

UV-Resonanz-Raman-spektroskopische Identifizierung von Titanatomen im Gerüst des Zeoliths TS-1**

Can Li,* Guang Xiong, Qin Xin, Jian-ke Liu, Pin-liang Ying, Zhao-chi Feng, Jian Li, Wu-bin Yang, Yong-zhong Wang, Gui-ru Wang, Xi-yao Liu, Min Lin, Xie-qing Wang und En-ze Min

Übergangsmetall-substituierten Zeolithen wird als neuartigen katalytischen Materialien viel Aufmerksamkeit gewidmet. Die Synthese und die Charakterisierung dieser neuen Zeolithe sind daher zu aktuellen Forschungsthemen geworden.^[1–4] Unter den Übergangsmetall-substituierten Zeolithen wird Titan-substituiertes Silicalit-1 (TS-1) am intensivsten untersucht, weil es bei einer ganzen Reihe von selektiven Oxidationen, die mit wäßrigem Wasserstoffperoxid unter milden Bedingungen durchgeführt werden, ausgezeichnete katalytische Eigenschaften aufweist.^[5–12] Gemeinhin wird angenommen, daß die isolierten Titanatome im Gerüst von TS-1, die im folgenden als Ti-O-Si bezeichnet werden, die aktiven Zentren für die selektive Oxidation sind. Ob das Titan jedoch tatsächlich im Gerüst eingebaut ist, wurde noch nicht endgültig nachgewiesen, obwohl TS-1 mit einer ganzen Reihe von verschiedenen Methoden charakterisiert wurde.^[13–26] Eine Schwingungsbande bei 960 cm^{–1}, die in den Raman- und IR-Spektren auftritt, wurde der Titangerüstspezies zugewiesen, aber es gibt Hinweise darauf, daß diese Bande wahrscheinlich von Oberflächenhydroxygruppen (z.B. Si–OH)^[24, 25] oder Defektstellen stammt.^[26] Damit bleibt die Schlüsselfrage, wie Gerüsttitanatome unzweifelhaft identifiziert werden können, noch offen.

Hier stellen wir UV-Resonanz-Raman-spektroskopische Daten vor,^[27, 28] anhand derer es zum ersten Mal möglich wird, Gerüsttitanatome von Gerüstsiliciumatomen und von Nichtgerüst-Titandioxid zu unterscheiden. Der Resonanz-Raman-Effekt verstärkt selektiv jene Raman-Banden, die zu den Gerüsttitanatomen gehören, während die anderen Raman-Banden unverändert bleiben. Außerdem wird die Qualität der

Raman-Spektren von Zeolithen durch die UV-Raman-Spektroskopie deutlich verbessert, da so die Störung durch die Fluoreszenz der Zeolithproben vermieden werden kann.^[28, 29] Wie wir fanden, werden die Resonanz-Raman-Banden, die von Gerüsttitanatomen stammen, selektiv verstärkt, wenn der Charge-Transfer-Übergang des Gerüsttitans mit einem UV-Laser angeregt wird. So gelang es uns, eindeutig zwischen den Gerüsttitanatomen sowie den Nichtgerüst-Titanspezies und anderen Defektstellen zu unterscheiden. Diese Studie eröffnet auch die Möglichkeit, Übergangsmetallatome in anderen Zeolithgerüsten zu untersuchen.

UV-Raman-Spektren wurden auf einem selbstgebauten UV-Raman-Spektrometer mit einer kontinuierlich ausgestrahlten (CW) UV-Linie von 244 nm als Quelle aufgenommen. Diese UV-Linie stammte von einem Coherent-Innova-300-Fred-CW-UV-Laser, der mit einem innerhalb der Laser-Cavität befindlichen Frequenzverdopplungssystem auf der Basis eines β -Bariumborat (BBO)-Kristalls ausgerüstet war. Eine Emissionslinie bei 325 nm stammt von einem He-Cd-Laser. Das Spektrometersystem wurde mit einem UV-empfindlichen CCD (Spex) und einem Triplemate (1877D, Jobin Yvon-Spex) aufgebaut. Titan-Silicalit-1 und Silicalit-1 wurden wie beschrieben hergestellt.^[5]

Die in diffuser Reflexion aufgenommenen UV/Vis-Spektren von TS-1 und Silicalit-1 sind in Abbildung 1a gezeigt. TS-1 weist eine typische Absorptionsbande mit einem Schwerpunkt bei 220 nm auf, wohingegen bei Silicalit-1 keine elektronische Absorptionsbande zu beobachten ist. Die Bande bei 220 nm stammt vom π - π^* -Charge-Transfer-Übergang zwischen den Titan- und den Sauerstoffatomen der Gerüsttitanspezies Ti-O-Si.^[5, 17] Abbildung 1b zeigt die UV-Raman-Spektren von TS-1 und Silicalit-1 bei Anregung mit der 244-nm-Linie, deren Energie nahe bei der Charge-Transfer-Bande von TS-1 bei 220 nm liegt. Das UV-Raman-Spektrum von TS-1 ist völlig verschieden von jenem von Silicalit-1. Die drei stärksten Raman-Banden von TS-1 bei 490, 530 und 1125 cm^{–1} fehlen im Raman-Spektrum von Silicalit-1. Somit stammen diese neuen Banden eindeutig von den Gerüsttitanspezies von TS-1. Mehrere Banden (bei 290, 380 und 815 cm^{–1}), die sowohl TS-1 als auch Silicalit-1 aufweisen, deuten darauf hin, daß die Struktur von TS-1 die wesentlichen Merkmale von Silicalit-1 beibehält, wobei lediglich einige der Siliciumatome durch Titanatome ersetzt worden sind.

Die drei starken Banden bei 490, 530 und 1125 cm^{–1} werden nur beobachtet, wenn TS-1 mit der 244-nm-Linie angeregt wird, aber nicht, wenn die Wellenlänge der Anregungsquelle bei 325 oder 488 nm liegt. Somit sind diese Signale eindeutig als UV-Resonanz-Raman-Banden zu identifizieren, denn 244 nm liegt sehr nahe beim Zentrum der elektronischen Absorptionsbande von TS-1, während die Linien bei 325 bzw. 488 nm außerhalb dieser Bande liegen (Abbildung 1a).

Die Banden bei 490, 530 und 1125 cm^{–1} treten bei Silicalit-1 nicht auf, wenn die Anregung mit Linien im sichtbaren und ultravioletten Bereich erfolgt. Bei Silicalit-1 werden also keine Resonanz-Raman-Phänomene beobachtet. Dies wird aufgrund des in Abbildung 1a gezeigten, in diffuser Reflexion aufgenommenen UV/Vis-Spektrums erwartet, das im Falle von Silicalit-1 keine elektronischen Absorptionsbanden zeigt. Somit bestätigt sich, daß die Banden bei 490, 530

[*] Prof. Dr. C. Li, G. Xiong, Prof. Q. Xin, J.-k. Liu, P.-l. Ying, Dr. Z.-c. Feng, J. Li
State Key Laboratory of Catalysis
Dalian Institute of Chemical Physics
Chinese Academy of Sciences
Dalian 116023 (China)
Fax: (+86) 411-4694447
E-mail: canli@ms.dicp.ac.cn

W.-b. Yang, Prof. X.-y. Liu
Research Institute Beijing Yanshan of Petrochemical Co.
Beijing 102500 (China)
Y.-z. Wang, Prof. G.-r. Wang
Department of Industrial Catalysis, Dalian University of Technology
Dalian 116011 (China)

Dr. M. Lin, Prof. X.-q. Wang, Prof. E.-z. Min
Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC
Beijing 100083 (China)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars gefördert (Projekt Nr. 29625305). C.L. dankt P. C. Stair für seine Hilfe beim Bau des UV-Raman-Spektrometers und D. Z. Wang für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

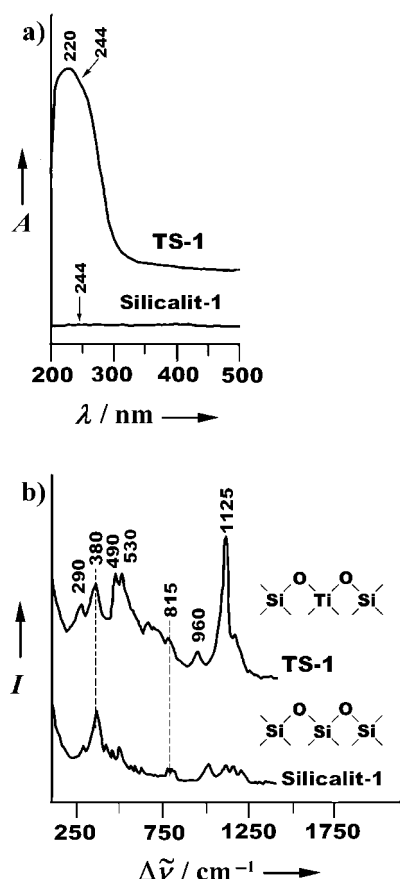


Abbildung 1. a) In diffuser Reflexion aufgenommene UV/Vis-Spektren von TS-1 und Silicalit-1. Die Bande im Bereich von 200–300 nm hat ihren Schwerpunkt bei 220 nm. b) UV-Resonanz-Raman-Spektren von TS-1 und Silicalit-1 (Anregung bei 244 nm). A = Absorption, I = Intensität.

und 1125 cm^{-1} von den Gerüsttitanatomen von TS-1 herühren.

Die resonanzverstärkten Raman-Banden bei 490, 530 und 1125 cm^{-1} werden Gerüsttitanspezies in tetraedrischen Koordinationsumgebungen zugeordnet. Die Banden bei 490 und 530 cm^{-1} gehören zu der Biege- bzw. der symmetrischen Valenzschwingung der Ti-O-Si-Gerüstspezies; die Bande bei 1125 cm^{-1} schreiben wir der asymmetrischen Valenzschwingung der Ti-O-Si-Einheit zu.^[13, 15]

Raman-Spektren von TS-1, die bei Anregung mit der 325-nm- oder der 488-nm-Linie erhalten werden, zeigen die typischen Banden von TiO_2 (Anatas) bei 144, 390 und 637 cm^{-1} ; dies deutet darauf hin, daß die TS-1-Probe auch Nichtgerüst-Titanspezies enthält. Diese Banden aber fehlen im UV-Raman-Spektrum bei Anregung mit 244-nm-Licht. Offensichtlich ist die Raman-Spektroskopie mit Anregung im sichtbaren Bereich empfindlich für Nichtgerüst- TiO_2 , wohingegen die UV-Raman-Spektroskopie ausschließlich Gerüsttitanspezies detektiert.

Vor unserer Arbeit wurden die Gerüsttitanatome von TS-1 hauptsächlich durch eine Bande bei 960 cm^{-1} charakterisiert, die mit der FT-IR- und der normalen Raman-Spektroskopie (mit Anregung bei 488, 514 oder 1064 nm) gefunden wird. Dabei wurde angenommen, daß diese Bande belegt, daß in TS-1 Gerüsttitan vorhanden ist. Die Zuordnung dieser Bande aber ist umstritten.^[13, 15, 30] Sie wurde auch bei unseren Unter-

suchungen an TS-1 mit der Raman-Spektroskopie mit Anregung im sichtbaren Bereich und mit der UV-Raman-Spektroskopie gefunden, aber die relative Intensität dieser Bande ändert sich nicht, wenn die Anregungslinie verändert wird. Dies deutet darauf hin, daß die Bande bei 960 cm^{-1} keine resonanzabhängige Raman-Bande ist. Somit also hängt diese Bande nicht direkt mit dem Einbau von Titanatomen in das Gerüst von TS-1 zusammen, denn das Resonanz-Raman-Phänomen stammt vom Charge-Transfer-Übergang zwischen den Titankationen und den Sauerstoffanionen im Gerüst von TS-1.

Der Anteil an Übergangsmetallatomen, die in den Gerüsten von TS-1 und anderen Zeolithen das Silicium substituieren können, ist auf einige wenige Prozent begrenzt. Es läßt sich abschätzen, daß in unserem Fall nur 2% der Siliciumatome durch Titanatome ersetzt sind. In solch niedrigen Konzentrationen sind Gerüsttitanatome nur schwer mit üblichen spektroskopischen Methoden zu entdecken. Der Resonanz-Raman-Effekt aber erlaubt die empfindliche und selektive Identifizierung der Gerüsttitanspezies in TS-1. Man kann somit davon ausgehen, daß mit der UV-Resonanz-Raman-Spektroskopie auch sehr kleine Anteile anderer Übergangsmetallatome mit hoher Selektivität und Empfindlichkeit in den Gerüsten von Zeolithen detektiert werden können.

Der UV-Resonanz-Raman-Ansatz könnte auch auf die Identifizierung anderer Übergangsmetallatome in den Gerüsten vieler verschiedener Zeolithe angewendet werden, da die meisten Übergangsmetall-substituierten Zeolithe einen Charge-Transfer-Übergang im UV- oder im nahen UV-Bereich aufweisen. Dies wird auch In-situ-Untersuchungen der Zeolithsynthese ermöglichen und unser Verständnis darüber, wie Übergangsmetallatome in ein Zeolithgerüst oder in andere Molekularsiebe eingebaut werden, verbessern.

Eingegangen am 20. Januar 1999 [Z 12936]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2220–2222

Stichwörter: Raman-Spektroskopie • Titan • UV/Vis-Spektroskopie • Zeolithe

- [1] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321–323.
- [2] A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147–148.
- [3] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159–162.
- [4] G. Bellussi, M. S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 177–213.
- [5] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari (SNAM Progetti S.P.A., Italien), US-A 4410501, **1983** [*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 206272k].
- [6] W. Hölderich, M. Messe, F. Naumann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226–246.
- [7] C. B. Khouw, M. E. Davis, *J. Catal.* **1995**, 151, 77–86.
- [8] M. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* **1991**, 129, 159–167.
- [9] J. A. Martens, P. Buskens, P. A. Jacobs, *Appl. Catal. A* **1993**, 99, 71–84.
- [10] D. R. C. Huybrechts, I. Vaesen, H. X. Li, P. A. Jacobs, *Catal. Lett.* **1991**, 8, 237–244.
- [11] G. J. Hutchings, P. G. Firth, D. F. Lee, P. McMorn, D. Bethell, P. C. Bulman Page, F. King, F. Hancock, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 110, 534–544.
- [12] M. G. Cleric, A. De Angelis, P. Ingallina (Enichem S.P.A., Italien), EP-B 819683, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 141173g].
- [13] E. Astorino, J. B. Peri, R. J. Willey, G. Busca, *J. Catal.* **1995**, 157, 482–500.

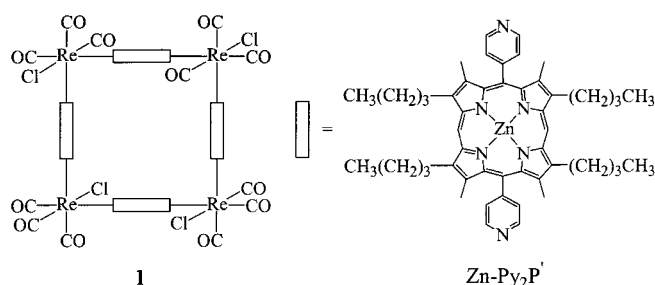
- [14] E. Duprey, P. Beaunier, M. A. Springuel-Huet, F. Bozon-Verduraz, J. Fraissard, J. M. Manoli, J. M. Bregeault, *J. Catal.* **1997**, *165*, 22–32.
- [15] D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4123–4130.
- [16] G. Deo, A. M. Turek, I. E. Wachs, D. R. Huybrechts, P. A. Jacobs, *Zeolites* **1993**, *13*, 365–373.
- [17] J. Klaas, K. Kulawik, G. Schulz-Ekloff, N. I. Jaeger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2261–2268.
- [18] A. Tuel, Y. Ben Taarit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1578–1579.
- [19] A. Thangaraj, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 123–124.
- [20] A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal.* **1992**, *92*, 113–130.
- [21] P. Behrens, J. Felsche, S. Vetter, G. Schulz-Ekloff, N. I. Jaeger, W. Niemann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 678–679.
- [22] L. Le Noc, D. Trong On, S. Solomykina, B. Echchahed, F. Beland, C. Cartier dit Moulin, L. Bonneviot, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 611–620.
- [23] C. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *119*, 449–458.
- [24] A. J. M. de Man, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5025–5034.
- [25] R. M. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *48*, 133–144.
- [26] M. A. Cambor, M. A. Corma, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 557–559.
- [27] S. A. Asher, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 59A–66A; S. A. Asher, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 201A–210A.
- [28] P. C. Stair, Can Li, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1679–1684.
- [29] Can Li, P. C. Stair, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 881–890.
- [30] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *37*, 413–425.

Auf Porphyrinen basierende molekulare Dünnschichtmaterialien mit genau einstellbaren Nanoporositäten und Permeabilitätseigenschaften**

Suzanne Bélanger und Joseph T. Hupp*

Wir haben kürzlich berichtet, daß $[\{\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{Cl})(\mu\text{-L})\}_4]$ -Metallocyclophane („molekulare Quadrate“; L = Pyrazin, 4,4'-Bipyridin oder 4,4'-Bis(pyridyl)ethylen) mesoporöse dünne Filme bilden, die wegen ihrer Porositäten selektiv für bestimmte Moleküle geeigneter Größe sind.^[1, 2] Bemerkenswerterweise ähneln die Obergrenzen der zulässigen Molekül-abmessungen den Abmessungen der einzelnen molekularen Öffnungen stark. Röntgenographischen Untersuchungen zufolge (die allerdings an Einkristallen und nicht an Filmen durchgeführt wurden) können diese Öffnungen weiterhin zu ausgedehnten, eindimensionalen, Zeolith-artigen Kanälen

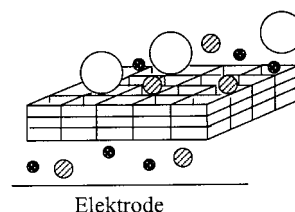
aneinandergereiht vorliegen.^[1a, c] Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen ergaben allerdings, daß die Filme typischerweise aus mikrometergroßen und kleineren Kristalliten bestehen, was wahrscheinlich der Grund für die wohldefinierten Siebeigenschaften ist.^[1d] Wir berichten nun anhand des größeren Quadrats **1** (Re...Re-Kantenlänge etwa 20 Å),



das auf Zink-2,8,12,18-tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,15-bis(4-pyridyl)porphyrin (Zn-Py₂P') als verbrückendem Liganden basiert, über die mit diesen dünnen Filmen zusammenhängenden Transporteigenschaften.^[1c]

Eine der wesentlichen Struktureigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Verbindung **1** ist die Gegenwart von Zinkatomen, die mehrere Bindungen eingehen können und so die einfache chemische Derivatisierung von Wänden und Öffnungen ermöglichen.^[1c] Weitere wichtige Eigenschaften sind: a) die Abwesenheit von Gegenionen, die die Kanäle blockieren, b) sehr gute Löslichkeiten in polaren organischen Solventien, was die Herstellung von Filmen durch einfaches Verdampfen des Lösungsmittels ermöglicht, und c) die vollständige Unlöslichkeit in Wasser, was Untersuchungen und Anwendungen in wässrigen Lösungen erleichtert. Die Derivatisierung von **1** könnte sich besonders effizient erweisen bei: 1) der Einstellung der Durchlässigkeitsobergrenze, 2) der Modifizierung der Hohlraumformen und der Induzierung von formselektiven Transporten und 3) der Veränderbarkeit der chemischen Affinität des Hohlraums. Die erhaltenen Materialien sind potentiell für Sensoranwendungen geeignet, wobei die Siebeigenschaften der Filme zum Ausschließen störender großer Verbindungen genutzt werden und die maßgeschneiderten Hohlräume die bevorzugte Abtrennung spezieller Zielmoleküle bedingen würden. Weiterhin legt die Mesoporosität derartiger Materialien die Verwendung für Trenn- und Katalyseverfahren nahe, die auf Membranen basieren.

Elektrochemische Analyseverfahren (Cyclovoltammetrie (CV) und Untersuchungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode (rotating disk electrochemistry, RDE)) können zur Bestimmung der Durchlässigkeitsobergrenze von Filmen von **1** verwendet werden (Abbildung 1). Ein dünner



Elektrode

Abbildung 1. Elektrochemische Permeabilitätsuntersuchungen an Filmen (wir weisen darauf hin, daß die Abbildung nicht so zu verstehen ist, daß alle Quadrate, Kanäle und Domänen eines gegebenen Films senkrecht zur Elektrodenoberfläche angeordnet sind).

[*] Prof. Dr. J. T. Hupp, Dr. S. Bélanger
Department of Chemistry and Materials Research Center
Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208 (USA)
Fax: (+1) 847-491-7713
E-mail: jthupp@chem.nwu.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research sowie von der National Science Foundation (USA, CHE-9811334) unterstützt. S.B. dankt dem Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche (Québec) für ein Postdoktorandenstipendium.