

Zeolith-Beladung**Einlagerung von TPP⁺-Ionen in Y-Zeolithe durch formalen Ionenaustausch in wässrigem Medium****

A. M. Amat,* A. Arques, S. H. Bossmann,
A. M. Braun,* S. Göb und M. A. Miranda*

Triarylpypyrium-Salze sind gebräuchliche Sensibilisatoren für Elektronenübertragungsprozesse.^[1] Der photochemisch induzierte oxidative Abbau vieler organischer Substrate (Schadstoffe) in wässrigen Medien ist eine der zahlreichen Anwendungen dieser Sensibilisatoren. Triarylpypyrium-Ionen absorbieren sowohl im UV-A- als auch im sichtbaren Spektralbereich und sind deshalb auch in Kombination mit Sonnenlicht und mit billigen und umweltfreundlichen Strahlungsquellen verwendbar.^[2]

In den letzten Jahren stand die Herstellung von stabilen unlöslichen Sensibilisatoren im Zentrum des Interesses, z.B. von Zeolithen, die 2,4,6-Triphenylpyrylium-Ionen (TPP⁺) in ihren Hohlräumen enthalten. Solche Sensibilisatorsysteme müssten wegen der kinetischen Kontrolle des Elektronenübertragungsprozesses innerhalb der Hohlräume einen beschleunigten Elektronentransfer zeigen, der durch einen verlangsamten Rücktransfer nach der Bildung der primären Radikal(ionen)paare unterstützt wird. Zudem wird die Stabilität von TPP⁺ in den Hohlräumen erhöht, und der unlösliche Sensibilisator kann durch Filtrieren vom Reaktionsgemisch getrennt und wiedergewonnen werden.

Ein besonders eleganter Weg, TPP⁺ in den Hohlräumen von Y-Zeolithen (TPP-Y) herzustellen, ist die „Buddelschiff“-Synthese, bei der Acetophenon und Benzaldehyd an

den inneren (Lewis-)sauren Zeolith-Stellen als Katalysatoren miteinander reagieren.^[3] Die Hohlräume der Y-Zeolithe sind mit einem mittleren Durchmesser von 1.3 nm groß genug, um TPP⁺ aufzunehmen. Jedoch sind die Kanäle zwischen den Hohlräumen mit einem mittleren Durchmesser von 0.74 nm zu klein, um die freie Diffusion von TPP⁺ in die Hohlräume zu ermöglichen.

Auch wenn die Buddelschiff-Synthese von TPP-Y einen effektiven Durchbruch bei der Herstellung von unlöslichen Zeolith-gestützten Sensibilisatoren für Elektronentransferprozesse bedeutete,^[4] so sind bei dieser Art der Sensibilisatorsynthese doch einige gewichtige Nachteile in Kauf zu nehmen: Die Synthese in den Hohlräumen ist sehr langsam (üblicherweise muss das Reaktionsgemisch eine Woche lang auf Siedehitze gehalten werden), die resultierende Beladung des Trägermaterials ist eher niedrig, weil die Diffusion der Reaktanten in das Trägermaterial mit dem Fortschreiten der Reaktion zunehmend behindert wird, und nach dem Ende der Synthese können die überschüssigen Substrate und die Nebenprodukte selbst nach längerer Soxhlet-Extraktion nur partiell entfernt werden.^[3]

In dieser Zuschrift berichten wir über eine einfache, aber hoch effiziente Methode, mit der TPP⁺ in die Hohlräume von Y-Zeolithen eingebracht werden kann. In erster Näherung scheint es, dass diese Methode zwei allgemein akzeptierten Gesetzmäßigkeiten zur Adsorption organischer Verbindungen an bzw. in Zeolithen widerspricht: a) Zeolithe müssen bei relativ hohen Temperaturen von Wasser befreit und damit aktiviert werden und b) organische Verbindungen können nur dann in die Hohlräume der Zeolithstruktur diffundieren, wenn ihre Moleküldimensionen ein Eindringen in und ein Durchdringen des zeolithischen Kanalsystems ermöglicht. Tatsächlich wird in den hier beschriebenen Untersuchungen TPP-Y durch einfaches Rühren des nichtaktivierten NaY-Zeolithen in einer wässrigen Lösung von Triphenylpyrylium-hydrogensulfat bei 40°C hergestellt. Das Produkt wird filtriert und bei 100°C getrocknet. Im Gegensatz zur akzeptierten Lehrmeinung, wonach das Zeolithsystem vor dem Beladen durch Eliminierung von akkumuliertem Wasser aktiviert werden muss, wird der Beladungsprozess in wässriger Suspension durchgeführt, und TPP⁺ wird dabei unabhängig von seinen wesentlich größeren Moleküldimensionen in einem formalen Ionenaustausch gegen Na⁺ getauscht und an den entsprechenden Stellen fixiert.

Zunächst sind unter den Daten, die die Präsenz des Triphenylpyrylium-Ions im Innern der Hohlräume des Zeoliths nahelegen oder bestätigen, die Resultate der Elementaranalysen zu nennen, mit denen gezeigt werden kann, dass nach dem Beladungsprozess der Kohlenstoffgehalt im Produkt unabhängig von der Zahl der durchgeföhrten Reinigungsschritte konstant bei 9 bis 10 % des Gesamtgewichts der Analysenprobe bleibt. Solch ein hoher Kohlenstoffgehalt kann mit einer einfachen Adsorption des Pyrylium-Ions an den externen Oberflächen des Zeoliths nicht erklärt werden. Auch das völlige Fehlen von Schwefel ist ein Hinweis darauf, dass das Hydrogensulfat-Gegenion von TPP⁺ während des Beladungsprozesses quantitativ gegen die negativ geladenen Stellen der Zeolithstruktur getauscht wurde. In Übereinstimmung mit dem beschriebenen Beladungsprozess sind

[*] Prof. Dr. A. M. Amat, Dr. A. Arques
Departamento de Ingeniería Textil y Papelera
Escuela Politécnica Superior de Alcoy
Universidad Politécnica de Valencia
Paseo Viaducto 1, 03801 Alcoy (Spanien)
Fax: (+34) 96-652-8471
E-mail: aamat@txp.upv.es

Prof. Dr. A. M. Braun, Priv.-Doz. Dr. S. H. Bossmann, Dr. S. Göb
Lehrstuhl für Umweltmesstechnik

Engler-Bunte-Institut
Universität Karlsruhe
76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-6240

E-mail: andre.braun@ciw.uni-karlsruhe.de

Prof. Dr. M. A. Miranda
Departamento de Química
Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC
Universidad Politécnica de Valencia
46071 Valencia (Spanien)
Fax: (+34) 96-387-7809

E-mail: mmiranda@qim.upv.es

[**] Das Projekt wurde durch das spanische MCYT (Grant BQ 2001-2725) finanziert. Die Zusammenarbeit zwischen den beteiligten Arbeitsgruppen wurde durch finanzielle Unterstützung der Generalitat Valenciana (GV00-114-2), der Universidad Politécnica de Valencia und des BMBF (PWT-A94194-02WA9625/0) ermöglicht. TPP⁺ = 2,4,6-Triphenylpyrylium.

auch die hohen Na^+ -Konzentrationen, die nach Abschluss des Verfahrens im Filtrat der Suspension nachgewiesen werden konnten. Auch das IR-Spektrum von TPP-Y stimmt mit dem des Triphenylpyrylium-Ions überein (Abbildung 1 a und b).

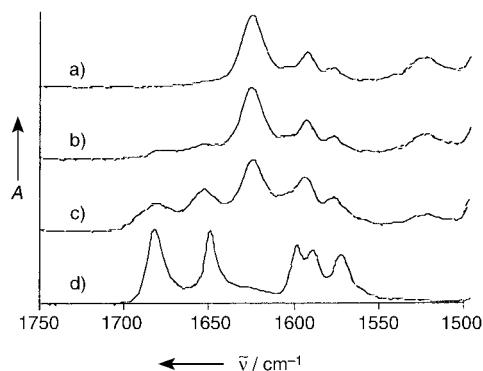


Abbildung 1. IR-Spektren (KBr) von a) 2,4,6-Triphenylpyryliumhydrogensulfat, b) 2,4,6-Triphenylpyrylium-Ion (TPP^+ ; ca. 10% w/w) in Y-Zeolith (trockenes Produkt), c) 2,4,6-TPP $^+$ in Y-Zeolith (ungetrocknetes Produkt) und d) 1,3,5-Triphenylpent-2-en-1,5-dion. A = Absorbanz.

Das Resultat dieses neuartigen Verfahrens zur TPP-Y-Synthese kann mit einer Sequenz von drei Reaktionsschritten erklärt werden: a) Hydrolyse und Ringöffnung von TPP $^+$, die durch die Zeolith-Oberfläche katalysiert werden kann, zum 1,3,5-Triphenylpent-2-en-1,5-dion, b) Diffusion des Diketons in die Y-Zeolith-Hohlräume und c) thermische Dehydratisierung des in den Hohlräume befindlichen Diketons (während des Trocknungsprozesses bei 100 °C) unter Ringschluss zum Endprodukt (Abbildung 2). Die Möglichkeit und der Mecha-

nismus eines derartigen Ringöffnungs-Ringschluss-Prozesses wurden bereits früher für homogene Reaktionssysteme beschrieben.^[5] Die hier vorgeschlagene mechanistische Hypothese wird auch durch die in Abbildung 1 gezeigten IR-Spektren gestützt. Wird das Produkt des Beladungsprozesses nur während einer relativ kurzen Zeit erwärmt (2 Stunden, 70 °C), so zeigen die IR-Spektren (Abbildung 1 c) die charakteristischen Absorptionsbanden des Pyrylium-Ions (Abbildung 1 a, 1625 cm $^{-1}$) und des Diketons (Abbildung 1 d, 1650 und 1682 cm $^{-1}$). Wird das Produkt jedoch quantitativ dehydratisiert (100 °C, 2 Tage), so stimmen die IR-Spektren (Abbildung 1 b) mit denen des eingesetzten Substrats (Abbildung 1 a) praktisch überein.

In einem Kontrollexperiment wurde eine wässrige Lösung von TPP $^+$ bei 40 °C ohne Zugabe von Y-Zeolith geführt. Auch unter diesen experimentellen Bedingungen konnte die Hydrolyse des Pyrylium-Ions festgestellt werden (UV/Vis-Spektrophotometrie), wenn auch mit bedeutend niedrigerer Geschwindigkeit. Damit wird aber der Effekt des Zeolithmaterials als Katalysator dieser Hydrolyse evident. Die Hydrolyse führte in Anwesenheit oder in Abwesenheit des Y-Zeoliths zu 1,3,5-Triphenylpent-2-en-1,5-dion als einzigem durch Extraktion mit Dichlormethan isolierbaren Produkt. Wurde Diketon, das unabhängig von diesen Versuchen hergestellt wurde, aus wässriger Lösung auf Y-Zeolith adsorbiert, der beladene Zeolith filtriert und bei 100 °C getrocknet, so entstand ein Produkt, das sich in seinem IR-Spektrum von jenem von TPP-Y (Abbildung 1 b) nicht unterschied.

Das beschriebene Verfahren beruht auf der Diffusion eines ungeladenen Substrats durch das Kanalsystem des Zeoliths, wobei die äußeren Poren nicht blockiert werden und so höhere Beladungen des Zeoliths von 3 bis 18 % gezielt hergestellt werden können. Da keine Nebenprodukte gebil-

det werden, die die Hohlräume blockieren könnten, darf auch erwartet werden, dass bei oxidativen Abbauversuchen das zu oxidierende Substrat ungehindert durch das Kanalsystem diffundieren kann. Damit sollte die Effizienz von TPP-Y als Photokatalysator gegenüber Katalysatorsystemen, die über kein vergleichbares Kanalsystem verfügen, verbessert sein.

Unsere mechanistische Arbeitshypothese setzt allerdings voraus, dass die reguläre Zeolithstruktur durch die Präparation des Katalysatormaterials nicht verändert wird. Vor und nach dem Herstellungsprozess aufgenommene Diffraktogramme erwiesen sich als identisch, und eine Kristallinität von mehr als 99 % wurde in beiden Fällen berechnet.

Zur Prüfung der photokatalytischen Aktivität wurden Versuche durchgeführt, in denen 2,4-Xyldin (2,4-Dimethylanilin) oxidiert wurde.^[6] Dazu wurde eine kontinuierlich mit Luft begastete Suspension von TPP-Y in einer wässrigen Lösung von 2,4-Xyldin mit einem Hg-Mitteldruckstrahler bei einer Wellenlänge > 300 nm bestrahlt. Nach sechsständigem Bestrahlten war das Substrat quantitativ oxidiert (Abbildung 3 a).

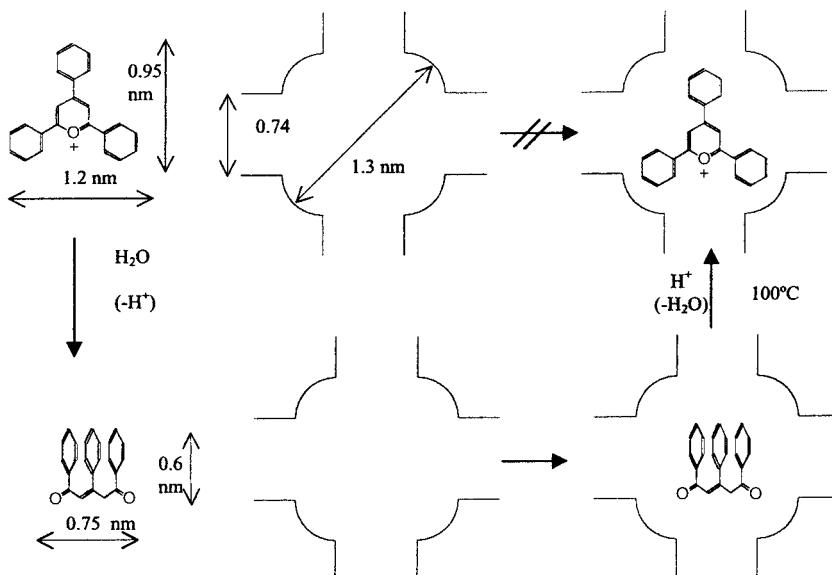


Abbildung 2. Mechanismus des formalen Ionenaustauschs bei der Beladung eines Y-Zeolithen mit TPP $^+$ -Ionen: Die Ringöffnung durch Hydrolyse führt zum entsprechenden Diketon, das nach Diffusion durch das zeolithische Kanalsystem in die Hohlräume wieder zu TPP $^+$ dehydratisiert wird.

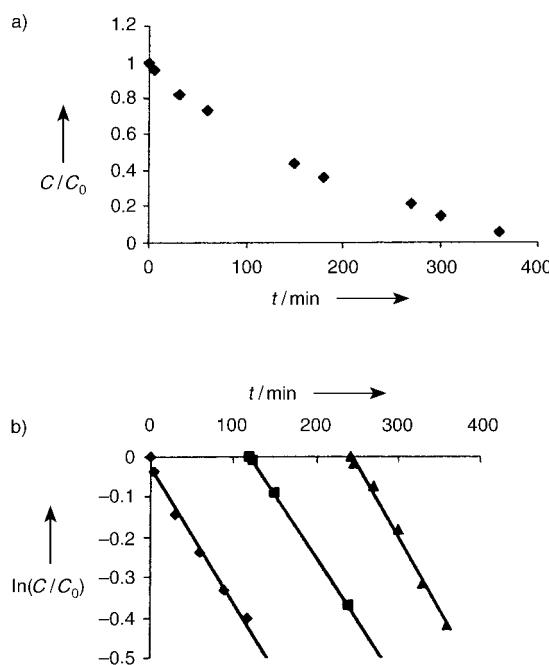


Abbildung 3. Durch TPP-Y (0.6 g/500 mL) photokatalysierte Oxidation von 2,4-Xylidin. a) Quantitative Oxidation von 2,4-Xylidin (100 ppm); b) Verfahren mit wiederholter Zugabe von 2,4-Xylidin nach 2 und 4 h Bestrahlungsdauer. C_0 = Ausgangskonzentration von 2,4-Xylidin, C = Konzentration von 2,4-Xylidin zur Bestrahlungszeit t .

In einem weiteren Experiment wurde ein identisches Reaktionssystem zwei Stunden bestrahlt, die oxidierte Menge an 2,4-Xylidin bestimmt und eine entsprechende Menge Substrat zugegeben, um die ursprüngliche Substratkonzentration wiederherzustellen. Diese Suspension wurde erneut zwei Stunden bestrahlt und die 2,4-Xylidinabnahme kompensiert, bevor das Reaktionsgemisch ein drittes Mal für zwei Stunden bestrahlt wurde. Für jeden der drei Bestrahlungszyklen wurden Substratabnahmen entsprechend einer pseudoersten Ordnung gefunden (Abbildung 3b) mit ähnlichen k -Werten (3.3×10^{-3} , 3.1×10^{-3} , $3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Das Katalysatorsystem lässt sich offensichtlich wiederverwerten und birgt somit technisches Anwendungspotenzial.

Die Analyse der durch TPP-Y photokatalysierten Oxidation des 2,4-Xylidin zeigte, dass keine hydroxylierten Zwischenprodukte entstehen, wie sie typischerweise bei Hydroxylradikal-initiierten Oxidationen auftreten.^[7] Hingegen führt die Oxidation von 2,4-Xylidin über einen Elektronen-transfer-Mechanismus mit TPP-Y als Acceptor zu 2,4-Dimethylphenol,^[8] das unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zu CO_2 und H_2O mineralisiert wird. (DOC-Analysen wurden allerdings bei den hier beschriebenen Untersuchungen nicht durchgeführt. DOC = gelöster organischer Kohlenstoff.)

Diese letztere mechanistische Arbeitshypothese ist auch in Übereinstimmung mit Resultaten von Lösch-Experimenten in wässriger Lösung. Diese ergaben, dass die Fluoreszenz von TPP^+ durch Zugabe von 2,4-Xylidin gelöscht wird. Die Geschwindigkeitskonstante des Löschprozesses (Elektronen-transfer) in wässriger Lösung (k_q) wurde durch Stern-Volmer-

Analyse bei einer Singulett-Lebensdauer des 2,4,6-Triphenylpyrylium-Ions von $3.9 \text{ ns}^{[2]}$ zu $3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Experimentelles

10 g NaY-Zeolith wurden in 40 mL einer mit HCl auf pH 2 eingestellten wässrigen Lösung von 1.62 g 2,4,6-Triphenylpyryliumhydrogensulfat suspendiert. Die Suspension wurde im Dunkeln 24 h bei 40°C gerührt und dann filtriert. Das ungelöste Material wurde mit ebenfalls auf pH 2 eingestelltem Wasser (50 mL) gewaschen und anschließend bei 100°C einen Tag lang getrocknet.

Permanent Luft-gesättigte Suspensionen von 0.6 g TPP-Y in wässrigen Lösungen (500 mL) von 2,4-Xylidin (50 oder 100 ppm) wurden in einem mit einem Hg-Mitteldruckstrahler (HPK 125 von Phillips) ausgerüsteten Immersionsreaktor (Pyrex) bestrahlt. Periodisch gezogene Analysenproben der Lösung wurden durch HPLC analysiert.

Eingegangen am 27. Juni 2002,
veränderte Fassung am 28. Januar 2003 [Z19624]

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Photochemie · Photooxidationen · Synthesemethoden · Zeolithe

- [1] M. A. Miranda, H. García, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1063–1089.
- [2] a) A. M. Amat, A. Arques, M. A. Miranda, *Appl. Catal. B* **1999**, *23*, 205–214; b) M. A. Miranda, F. Galindo, A. M. Amat, A. Arques, *Appl. Catal. B* **2000**, *28*, 127–133.
- [3] A. Corma, V. Fornés, H. García, M. A. Miranda, J. Primo, M. J. Sabater, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2276–2280.
- [4] Anwendungen: a) A. Sanjuán, M. Alvaro, G. Aguirre, H. García, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7351–7352; b) A. Sanjuán, G. Aguirre, M. Alvaro, H. García, *Appl. Catal. B* **1998**, *15*, 247–257; c) W. Adam, A. Corma, M. A. Miranda, M. J. Sabater, C. Sahin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2380; d) M. L. Cano, F. L. Cozens, H. García, V. Martí, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18152–18157; e) A. Doménech, M. T. Doménech-Carbó, H. García, M. S. Galletero, *Chem. Commun.* **1999**, 2173–2174; f) A. Sanjuán, G. Aguirre, M. Alvaro, H. García, J. C. Scaiano, *Appl. Catal. B* **2000**, *25*, 257–265; g) A. Sanjuán, M. Alvaro, A. Corma, H. García, *Chem. Commun.* **1999**, 1641–1642; h) A. Sanjuán, A. Guillermo, M. Alvaro, H. García, *Water Res.* **2000**, *34*, 320–326.
- [5] A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2733–2737.
- [6] a) S. H. Bossmann, D. Herrmann, A. M. Braun, C. Turro, *J. Inf. Rec.* **1998**, *24*, 271–275; b) S. Göb, E. Oliveros, S. H. Bossmann, A. M. Braun, R. Guardani, C. A. Oller do Nascimento, *Chem. Eng. Process.* **1999**, *38*, 373–382; c) S. Göb, E. Oliveros, S. H. Bossmann, A. M. Braun, R. Guardani, C. A. Oller do Nascimento, *J. Inf. Rec.* **2000**, *25*, 447–454; d) E. Oliveros, S. Göb, S. H. Bossmann, A. M. Braun, C. A. Oller do Nascimento, R. Guardani, Proceedings of the 3rd Asia Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technology, 3.–6. Dezember 2000, Hong Kong (Hrsg.: X. Hu, P. L. Yue), World Scientific, Singapore, **2001**, S. 577–581.
- [7] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671–698.
- [8] S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. Payawan, Jr., M. Straub, M. Wörner, A. M. Braun, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5542–5550.