M. J. Perkins, and D. Griller, *Can. J. Chem.*, 58:803–807, 1980.
- [102] A. J. Carmichael, K. Makino, and P. Riesz, *Radiat. Res.*, 100:222–234, 1984.
- [103] A. Häusser, M. Trautmann, and E. Roduner, *Chem. Commun.*, 47:6954–6956, 2011.
- [104] S. Bhattacharjee, M. N. Khan, H. Chandra, and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2:2631–2634, 1996.
- [105] P. M. Hanna, W. Chamulitrat, and R. P. Mason, *Arch. Biochem. Biophys.*, 296(2):640–644, 1 August 1992.
- [106] K. Makino, T. Hgiwara, A. Hagi, M. Nishi, and A. Murakami, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 172(3):1073–1080, 1990.