

Synthese von Ionenclustern in Zeolithen mit solvatisierten Elektronen **

Von Paul A. Anderson*, Donald Barr und Peter P. Edwards*

Es ist seit langem bekannt, daß die Wechselwirkung von Alkalimetalldampf mit bestimmten Zeolithen zur Bildung von paramagnetischen Zentren wie Na_4^{3+} , Na_6^{5+} und K_4^{3+} in den Zeolithporen führt, die durch Elektronenspinresonanz-(ESR)-Spektroskopie detektiert werden können^[1-3].

Bei neueren Untersuchungen wurden zwei weitere derartige Zentren, Na_5^{4+} und K_3^{2+} , nachgewiesen^[4, 5]. Dies läßt vermuten, daß eine ganze Reihe ähnlicher Spezies existiert. Diese ungewöhnlichen Ionencluster sind sowohl wegen der Seltenheit von Alkalimetallclustern^[6] als auch wegen ihres Potentials als basische Katalysatoren interessant^[7]. Ein wesentliches Problem bei ihrer Charakterisierung besteht darin, daß die direkte Reaktion zwischen Zeolith und Metalldampf leicht einen Überschuß an Metallatomen liefert, die dann Aggregate oder Metallpartikel bilden^[2, 3]. Dasselbe Problem tritt auch bei der Synthese Na-haltiger Zeolithe nach *Martens et al.*^[7, 8] auf, bei der Natriumazid pyrolysiert wird. Das von *Yoon und Kochi*^[9] entwickelte Verfahren, nach dem Na-Kationen im Na-X- und Na-Y-Zeolith mit Organolithiumreagentien einfach und selektiv zu Na_4^{3+} reduziert werden können, erwies sich in anderen Fällen als nicht effektiv.

In dieser Arbeit stellen wir die Verwendung von solvatisierten Elektronen als eine geeignete Lösung des genannten Problems vor. Dabei werden die solvatisierten Elektronen *in situ* durch Auflösen von Lithiummetall in primären Aminen gebildet. Die solvatisierten Elektronen sind hinreichend starke Reagenzien, um die Kationen in nahezu jedem Zeolith zu reduzieren. Zugleich kann jedoch die Reagenskonzentration leicht gesteuert werden, so daß die Präparation von ionischen Clustern ohne Bildung überschüssiger Metallatome sichergestellt werden kann. Tatsächlich ist das Anwendungsgebiet dieser neuen Methode sogar noch viel breiter: Mit solvatisierten Elektronen können auch bestimmte Zeolithen (z. B. Li-haltige), die zur Zersetzung neigen, wenn sie mit Alkalimetall in Berührung gebracht werden, reduziert werden. Uns gelang es so, die ESR-Parameter von Na_4^{3+} in einer Reihe von Zeolithen zu vergleichen und einen weiteren Cluster, Na_5^{4+} , nachzuweisen. Die Reduktion von drei der verwendeten Zeolithe führte zu Verbindungen, deren ESR-Spektren eine Hyperfeinaufspaltung von 13 Linien zeigen, die für den Na_4^{3+} -Cluster charakteristisch ist^[1, 9]. Die g-Werte

te und die Hyperfeinaufspaltungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die selektive Reduktion des Na-X-Zeoliths unter Bildung von Na_4^{3+} -Clustern ist von besonderem Interesse, da dieser Zeolith als Wirt für mehrere paramagnetische Zentren fungiert, wenn er mit Alkalimetalldampf behandelt wird^[4]. Ähnlich selektiv verläuft die Reduktion des Na-X-Zeoliths mit Organolithiumreagentien nach *Yoon und Kochi*^[9]. Der Ursprung dieser Selektivität muß entweder in der Tatsache liegen, daß die Reaktion mit Metalldampf bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur stattfindet, oder in der Anwesenheit von Lösungsmittelmolekülen in der Zeolithstruktur.

Der Na_4^{3+} -Cluster kann auch in dehydratisiertem Na-Y-Zeolith durch Röntgen-Strahlen gebildet werden^[10]. Da bei der Bestrahlung von dehydratisiertem Na-X-Zeolith kein Na_4^{3+} entsteht, folgern wir, daß beim Na-X-Zeolith das Lösungsmittel für die Bildung dieses Clusters entscheidend ist. Na_4^{3+} wurde auch bei der Reduktion des $\text{Li}_{44}\text{Na}_{12}$ -Y-Zeoliths gebildet, obwohl die Lithium-Ionen zahlenmäßig stark überwiegen. Da die Restladung an einem Li-Ion in einem dehydratisierten Y-Zeolith zu weniger als 1/6 der an einem Na-Ion in ähnlicher Umgebung berechnet wird^[11], ist das nicht so überraschend. Diese offensichtliche Inertheit von Lithium veranlaßt uns, die Synthese neuer Na-Cluster aus weniger als vier Kationen durch Beschränkung der Konzentration der Na-Ionen im Zeolith auf ein Minimum zu versuchen. Dieser Weg war bei der Reduktion der Zeolithe $\text{Li}_{50}\text{Na}_6$ -Y und $\text{Li}_{82}\text{Na}_5$ -X erfolgreich. Es resultieren farbige Festkörper, deren ESR-Spektren in Abbildung 1 wiedergegeben sind^[12].

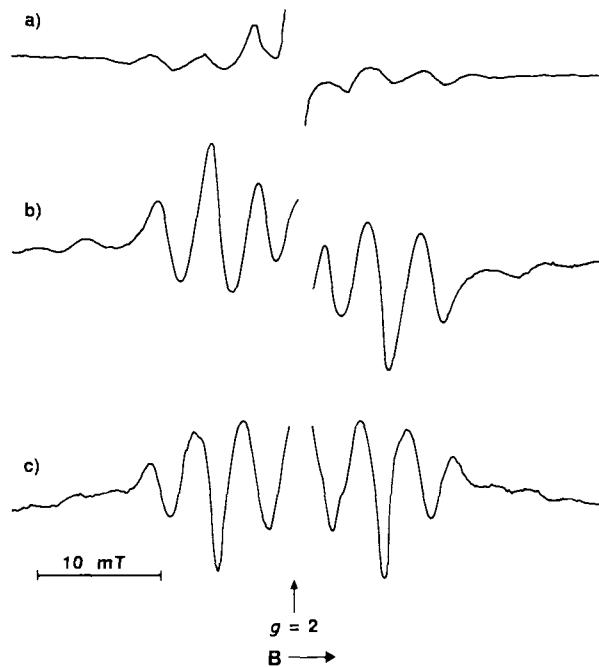


Abb. 1. a) ESR-Spektrum von $\text{Li}_{50}\text{Na}_6$ -Y nach Reduktion mit einer Lösung von Lithiummetall in Propylamin. b) Erste Ableitung, c) zweite Ableitung des Spektrums von $\text{Li}_{82}\text{Na}_5$ -X nach der gleichen Behandlung.

Tabelle 1. g-Werte und Hyperfeinaufspaltungen a der Na_4^{3+} -Cluster, die durch Reduktion einiger Zeolithe mit solvatisierten Elektronen erhalten wurden.

Zeolith[a]	Si/Al	Farbe	g-Wert	a [mT] (298 K)
Na_{56} -Y	2.4	violett-pink	2.003 ± 0.001	3.33 ± 0.10
Na_{87} -X	1.2	purpur	2.001 ± 0.001	2.92 ± 0.10
$\text{Li}_{44}\text{Na}_{12}$ -Y	2.4	pink-grau	2.0025 ± 0.0025	3.75 ± 0.10

[a] Die Zahlen geben die Anzahl der Ionen in der Elementarzelle an.

[*] Dr. P. A. Anderson, Prof. Dr. P. P. Edwards^[11], Dr. D. Barr^[++]
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien)

[+] Neue Adresse:
School of Chemistry
University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)

[+++] Neue Adresse: The Associated Octel Company Ltd, Ellesmere Port (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Education for Northern Ireland, B. P. (VRU) und vom Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Dr. R. J. Singer, Cambridge, für ein Simulationsprogramm für ESR-Spektren.

Die Reduktion des $\text{Li}_{50}\text{Na}_6$ -Y-Zeoliths lieferte einen purpur-grauen Festkörper, dessen Spektrum (Abb. 1 a) eine Hyperfeinaufspaltung mit zehn Linien ($a = 4.50 \pm 0.10$ mT, $g = 2.002 \pm 0.001$) aufweist. Zehn Linien werden von einem Elektron erwartet, das mit drei äquivalenten Kernen mit einem Kernspin $I = 3/2$ wechselwirkt. Aber obwohl sowohl der ^{23}Na -Kern als auch das häufigere Li-Isotop (^7Li) $I = 3/2$ aufweisen, ist wegen der eindeutigen Zuordnung der Hyper-

feinaufspaltung des reduzierten $\text{Li}_{44}\text{Na}_{12}\text{-Y}$ -Zeoliths zu Na_4^{3+} und des Fehlens anderer Signale, die von ${}^6\text{Li}$ hervorgerufen werden könnten, sicher, daß das Zehn-Linien-Spektrum des reduzierten $\text{Li}_{50}\text{Na}_6\text{-Y}$ -Zeoliths als der erste Nachweis eines Na_3^{2+} -Clusters betrachtet werden kann.

Der intensiv pinkfarbene Feststoff aus der Reduktion des $\text{Li}_{82}\text{Na}_5\text{-X}$ -Zeoliths zeigt ein komplexeres ESR-Spektrum (Abb. 1 b und c): Obwohl das Spektrum symmetrisch zu seinem Mittelpunkt ($g = 2.0028 \pm 0.0005$) ist, ist der Abstand der Signale nicht konstant. Das ist ein Hinweis darauf, daß mehr als eine Verbindung vorliegt. Abbildung 2 zeigt die simulierten ersten und zweiten Ableitungen des Spektrums, das von einer Probe erwartet wird, die eine gleich Zahl von Na_3^{2+} - und Na_4^{3+} -Zentren enthält. Die Simulationen reproduzieren viele Eigenschaften des experimentellen Spektrums (besonders eindeutig in der zweiten Ableitung). Dies legt

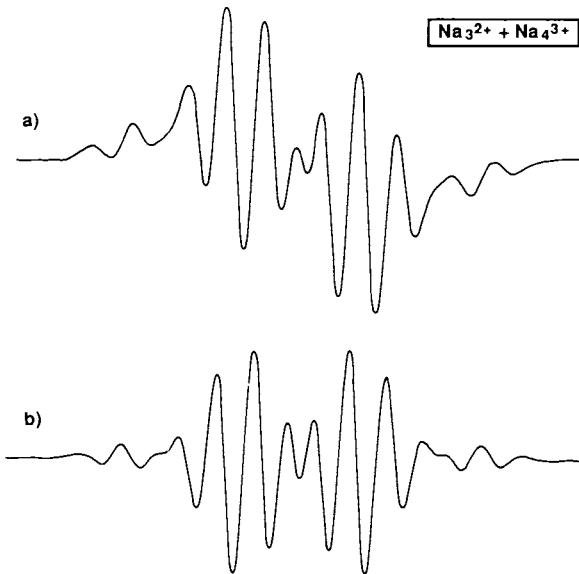


Abb. 2. Simulierte ESR-Spektrum für ein Gemisch aus Na_3^{2+} - und Na_4^{3+} -Zentren: a) erste, b) zweite Ableitung.

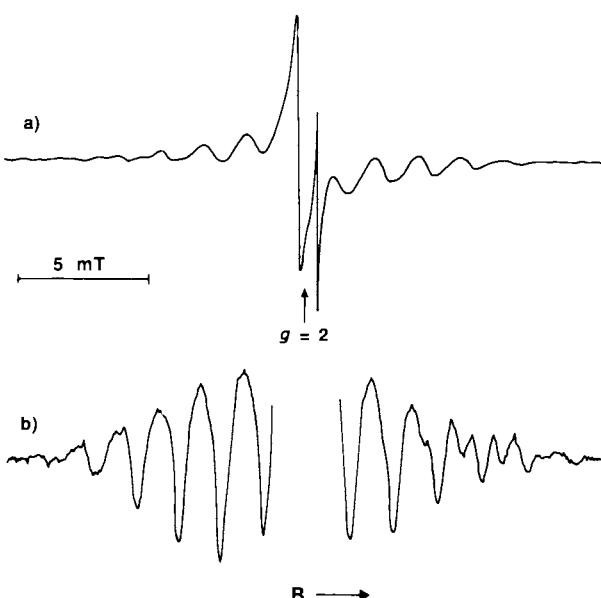


Abb. 3. ESR-Spektrum von $\text{K}_{56}\text{-Y}$ nach Reduktion mit einer Lösung von Lithiummetall in Butylamin: a) erste, b) zweite Ableitung.

nahe, daß der Zeolith als Wirt für zwei solche Cluster in etwa gleicher Zahl fungiert. Eine ähnliche Situation tritt im Na-X -Zeolith nach Reaktion mit Alkalimetalldampf auf. Das ESR-Spektrum liefert hier den Beweis für die Anwesenheit von Na_4^{3+} - und Na_6^{5+} -Clustern^[4].

Die Reduktion der Zeolithe $\text{K}_{56}\text{-Y}$ und $\text{K}_{87}\text{-X}$ lieferte strahlend blaue Festkörper, deren ESR-Spektren qualitativ denen ähnlich waren, die nach der Reaktion derselben Zeolithe mit K-Dampf erhalten wurden^[2, 3, 5], und die die Anwesenheit von K_4^{3+} bzw. K_3^{2+} belegen. In Abwesenheit von überschüssigen K-Atomen ist das Spektrum des mit solvatisierten Elektronen reduzierten $\text{K}_{56}\text{-Y}$ -Zeoliths (Abb. 3) viel besser aufgelöst als das Spektrum, das nach Umsetzung desselben Zeoliths mit K-Dampf erhalten wurde; insbesondere die zweite Ableitung zeigt deutlich die Sekundärsignale auf der Hochfeldseite, die erstmals von Harrison et al.^[3] beobachtet wurden. Diese Signale können entweder ein Hinweis auf andere paramagnetische Zentren sein oder einfach aus der Anisotropie des Spektrums von K_4^{3+} selbst resultieren. Zur Untersuchung dieser Frage werden weitere Arbeiten durchgeführt.

Experimentelles

Aus den Zeolithen $\text{Na}_{56}\text{-Y}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 2.4$) und $\text{Na}_{87}\text{-X}$ (1.2) (Laporte) wurden die K- und Li-haltigen Proben durch Standard-Ionenaustauschmethoden hergestellt [13]. Die Kristallinität der so erhaltenen Festkörper wurde durch Röntgenbeugung geprüft und ihre Zusammensetzung durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Zur Vorbereitung für die Reaktion wurde der Zeolith (typischerweise etwa 1 g) in ein Schlenk-Rohr (Pyrex) gegeben, das mit einem starken Detergens gereinigt und mit Leitungs- und destilliertem Wasser gründlich gespült worden war, und ca. 12 h auf 500°C erhitzt. Das Gefäß wurde dann mit einem Vakuumpumpenstand verbunden, allmählich auf 450°C erhitzt und in ca. 12 h auf etwa 10^{-5} mbar evakuiert. Anschließend wurde der Zeolith unter Argon in Propylamin oder Butylamin suspendiert, bevor hochgereinigtes Li-Granulat zugegeben wurde. Dieses Granulat war in Hexan, Toluol, wieder Hexan und schließlich durch mehrständiges Rühren unter Argon im gleichen Amin gereinigt worden. Diese Reinigungsmethode hatte sich als besonders effektiv für das gründliche Entfernen der Oxid/Nitrid-Überzüge auf den Li-Granulaten erwiesen. Wenn nach der Zugabe von Li zum Zeolith zu irgendeinem Zeitpunkt der Rührer abgestellt wurde, konnte die Diffusion der charakteristischen blauen Farbe der solvatisierten Elektronen von der Li-Oberfläche in die Lösung beobachtet werden. Nach bis zu 72 h Röhren der Suspension wurde der gebildete farbige Festkörper abfiltriert, mit Hexan gewaschen und in eine Glovebox (Ar) überführt, um dort in ein luftdichtes ESR-Röhrchen abgefüllt zu werden. Die ersten und zweiten Ableitungen der ESR-Spektren der Produkte wurden bei Raumtemperatur mit einem Varian-E-109-Spektrometer im X-Band (etwa 9.3 GHz) aufgezeichnet.

Eingegangen am 21. Juni 1991 [Z 4741]

CAS-Registry-Nummern:
 Na_4^{3+} , 12596-68-8; Na_3^{2+} , 103637-08-7; Na, 7440-23-5; K_4^{3+} , 90836-71-8; K_3^{2+} , 103637-07-6; K, 7440-09-7.

- [1] J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai, V. Schomaker, *Discuss. Faraday Soc.* 41 (1966) 328.
- [2] P. P. Edwards, M. R. Harrison, J. Klinowski, S. Ramdas, J. M. Thomas, D. C. Johnson, C. J. Page, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 982.
- [3] M. R. Harrison, P. P. Edwards, J. Klinowski, J. M. Thomas, D. C. Johnson, C. J. Page, *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 330.
- [4] P. A. Anderson, P. P. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 915.
- [5] P. A. Anderson, R. J. Singer, P. P. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 914; P. A. Anderson, *Dissertation*, Cambridge University 1990.
- [6] U. Westphal, G. Geismar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 508 (1984) 165.
- [7] L. R. M. Martens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Nature* 315 (1985) 568; L. R. M. Martens, P. J. Grobet, W. J. M. Vermeiren, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 935.
- [8] P. J. Grobet, L. R. M. Martens, W. J. M. Vermeiren, D. R. C. Huybrechts, P. A. Jacobs, *Z. Phys. D* 12 (1989) 37.
- [9] K. B. Yoon, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 510.
- [10] P. H. Kasai, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3322.
- [11] S. Beran, *J. Phys. Chem. Solids* 43 (1982) 221; E. E. Dimukhambetov, V. I. Lygin, E. G. Chadiarov, *Zh. Fiz. Khim.* 62 (1988) 226.
- [12] Die zentralen Bereiche dieser Spektren (im wesentlichen eine oder mehrere scharfe, intensive Signale, hervorgerufen durch die Reduktionslösung) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.
- [13] Siehe H. S. Sherry, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1158; der Li-Austausch wurde bei Temperaturen von $60\text{--}70^\circ\text{C}$ durchgeführt.