

Zur Adsorption von Olefinmolekülen in Zeolithen

Hansjörg Herden^a, Wolfgang Meiler^{b, *} und Wolfgang Robien^c

Sektionen ^a Chemie und ^b Physik, Karl-Marx-Universität,
DDR-7010 Leipzig, Deutsche Demokratische Republik

^c Institut für Organische Chemie,
Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 6. Oktober 1987. Angenommen 11. November 1987)

On the Adsorption of Olefine Molecules in Zeolites

The interaction between 1-olefine molecules and Na⁺ ions in zeolites of type NaY were studied by ¹³C NMR spectroscopy and quantum chemical calculations. Characteristic chemical shifts of olefinic carbon atoms indicate a terminal arrangement of the cation near the olefinic part of the molecule.

(Keywords: Zeolites; Olefine molecules; NMR; Chemical shift; Quantum chemical calculations; CNDO)

Einleitung

Mittelkettige 1-Olefine stellen wertvolle organische Zwischenprodukte der chemischen Industrie dar, die u. a. zur Herstellung nichtionogener Tenside eingesetzt werden. Zur Gewinnung dieser Olefine wird ein entsprechendes Paraffingemisch dehydriert, wobei jedoch der Umsatz auf Grund des Reaktionsverlaufes auf ca. 10% begrenzt bleiben muß. Mit Hilfe der Selektivadsorption an Zeolithen (z. B. NaX- oder NaY-Zeolith) lassen sich die gebildeten Olefine relativ leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen.

Zum besseren Verständnis der bei diesem Prozeß ablaufenden Elementarvorgänge sowie zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte wurden in der Vergangenheit zahlreiche experimentelle Methoden und theoretische Ansätze verwendet [1]. Bei der Ermittlung bestimmter Adsorptionseigenschaften der homologen Reihe der 1-Olefine an NaX- und NaY-Zeolithen wurde eine ausgeprägte Oszillation in Abhängigkeit von der Kettenlänge gefunden, die mit der Alternierung der Dipolmomente erklärt werden konnte [1, 2].

Erste quantenchemische Berechnungen an isolierten Olefin-Konformeren [3] lieferten eine physikalische Erklärung für ein derartiges Verhalten.

Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus der Adsorption wurde in der vorliegenden Arbeit die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingesetzt, mit der es möglich ist, Veränderungen in der elektronischen Umgebung der einzelnen Kohlenstoffatome der Moleküle infolge der Adsorptionswechselwirkung zu beobachten. Darüber hinaus werden mit einem speziellen semiempirischen Molekülberechnungsverfahren die Wechselwirkung der homologen 1-Olefine mit den als Adsorptionszentren wirkenden Natriumionen berechnet und die ^{13}C -NMR-Verschiebungen bestimmt.

Experimentelles

Als Adsorbens kam ein technischer NaY-Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von 2.6 (Hersteller: VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Deutsche Demokratische Republik) zum Einsatz. Die Aktivierung der Zeolithe erfolgte durch Erhitzen unter Vakuum (Druck etwa 1 Pa) bis auf 670 K und Evakuierung bei 670 K im Verlaufe von 20 h bis zu einem Druck von $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Pa. Danach wurden die Zeolithe im Vakuum mit 1-Olefinen (p. a.) beladen. Die Beladung erfolgte durch Zerschlagen einer Glasampulle im Vakuum über dem aktivierten Zeolith, in der sich eine vorher berechnete Menge (Porenausfüllungsgrad $\Theta \approx 0.8$) des entsprechenden 1-Olefins befand. Anschließend wurden die Proben abgeschmolzen und 5 Stunden bei 350 K getempert.

Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte an Spektrometern HX-90 und MSL 300. Wegen der noch ausreichenden Beweglichkeit der in den Hohlräumen der Zeolithe absorbierten Moleküle konnten die Messungen unter Bedingungen der Aufnahme von Flüssigkeitsspektren durchgeführt werden.

Grundlagen der Berechnungen

Zur Berechnung der Elektronenstruktur und zur Bestimmung der magnetischen Abschirmkonstanten kam das Programm NMRCINDO-80 zum Einsatz [4]. Wegen der Einbeziehung der Na^+ -Ionen in die Berechnungen wurde das Programm nur in der CNDO-Version verwendet. Bis auf $\beta_{\text{H}}^0 = -14.31$ eV und $\beta_{\text{C}}^0 = -16.57$ eV arbeitet das Programm mit Standardparametern. Nach der üblichen Energieberechnung erfolgt die rechenzeitaufwendige Bestimmung der Konstanten der magnetischen Abschirmung für jedes Atom mit finiter Störungstheorie und unter Einbeziehung eichursprungsinvarianter Atomorbitale. Die Berechnungen erfolgten an einem Computer VAX 11/750. Die CPU-Zeiten z. B. für ein Supermolekül 1-Decen/ Na^+ lagen bei etwa 5 Stunden. Bei der Ermittlung der Molekülgeometrien fanden Daten aus [5] Verwendung.

Ergebnisse und Diskussion

^{13}C -NMR-Untersuchungen

Die Untersuchung des Verhaltens von Molekülen in porösen Festkörpern, wie z. B. Zeolithen, mit den Methoden der NMR-Spektroskopie hat

in den letzten Jahren eine Reihe wertvoller Erkenntnisse gebracht [6]. Adsorptive und katalytische Eigenschaften der Zeolithe lassen sich durch das Studium der adsorbierten Moleküle gut charakterisieren. Einen besonderen Stellenwert nimmt hierbei die hochauflösende ^{13}C -NMR-Spektroskopie ein, weil mit dieser Methode selbst kleinste Änderungen in der elektronischen Struktur der adsorbierten Moleküle nachweisbar sind. Frühere Untersuchungen [7, 8] zeigten, daß bei der Adsorption von kurzkettigen 1-Olefinen (1-Propen, 1-Buten) charakteristische ^{13}C -NMR-Verschiebungen in Abhängigkeit von den jeweiligen Adsorptionszentren zu beobachten sind. Im Fall von Na-Zeolithen (bzw. mit anderen Alkalikationen ausgetauschten Typen) sind relativ große Resonanzverschiebungen des in der Kette zweiten Kohlenstoffatoms nach niedrigeren Magnetfeldstärken zu beobachten. Ausführliche experimentelle Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen an Olefin- Na^+ -Supermolekülkomplexen führten zu dem Schluß, daß die als Adsorptionszentren wirkenden Na^+ -Ionen die Ursache für die beobachteten ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind [7—11].

Ebensolche typischen Verschiebungen treten bei der Adsorption der längerkettigen Moleküle auf (vgl. Tabelle 1). In Abb. 1 ist als Beispiel das Spektrum von 1-Octen am Zeolith NaY dargestellt. Die im Vergleich zum Spektrum einer gelösten Substanz stark verbreiterten Resonanzlinien resultieren aus der eingeschränkten Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle. Trotzdem sind die Resonanzlinien bis auf einige der $-\text{CH}_2-$ -Gruppen deutlich voneinander getrennt.

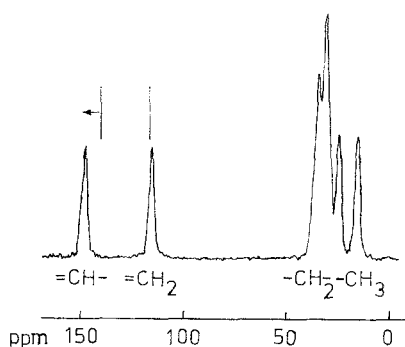


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von 1-Octen im Zeolith NaY. Meßbedingungen: Protonenbreitbandenkopplung, Meßfrequenz 75.5 MHz, 4840 Akkumulationen, Impulsbreite 7.5 μs . Die Linienlagen der olefinischen Kohlenstoffatome von flüssigen 1-Octen-Molekülen sind durch Striche angedeutet. 0 ppm entspricht der Linienlage von Tetramethylsilan

Tabelle 1. Experimentelle ^{13}C -NMR-Verschiebungen der olefinischen C-Atome von 1-Olefinen in NaY-Zeolithen. Werte in ppm relativ zu den Linien der flüssigen Olefine und positiv für Verschiebungen nach niedrigeren Magnetfeldstärken, Fehler: ± 0.5 ppm

	^{13}C -NMR-Verschiebungen	
	=CH ₂	=CH--
1-Hexen	-1.5	5.1
1-Hepten	-1.5	5.1
1-Octen	-0.5	6.5
1-Nonen	-0.3	6.5
1-Decen	-0.5	7.6
1-Dodecen	-2.3	5.2
1-Tridecen	0	3.3

Molekültheoretische Berechnungen

a) Isolierte Moleküle

In die Rechnungen wurden die Moleküle 1-Hexen bis 1-Undecen einbezogen. Die aus der berechneten Elektronenstruktur bestimmten Dipolmomente der isolierten 1-Olefine stimmen für die cisoiden Molekülstrukturen (vgl. Abb. 2) gut mit den experimentellen Werten überein (Tabelle 2), die ausgeprägte Alternierung der Werte kommt deutlich zum Ausdruck. Die Werte liegen näher an den experimentellen Daten als die mit der CNDO/2-Standardparametrisierung ermittelten [3]. Für die angegebenen Moleküle wurden die kernmagnetischen Abschirmkonstanten der Kohlenstoffatome bestimmt. Zum Vergleich mit experimentellen

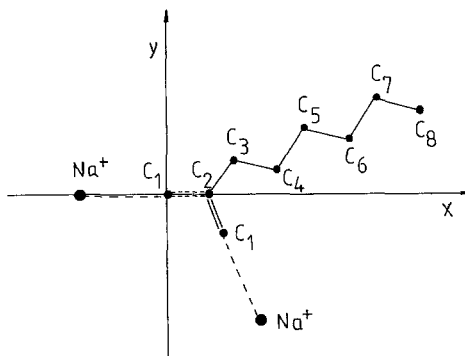


Abb. 2. Schematische Darstellung der Geometrie der 1-Olefinmoleküle und der angelagerten Na⁺-Ionen (der Abstand C₁—Na⁺ beträgt 0.32 nm): cisoiden und transoiden (gestrichelte Doppelbindung) Struktur

Tabelle 2. Dipolmomente von 1-Olefinmolekülen in D

	Programm NMRCINDO-80		Experimentell [15]
	cisoide Struktur	transoide Struktur	
1-Hexen	0.48	0.46	0.46 ± 0.03
1-Hepten	0.62	0.48	0.63 ± 0.02
1-Octen	0.48	0.47	0.42 ± 0.02
1-Nonen	0.62	0.48	0.59 ± 0.02
1-Decen	0.49	0.47	0.42 ± 0.02
1-Undecen	0.62	0.48	0.53 ± 0.01

Werten müssen sie auf eine Referenz bezogen werden. Üblicherweise werden in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie diese Werte als chemische Verschiebungen relativ zur Linienlage der Kohlenstoffatome des Tetramethylsilans angegeben, hier wurde aber Methan als Referenz für die Rechnungen verwendet. Da eine systematische Untersuchung der isolierten Moleküle nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, soll nur am Beispiel des 1-Octen die Leistungsfähigkeit des verwendeten Verfahrens demonstriert werden. In der Abb. 3 sind die für die cisoide bzw. transoide Struktur berechneten ^{13}C -NMR-Spektren den experimentell bestimmten Werten [12, 13] (die auch auf die Linienlage von Methan [14] umgerechnet wurden) gegenübergestellt. Bis auf eine ungenaue Zuordnung der $-\text{CH}_2-$ Gruppen, die auf Grund der sehr ausgeglichenen Elektronendichte dicht beieinander liegen, wird das experimentelle Spektrum gut widerspiegelt. Ähnliches gilt für die anderen Olefinmoleküle.

b) Supermolekülkomplexe

Der rechnerischen Ermittlung der chemischen Verschiebung der adsorbierten Moleküle liegt die experimentell gefundene Aussage zugrunde, daß die beobachteten chemischen Verschiebungen in erster Linie durch die Wechselwirkung mit den Na^+ -Ionen in den großen Hohlräumen der Zeolithe bewirkt werden. Deshalb wurden als Modellfälle für die adsorbierten Moleküle Anlagerungsstrukturen bestehend aus den cisoiden bzw. transoiden Molekülen und isolierten Na^+ -Ionen angenommen (Abb. 2). Infolge der Größe der hier verwendeten Strukturen und der damit verbundenen Rechenzeiten erfolgte keine Optimierung hinsichtlich Wechselwirkungsenergie bzw. chemischer Verschiebung. Resultierend aus Untersuchungen an kurzketigen Olefinen [7] wurden die Anlagerungsstrukturen berechnet, in denen das Na^+ -Ion in Verlängerung der Doppelbindung endständig mit den Olefinmolekülen in Wechselwirkung steht. Der Abstand zwischen dem Ion und dem C_1 -Atom betrug 0.32 nm. In

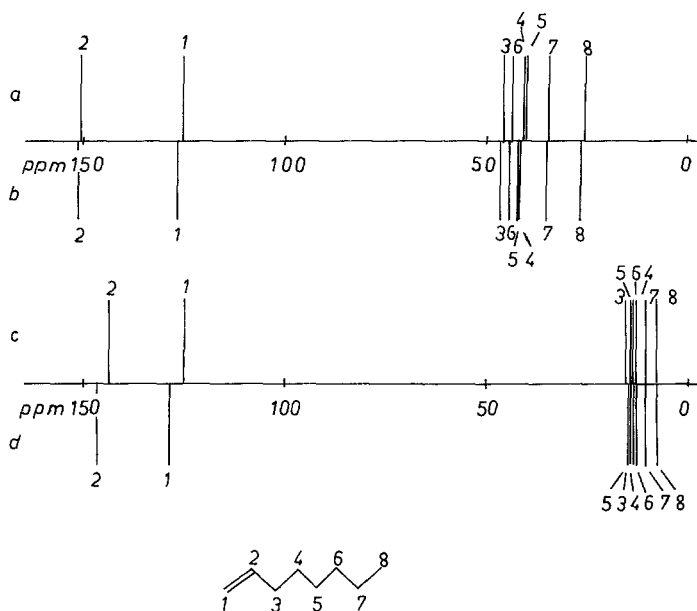


Abb. 3. Schematische Darstellung der ¹³C-NMR-Linienlagen von 1-Octen bezogen auf Methan [14]: *a, b* experimentelle Spektren [12, 13]; *c, d* berechnete Spektren für die cisoiden bzw. transoiden Molekülstruktur

Tabelle 3. Berechnete ¹³C-NMR-Verschiebungen der mit Na⁺-Ionen in Wechselwirkung stehenden Olefinmoleküle. Werte in ppm relativ zu den Linien der isolierten Olefinmoleküle und positiv für Verschiebungen zu niedrigeren Magnetfeldstärken. Die oberen Zahlen stehen für die cisoiden, die unteren Zahlen für die transoiden Molekülstrukturen

	¹³ C-NMR-Verschiebungen			
	=CH ₂	=CH—	(—CH ₂ —) _n	—CH ₃
1-Hexen/Na ⁺	-17.6	13.2	2.7 ... -1.1	0.5
	-17.3	14.0	2.3 ... 0.7	0.8
1-Hepten/Na ⁺	-17.7	13.2	2.8 ... -1.0	0.7
	-17.5	14.3	2.4 ... 0.5	0.4
1-Octen/Na ⁺	-17.5	13.5	2.8 ... -1.0	0.4
	-17.3	14.3	2.5 ... 0.4	0.5
1-Nonen/Na ⁺	-17.8	13.5	2.9 ... -0.9	0.5
	-17.5	14.6	2.5 ... 0.1	0.4
1-Decen/Na ⁺	-17.7	13.8	3.0 ... -1.0	0.4
	-17.4	14.7	2.5 ... 0.2	0.5

Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen der berechneten Supermoleküle relativ zu den isolierten Olefinmolekülen zusammengestellt. Es wird deutlich, daß die berechneten Werte qualitativ den experimentell gefundenen Resultaten entsprechen. Die Wechselwirkung mit den Na^+ -Ionen führt zu typischen Verschiebungen der olefinischen Kohlenstoffatome. Insbesondere wird für das C_2 -Atom ($=\text{CH}-$) eine starke Verschiebung der Resonanzlinie nach niedrigeren Magnetfeldstärken berechnet.

Beim Vergleich der experimentellen mit den berechneten Werten ist zu bedenken, daß für die Moleküle in den Zeolithhohlräumen weitere Wechselwirkungen (zu anderen Atomen des Kristallgitters bzw. zu anderen Olefinmolekülen) auftreten. Zusätzlich können zu den berechneten idealisierten Anlagerungsstrukturen auf Grund der Beweglichkeit der langkettigen Olefine weitere energetisch bevorzugte Konformere existieren.

Aus den erhaltenen Befunden und unter Berücksichtigung der Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen [1] und der systematischen quantenchemischen Rechnungen an kurzkettigen Olefinmolekülen [7, 10] kann vermutet werden, daß die ersten vier C-Atome der 1-Olefine bevorzugt eine cisoide Anordnung bilden, bei der die Größe des Dipolmomentes einen spürbaren Einfluß auf die Wechselwirkungsenergie ausüben kann.

Literatur

- [1] Messow U, Lange W, Herden H, Einicke W-D, Quitzsch K, Schöllner R (1982) Chem Techn 35: 144
- [2] Herden H, Einicke W-D, Messow U, Schöllner R, Rudzinsky W, Michalek J (1984) Z Chem 24: 274
- [3] Herden H, Einicke W-D, Kluge G, Messow U, Schöllner R (1985) Z Chem 25: 224
- [4] Vauthier EC (1980) NMRCINDO-80, QCPE Program 441
- [5] Sutton LE (1958) Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. Chem Soc, London
- [6] Pfeifer H, Meiler W, Deininger D (1983) Nuclear magnetic resonance of organic compounds adsorbed in porous solids, annual reports on NMR spectroscopy, vol 15. Academic Press, London, p 291
- [7] Meiler W, Weller T, Michel D, Lochmann R (1983) Z Chem 23: 263
- [8] Michel D, Meiler W, Pfeifer H (1976) J Molecular Catal 1: 85
- [9] Weller T, Lochmann R, Meiler W, Köhler H-J (1982) J Phys Chem 86: 3269
- [10] Lochmann R, Meiler W (1977) Z Phys Chem (Leipzig) 258: 1059
- [11] Meiler W, Deininger D, Michel D (1977) Z Phys Chem (Leipzig) 258: 139
- [12] Dorman DE, Jautelat M, Roberts JD (1971) J Org Chem 26: 2757
- [13] Johnson LF, Jankowski WC (1972) Carbon-13 NMR spectra. Wiley, New York
- [14] Jackowski K, Raynes WT (1977) Mol Phys 34: 465
- [15] Geiseler G, Pilz E (1962) Chem Ber 95: 96