

Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit umfaßt Untersuchungen über das Adsorptionsverhalten der Diazine Pyrazin und Pyrimidin in verschiedenen kationenausgetauschten Faujasiten. Hierzu wurden schwingungsspektroskopische Techniken, Monte-Carlo-Simulationen und quantenchemische ab-initio-Berechnungen eingesetzt.

Das Schwingungsverhalten von Pyrazin und Pyrimidin wurde zunächst im freien Zustand untersucht und es wurde eine Zuordnung der Banden vorgenommen. Hierzu wurden quantenchemische Berechnungen mit der MP2-Methode und der DFT-Methode B3-P86 herangezogen.

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der Moleküle lassen sich die in-plane-Ringdeformationsmoden im Bereich von 1600 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} heranziehen. Diese zeigen bei Adsorption eine Blauverschiebung, die mit sinkender Lewis-acidität der Kationen des Zeolithen abnimmt. Bei Adsorption im NaX-Zeolithen wurden für Pyrazin und Pyrimidin jeweils zwei verschiedene Adsorptionspositionen gefunden. Eine der Positionen wurde erst nach Erhitzen vollständig besetzt.

Aus den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulationen wird deutlich, daß die Sondenmoleküle über das freie Elektronenpaar an einem Stickstoffatom in Wechselwirkung mit Extragitterkationen des Wirtsystems stehen. Hierbei handelt es sich um Kationen auf SII-Positionen im NaY und um Kationen auf SII- bzw. SIII-Positionen im Fall von NaX. Für eine Simulation dieser Anordnung mittels quantenchemischer Verfahren wurde ein einfaches Modell bestehend aus einem Sondenmolekül in edge-on-Wechselwirkung mit einem Kation gewählt. Die Verschiebungen der in-plane-Ringdeformationsmoden gegenüber der Gasphase stimmen für dieses Modell gut mit den experimentell beobachteten Verschiebungen überein. Für die zweite Adsorptionsposition im NaX kommt nach den MC-Simulationen eine Anordnung in Betracht, in der das Sondenmolekül gleichzeitig mit einem Kation auf SII- und einem auf SIII-Position wechselwirkt. Für die QC-Simulation einer solchen Anordnung wurde wiederum ein einfaches Modell des Sondenmoleküls in Wechselwirkung mit zwei Natriumionen gewählt. Auch hier stimmen die berechneten Verschiebungen mit den experimentellen Werten überein.

Zusätzlich zu diesen starken Wechselwirkungen gibt es aus Clusterberechnungen Hinweise darauf, daß zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Protonen der Sondenmoleküle mit Gerüstsauerstoffatomen eine Rolle spielen.

Abstract

In the present study the adsorption behaviour of the diazines pyrazine and pyrimidine in cation exchanged faujasites was investigated. With this aim vibrational spectroscopic techniques, Monte-Carlo simulations and quantum chemical ab initio calculations were applied.

In a first step the vibrational properties of pyrazine and pyrimidine in the gas phase were studied and an assignment of the experimentally observed bands to the normal modes was performed. For the assignment quantum chemical calculations with the MP2 method and the DFT method B3-P86 were conducted.

The in-plane ring bending modes of the molecules in the range between 1200 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} can be used as indicators for the nature of adsorption. The bands show blueshifts upon adsorption. The shift is reduced with decreasing Lewis acidity of the exchangeable cations in the zeolite. Upon adsorption of pyrazine and pyrimidine in NaX two different adsorption sites were found for each molecule. One of these sites was fully occupied only after heating.

The results of the Monte-Carlo simulations show that the probe molecules interact with a cation on an extraframework site via the lone electron pair of a nitrogen atom. The cations are on an SII position in NaY and on SII or SIII positions in NaX. For a simulation of this type of arrangement with quantum chemical methods a simple model consisting of the probe molecule in edge-on interaction with an isolated cation was chosen. The shifts of the in-plane ring bending modes compared to the gas phase for this model are in good agreement with the experimental data. On the second adsorption site in NaX the probe molecule is in simultaneous interaction with cations on an SII and an SIII position according to the MC simulations. For a QC simulation of this type of arrangement a simple model of a probe molecule in interaction with two cations was used. In this case the agreement between calculation and experiment is good as well.

In addition to this strong interactions a weaker interaction between hydrogen atoms of the probe molecules and framework oxygen atoms was found by cluster calculations.