

# Eine Mausefalle für Carbenium-Ionen: NMR-Detektive bei der Arbeit

Gerd Buntkowsky\* und Torsten Gutmann

Dichtefunktionalrechnungen · Festkörper-NMR-Spektroskopie  
Heterogene Katalyse · Oberflächenspezies · Zeolithe

**T**rotz der enormen Bedeutung der heterogenen Katalyse<sup>[1]</sup> für großtechnische Prozesse in der chemischen Industrie besteht noch immer eine große Wissenslücke bezüglich der Prozesse und Reaktionsintermediate, die am Katalysator eine Rolle spielen. Das tiefere Verständnis dieser Oberflächenprozesse ebnet neue Wege für ein rationales Katalysatordesign, das bisher stark auf empirischen Methoden und chemischer Intuition aufgebaut ist.

Konventionelle oberflächenempfindliche Techniken machen diese Kenntnisse zwar für wohldefinierte Systeme (z. B. nackte Metalloberflächen) zugänglich, sind aber für eine große Anzahl von „realen“ Katalysatorsystemen ungeeignet. Deren Untersuchung bedarf daher anderer Verfahren. Die Multikern-Festkörper-NMR-Spektroskopie ist eine Technik, die ein detailliertes atomistisches Verständnis lokaler Oberflächenstrukturen und reaktiver Prozesse an Grenzflächen ermöglicht. Während Festkörper-NMR-spektroskopische Techniken bereits seit Jahren für die Untersuchung von zeolithartigen Alumosilicaten mit großen Porositäten und spezifischen Oberflächen eingesetzt werden,<sup>[2]</sup> wurden erst kürzlich Verfahren entwickelt, welche die Untersuchung von verschiedenen anderen Heterogenkatalysatoren mit kleineren spezifischen Oberflächen ermöglichen.

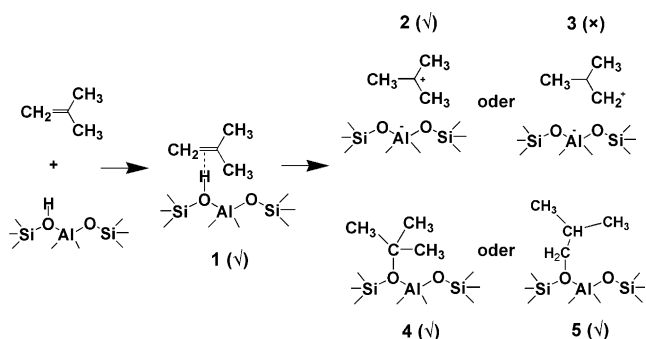
Im Allgemeinen liefert die Festkörper-NMR-Spektroskopie nur eine geringe Anzahl an spektroskopischen Parametern, wie chemische Verschiebungen, Quadrupolkopplungskonstanten und dipolare Wechselwirkungen, und kann somit kein vollständiges Bild der Prozesse an komplexen Oberflächen geben. Aus diesem Grund hängt die Interpretation von NMR-Spektren fast immer von Modellannahmen ab und benötigt eine detaillierte Modellierung der beteiligten Spezies, die gewöhnlich mithilfe quantenchemischer Rechnungen, wie Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen, erfolgt. Diese Kombination aus DFT-Rechnungen und Festkörper-NMR-Spektroskopie ist gegenwärtig einer der effektivsten

Ansätze für die spektroskopische Charakterisierung von „realen“ Katalysatorsystemen.

In einer aktuellen Veröffentlichung,<sup>[3]</sup> die sich wie ein Detektiv-Roman liest, hat eine Arbeitsgemeinschaft aus den Gruppen um Hunger, Xie und Li diese Kombination erfolgreich angewendet, um eine seit langem ungelöste Frage im Bereich der Zeolith-Katalyse zu beantworten, nämlich die nach dem Auftreten und der Rolle von *tert*-Butyl-Kationen an festen Säuren. Das *tert*-Butyl-Kation ist ein Carbenium-Ion,<sup>[4]</sup> das als Reaktionsintermediat bei der Buten/Isobuten-Umwandlung an sauren Zeolithen diskutiert wurde. Während verschiedene andere Carbenium-Ionen an festen Säuren mit NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie identifiziert wurden, blieb das im Zeolith versteckte *tert*-Butyl-Kation trotz intensiver Forschungen unentdeckt.

Das größte Hindernis für die Beobachtung dieses Kations ist seine Kurzlebigkeit, die es für <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS = Rotation um den magischen Winkel) praktisch unsichtbar macht. Zur Lösung dieses Problems hatten die Autoren die Idee, das Kation durch Ammoniak abzufangen und somit ein stabiles Reaktionsintermediat zu bilden, das sie anschließend <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersuchen konnten.

Im ersten Schritt ihrer Untersuchung haben die Autoren eine sorgfältige quantenchemische Modellierung der möglichen Adsorptionszustände und Oberflächenspezies ausgehend von Isobuten durchgeführt (Schema 1), die mit der Oberfläche des Zeoliths wechselwirken. Damit konnten die



**Schema 1.** Mögliche Adsorptionszustände und Spezies, die durch Isobuten an der Oberfläche von sauren Zeolithen gebildet werden (✓ und × bedeutet, dass die entsprechenden Spezies stabil bzw. nicht stabil auf sauren Zeolithen sind). Wiedergabe aus Lit. [3].

[\*] Prof. Dr. G. Buntkowsky  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,  
Technische Universität Darmstadt  
Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt (Deutschland)  
E-Mail: gerd.buntkowsky@chemie.tu-darmstadt.de  
Dr. T. Gutmann  
Technische Universität Darmstadt  
Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt (Deutschland)

Bindungsenergien und die optimalen Temperaturbereiche für die Bindungsbildungen aufgeklärt werden. Im nächsten Schritt mussten die Autoren mögliche stabile Produkte der Coadsorption von Isobuten und Ammoniak im Zeolith modellieren und den Katalysator identifizieren, um mit hoher Wahrscheinlichkeit das *tert*-Butyl-Kation zu finden.

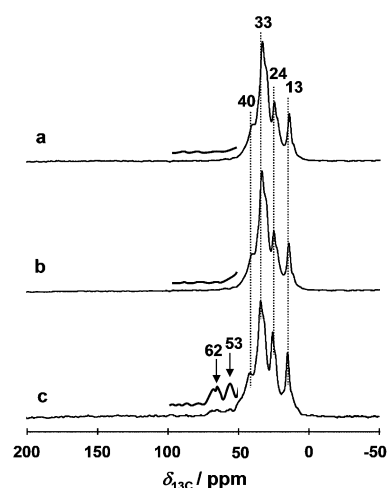
Durch ihre Rechnungen konnten sie H-ZSM-5-Zeolithe mit einem Silicium/Aluminium-Verhältnis von 12,5 als potenzielle Kandidaten identifizieren. Diese Zeolithe wurden mit verschiedenen Mengen Isobuten beladen und anschließend bei verschiedenen Temperaturen behandelt, um den optimalen Temperaturbereich für die Identifizierung des *tert*-Butyl-Kations zu finden. Hierzu wurde die Bildung verschiedener chemischer Spezies mittels  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie verfolgt. Diese Studien zeigten, dass die Experimente bei Temperaturen unterhalb 473 K durchgeführt werden sollten, um die Bildung anderer Produkte und Kationen zu unterbinden, welche die Detektion des *tert*-Butyl-Kations verhindern können.

Der letzte Schritt, um die Falle für das Kation zu stellen, war das Finden eines geeigneten Weges, um Ammoniak in den Zeolith zu bringen, was prinzipiell *ex situ* und *in situ* möglich ist. Beim *Ex-situ*-Weg wird zunächst nur Isobuten adsorbiert und der Zeolith anschließend erwärmt. Danach wird Ammoniak adsorbiert, um das Kation einzufangen. Beim *In-situ*-Weg wird eine Gasmischung aus Isobuten und Ammoniak adsorbiert und der Zeolith anschließend erwärmt. Die Untersuchung der so gewonnenen Proben mittels  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie zeigte, dass nur der *In-situ*-Weg geeignet ist, um das *tert*-Butyl-Kation in Form des stabilen *tert*-Butylammonium-Kations einzufangen. Dieser Befund untermauert die früheren Arbeiten von Haw et al.<sup>[5]</sup> und Sauer et al.,<sup>[6]</sup> die nahelegten, dass die kurze Lebensdauer des *tert*-Butyl-Kations das Abfangen durch Ammoniak über den *Ex-situ*-Weg verhindert.

Mit diesem letzten Schritt ist die Falle gestellt, um das *tert*-Butyl-Kation mithilfe protonenkoppelter  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie zu fangen.

Abbildung 1 vergleicht die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren, die nach a) *Ex-situ*- und b) *In-situ*-Beladung des Zeoliths sowie c) nach anschließendem Erhitzen aufgenommen wurden. Gegenüber (a) und (b) werden im Spektrum (c) zwei neue Signale bei  $\delta = 62$  und  $53$  ppm sichtbar. Während der Ursprung des Signals bei  $\delta = 62$  ppm den Alkoxy-Spezies zuzuordnen ist, die durch Reaktionen an der Oberfläche des Zeoliths gebildet werden, entspricht das Signal bei  $\delta = 53$  ppm der spektroskopischen Signatur des quartären Kohlenstoffatoms des *tert*-Butylammonium-Kations.

Um diese Zuordnung zu untermauern, berechneten die Autoren die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung mittels DFT-Methoden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen stimmen exzellent mit dem experimentellen Wert der chemischen Verschiebung überein. Dies belegt, dass es zweifelsfrei möglich ist, das *tert*-Butyl-Kation, das an H-ZSM-5-Zeolithen durch Umwandlung von Isobuten gebildet wird, einzufangen und nachzuweisen. Dies geschieht durch Einfangen mittels Ammoniak sowie durch den Nachweis mithilfe einer Kombination von Festkörper-NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen.



**Abbildung 1.**  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der H-ZSM-5-Katalysatoren, aufgenommen nach Beladung mit a) Isobuten und b) anschließender *Ex-situ*-Beladung mit Ammoniak sowie c) nach *In-situ*-Beladung mit Isobuten und Ammoniak und anschließendem Erhitzen bei 473 K für 5 min. Wiedergabe aus Lit. [3].

Die Bedeutung der Arbeit von Hunger, Xie, Li und ihren Mitarbeitern geht jedoch über die Detektion des *tert*-Butyl-Kations hinaus: Mit ihrem exzellenten Stück Detektivarbeit haben sie eindrucksvoll die Schlagkraft der Kombination moderner Festkörper-NMR-Spektroskopiemethoden und sorgfältiger chemischer Modellierung zur Untersuchung der Oberflächenchemie von „realen“ Katalysatorsystemen demonstriert.

Betrachtet man die gegenwärtigen Entwicklungen im Bereich der Empfindlichkeitssteigerung der Festkörper-NMR-Spektroskopie über indirekte Detektion,<sup>[7]</sup> dynamische Kernpolarisation (DNP)<sup>[8]</sup> oder Deuterium-MAS-NMR-Spektroskopie,<sup>[9]</sup> welche die notwendigen spezifischen Oberflächen der Katalysatoren drastisch verringern, sowie neuere Entwicklungen im Bereich der quantenchemischen Modellierung von Oberflächenspezies (z. B. Lit. [10]), ist in Zukunft die Lösung einer ganzen Reihe weiterer chemischer Rätsel zu erwarten, die auf der Strategie des Artikels von Hunger et al.<sup>[3]</sup> basiert.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9450–9451  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 9582–9584

- [1] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3465–3520; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 3531–3589.
- [2] a) J. Klinowski, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1988**, 18, 189–218; b) M. Hunger, *Solid State Nucl. Mag. Res.* **1996**, 6, 1.
- [3] W. Dai, C. Wang, X. Yi, A. Zheng, L. Li, G. Wu, N. Guan, Z. Xie, M. Dyballa, M. Hunger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, DOI: 10.1002/anie.201502748; *Angew. Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/ange.201502748.
- [4] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, Á. Molnár, J. Sommer, *Superacid Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2008**, S. 83–310.
- [5] N. D. Lazo, B. R. Richardson, P. D. Schettler, J. L. White, E. J. Munson, J. F. Haw, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9420–9425.
- [6] C. Tuma, T. Kerber, J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4678–4680; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4783–4786.
- [7] K. Mao, M. Pruski, *J. Magn. Reson.* **2009**, 201, 165–174.

- [8] a) F. Blanc, L. Sperrin, D. Lee, R. Dervisoglu, Y. Yamazaki, S. M. Haile, G. De Paepe, C. P. Grey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2431–2436; b) A. Lesage, M. Lelli, D. Gajan, M. A. Caporini, V. Vitzthum, P. Mieville, J. Alauzun, A. Roussey, C. Thieuleux, A. Mehdi, G. Bodenhausen, C. Coperet, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15459–15461; c) A. S. Lilly Thankamony, C. Lion, F. Pourpoint, B. Singh, A. J. Perez Linde, D. Carnevale, G. Bodenhausen, H. Vezin, O. Lafon, V. Polshettiwar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2190–2193; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2218–2221; d) T. Maly, G. T. Debelouchina, V. S. Bajaj, K. Hu, C. Joo, M. L. Mak-Jurkauskas, J. R. Sirigiri, P. C. A. v. d. Wel, J. Herzfeld, R. J. Temkin, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 052211.
- [9] a) J. García-Antón, M. R. Axet, S. Jansat, K. Philippot, B. Chaudret, T. Pery, G. Buntkowsky, H. H. Limbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2074–2078; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2104–2108; b) T. Gutmann, B. Walaszek, Y. Xu, M. Waechtler, I. d. Rosal, A. Grünberg, R. Poteau, R. Axet, G. Lavigne, B. Chaudret, H.-H. Limbach, G. Buntkowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11759–11767.
- [10] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* **2005**, *307*, 555–558.

Eingegangen am 29. Mai 2015  
Online veröffentlicht am 26. Juni 2015