
**Metall-organische Gerüstverbindungen: Simulation von
Strukturen und Adsorptionseigenschaften mittels Monte
Carlo- und Moleküldynamik-Methoden**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Sebastian Lilienthal

geboren am 7. Juni 1985 in Hannover

2015

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Franz Renz

Tag der Promotion: 16. Oktober 2015

Danksagung

Ich möchte mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Peter Behrens für die umfassende Betreuung und die Möglichkeit bedanken, eine interessante Aufgabenstellung zu bearbeiten. Er hat mich in seinen Arbeitskreis aufgenommen und mir damit die Möglichkeit gegeben, mein Interesse für Chemie mit meinem Hobby, der Informatik, zu verbinden.

Bei Herrn Prof. Dr. Franz Renz möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats und des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich für seine Teilnahme an meiner Disputation als Drittprüfer.

Bei Herrn Dr. Andreas Schneider möchte ich mich ausdrücklich für die intensive Begleitung meiner Arbeiten bedanken. Er stand mir stets mit seinem Rat zur Seite und hat die Umsetzung meiner Ideen ermöglicht: Er hat mich in das Themengebiet der computergestützten Simulationsmethoden eingeführt und mich von den ersten Schritten in diesem Gebiet bis zur Anfertigung dieser Arbeit begleitet.

Ich bedanke mich bei Herrn PD Dr. Rochus Schmid für den wissenschaftlichen Austausch und die Möglichkeit, bei einem Besuch seiner Arbeitsgruppe einen Einblick in die Entwicklung von Modellierungssoftware zu erhalten.

Ich danke Prof. Dr. Karl Jug für den wissenschaftlichen Austausch und die konstruktive Begleitung meiner Arbeiten hinsichtlich der Anwendung quantenchemischer Methoden.

Bei Jann Lippke, Dr. Gesa Zahn, Dr. Andreas Schaate, Philip Zerner und den anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der MOF-Gruppe möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit in den verschiedenen Zr-MOF-Projekten bedanken. Sie haben mit ihren experimentellen Arbeiten zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen und die Materialien hergestellt, die ich mit Simulationsmethoden untersucht habe. Darüber hinaus möchte ich mich bei Prof. Dr. Adelheid Godt, Prof. Dr. Michael Wark, Christopher Seidler, Thomas Preuße und Tobias von Zons für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des SPP 1362 bedanken.

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die konstruktiven fachlichen Diskussionen, aber besonders auch für die schöne Zeit abseits des Arbeitsalltags mit Kanutouren, Grillabenden, Fußballturnieren und vielen weiteren Aktivitäten bedanken. Besonders hervorheben möchte ich Dr. Marc Kieke, der mich nicht nur bei der Erstellung dieser Arbeit u.a. als Korrekturleser unterstützt hat, sondern dem ich seit den ersten Semestern des Studiums

freundschaftlich eng verbunden bin. Ebenfalls möchte ich mich bei Dr. Andreas Schneider, Jann Lippke und Tobias Alznauer für das Korrekturlesen bedanken.

Besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich mein Studium und die Zeit als Doktorand über durchgehend unterstützt und immer an mich geglaubt hat. Das gleiche gilt für Susanne Herrmann, die auch die anstrengenden und weniger guten Tage während der Entstehung dieser Arbeit mit mir durchgestanden hat und mich immer wieder motivieren konnte. Ich danke Dr. Michael Krüger, Rüdiger Farkas und Jan Schumann-Bischoff für die emotionale Unterstützung und ihre Freundschaft. Ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen.

Kurzzusammenfassung

Metall-organische Gerüste (engl.: *Metal-organic frameworks*; kurz: MOFs) sind eine verhältnismäßig neue Klasse poröser Materialien. Ihr modularer Aufbau und die in weiten Grenzen einstellbaren chemischen Eigenschaften machen diese Materialien unter anderem für Anwendungen im Bereich der Stofftrennung, der heterogenen Katalyse, der Sensorik, der Protonenleitung und des *drug delivery* interessant. Besondere Aufmerksamkeit wird derzeit den Zirconium-organischen Gerüsten zuteil, denn viele ihrer Vertreter sind gegenüber der Behandlung in wässrigen Medien außergewöhnlich stabil und verfügen gleichzeitig über eine ausgeprägte thermische Stabilität.

In der vorliegenden Arbeit werden Modellierungsmethoden eingesetzt, um auf der Grundlage experimenteller Daten Strukturvorschläge für verschiedene Zirconium-organische Gerüste zu entwickeln und bestehende Modelle zu modifizieren. Es werden eine Auswahl verschiedener Verbindungen aus der Reihe der porösen interpenetrierten Zirconium-organischen Gerüste (engl.: *porous interpenetrated zirconium-organic frameworks*, kurz: PIZOFs), der Zr-fum MOF sowie weitere Materialien aus dem Bereich der Zirconium-organischen Gerüste untersucht. Hierfür werden bekannte und etablierte Kraftfelder hinsichtlich ihrer Eignung zur Modellierung dieser Materialien validiert und gegebenenfalls erweitert. Die Entwicklung und Umsetzung von Simulationsstrategien unter Einsatz verschiedener Programmiersprachen ist ein zentraler Aspekt dieser Arbeit.

Die auf diese Weise erhaltenen Strukturmodelle dienen als Ausgangspunkte für die Untersuchung der Adsorption von Argon, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan durch diese Materialien. Die Modellierung erfolgt mittels Monte Carlo-Simulationen in verschiedenen Ensembles. Die aus den Simulationen erhaltenen Adsorptionsisothermen werden experimentellen Daten gegenübergestellt und dienen als Basis zur Postulierung von Adsorptionsmechanismen.

Über die Berechnung von thermodynamischen Selektivitäten werden Anwendungsmöglichkeiten des Zr-fum MOF im Bereich der Gastrennung diskutiert. Neben der Charakterisierung der verschiedenen Materialien steht auch die Validierung verschiedener Modelle und das Implementieren eines übertragbaren Simulationsprotokolls im Mittelpunkt dieser Arbeit.

Abschließend wird eine Kombination aus klassischen und quantenchemischen Simulationsmethoden eingesetzt, um Zusammenhänge zwischen verschiedenen Konformationen der Linker und der Stabilität Zirconium-organischer Gerüste aufzuklären. Hierfür wird eine allgemeine Simulationsstrategie entwickelt und angewendet.

Stichworte: Metall-organische Gerüste, Zirconium-organische Gerüste, Adsorption, Gastrennung, Modellierung, Kraftfeldmethoden, Monte Carlo-Methoden, Selektivität, Stabilität.

Abstract

Metal-organic frameworks are a comparatively new class of porous materials. Their modular design and their tunable chemical properties turn them into promising candidates for a wide range of applications like separation, heterogeneous catalysis, proton conduction and drug delivery. Recently, zirconium-organic frameworks attracted a lot of attention because many of these compounds show outstanding stability towards thermal treatment and hydrolysis.

In this thesis, molecular modelling is employed to develop new or to modify existing structural models of various zirconium-organic frameworks based on experimental data. Among the materials studied are the porous interpenetrated zirconium-organic frameworks (PIZOFs), the Zr-fum MOF and other zirconium-organic frameworks. For this purpose general force fields are validated concerning their ability to describe the materials under investigation. These force fields are extended if necessary to model the desired properties. A key aspect in this thesis is the development and application of simulation strategies using various programming languages.

The obtained structural models are starting points for modelling adsorption of argon, nitrogen, carbon dioxide and methane by these materials. The simulations are carried out employing Monte Carlo methods in various ensembles. The results are compared to experimental data and used to propose adsorption mechanisms.

Simulations concerning the thermodynamic selectivities are performed for the Zr-fum MOF to discuss possible applications in the area of gas separation. Apart from the characterisation of the different zirconium-organic frameworks and the validation of the existing models, another key aspect of this thesis is the implementation of transferable simulation protocols.

Finally, a combination of classical and quantum chemical simulations was employed to investigate the relationship between the conformation of the linker molecules and the stability of zirconium-organic frameworks. For this purpose a general simulation strategy was developed and applied.

Keywords: Metal-organic frameworks, zirconium-organic frameworks, adsorption, gas separation, molecular modelling, force field methods, monte carlo methods, selectivity, stability.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung	III
Abstract	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XXI
Abkürzungsverzeichnis	XXII
1 Einleitung	1
2 Allgemeine Grundlagen	6
2.1 Die Materialklasse der Metall-organischen Gerüste	6
2.1.1 Zirconium-organische Gerüste.....	9
2.1.2 Porous interpenetrated zirconium-organic frameworks	13
2.1.3 Zr-fum MOF.....	19
2.2 Computergestützte Simulationsmethoden	21
2.3 Quantenchemische Methoden.....	22
2.3.1 HARTREE-FOCK-Theorie	23
2.3.2 Dichtefunktionaltheorie.....	26
2.4 Kraftfeldmethoden	28
2.4.1 Bindungsterme	30
2.4.2 Winkelterme.....	31
2.4.3 Torsionswinkelterme	32
2.4.4 Inversionsterme.....	33
2.4.5 Beschreibung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen.....	34
2.4.6 Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen	36
2.4.7 Verwendete Kraftfelder	36
2.4.7.1 Universal Force Field (UFF).....	37
2.4.7.2 DREIDING Kraftfeld	38
2.5 Geometrieoptimierung	38
2.5.1 Methode des steilsten Abstiegs.....	40
2.5.2 Verfahren der konjugierten Gradienten.....	41
2.5.3 Quasi-NEWTON-Verfahren.....	41

2.6	Grundlagen der statistischen Thermodynamik	42
2.7	Molekulardynamik	45
2.7.1	Algorithmen zur Integration der Bewegungsgleichungen	46
2.7.2	Thermostaten	48
2.8	Monte Carlo-Methoden	50
2.9	Anwendungen von Simulationsmethoden zur Charakterisierung von Metall-organischen Gerüsten	54
3	Experimenteller Teil	57
3.1	Verwendete Software	57
3.1.1	Materials Studio	57
3.1.2	MCCCS Towhee	58
3.1.3	Gaussian	59
3.2	Strukturaufklärung mittels Kraftfeldmethoden	59
3.2.1	Verwendete Kraftfelder: Beschreibung und Validierung	60
3.2.2	Bestimmung der Struktur des Zr-fum MOF	60
3.2.3	Modellierung der Strukturen verschiedener PIZOFs	64
3.2.4	Modellierung verschiedener Zirconium-basierter MOFs	66
3.3	Simulation von Materialeigenschaften	66
3.3.1	Berechnung von Porenweitenverteilungen	66
3.3.2	Berechnung von Porendurchmessern	67
3.3.3	Berechnung von Oberflächen und freien Volumina	68
3.3.4	Molekulardynamik-Simulationen an PIZOFs	69
3.3.5	Berechnungen zur Stabilität der PIZOFs	70
3.3.6	Berechnung von Atomladungen	73
3.4	Simulation von Adsorptionsisothermen	75
3.4.1	Validierung der Adsorptivmodelle	76
3.4.2	Simulation von Adsorptionsisothermen mittels Monte Carlo Methoden	77
3.4.3	Automatisierte Auswertung	81
3.4.4	Berechnung von Selektivitäten	84
3.4.5	Weitere Untersuchungen zum Porensystem	85
3.5	Synthese Zirconium-organischer Gerüste	85
3.6	Charakterisierung Zirconium-organischer Gerüste	86
4	Ergebnisse und Diskussion	87

4.1	Validierung der verwendeten Kraftfelder	87
4.1.1	Validierung des Universal-Kraftfelds (UFF, <i>universal force field</i>)...	87
4.1.2	Validierung der Adsorptivmodelle	93
4.1.2.1	Argon	93
4.1.2.2	Stickstoff.....	95
4.1.2.3	Kohlenstoffdioxid	97
4.1.2.4	Methan	99
4.2	Zr-fum MOF	100
4.2.1	Struktur	100
4.2.2	Simulation von Adsorptionsisothermen	107
4.2.2.1	Argon	109
4.2.2.2	Kohlenstoffdioxid	114
4.2.2.3	Methan	117
4.2.3	Selektivität	119
4.3	Zr-PPPP MOF.....	122
4.3.1	Struktur	122
4.3.2	Adsorptionsisotherme.....	129
4.4	Porous interpenetrated zirconium-organic frameworks.....	134
4.4.1	Strukturen	134
4.4.2	Molekulardynamik-Simulationen an PIZOFs.....	144
4.4.3	Argon-Adsorptionsisothermen.....	150
4.4.3.1	PIZOF-2 und PIZOF-22.....	150
4.4.3.2	PIZOF-5 und PIZOF-7	160
4.4.3.3	PIZOF-10 und PIZOF-11	172
4.4.4	Stickstoff-Adsorptionsisothermen	181
4.4.4.1	Berechnung von Atomladungen	182
4.4.4.2	PIZOF-2.....	185
4.4.4.3	PIZOF-5.....	191
4.4.4.4	PIZOF-11	196
4.4.5	Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen	200
4.4.5.1	PIZOF-2.....	201
4.4.5.2	PIZOF-5.....	203
4.4.5.3	PIZOF-11	206
4.4.6	Kurzzusammenfassung: Adsorption.....	209

4.4.7	Berechnungen zur Stabilität von PIZOFs	211
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	216
6	Literatur	223
7	Anhang.....	232
8	Lebenslauf	254
9	Veröffentlichungen	255

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Illustration der Struktur des IRMOF-1 mit markierten Poren mit einem Durchmesser von 13,8 Å (grün) und 9,2 Å (orange).	1
Abb. 2: Die verschiedenen Bestandteile des MOF-5: Tetraedrischer Zn_4O^{6+} -Cluster (a) Zn-IBU (b) Terephthalatanion als Linker (c)	6
Abb. 3: Schematische Darstellung des Aufbaus eines dreidimensionalen IRMOF-1-Netzwerks aus IBUs und Linkern. Es bildet sich eine kubisch-flächenzentrierte Struktur mit großer Porosität.....	6
Abb. 4: $Al_8O_{12}(CO_2)_2$ IBU aus CAU-1 [20] (a) $Cu_2(CO_2)_4$ IBU aus HKUST-1 [21] (b) $Fe_3O_3(CO_2)_6$ IBU aus MIL-88 [22] (c) $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)$ IBU aus UiO-66 (d).....	7
Abb. 5: Übersicht verschiedener Linker, die zur Synthese von MOFs verwendet werden.....	7
Abb. 6: Linker von IRMOF-1 (a) Linker von IRMOF-6 (b).	8
Abb. 7: Elementarzelle der kubischen Zirconiumdioxid-Phase, die sich oberhalb von 2370 °C bildet.	9
Abb. 8: Kubische Hochtemperatur-Phase des Zirconiumdioxids mit in Orange markiertem Zr-IBU-Grundbaustein (a) Zr-IBU-Grundbaustein aus Zirconium(IV)-Oktaeder (b) Zr-IBU mit zwölf Carboxylatbausteinen (c) Struktur des UiO-66 Zr-MOFs (d).....	10
Abb. 9: Der Linker in UiO-66: Terephthalatanion.....	10
Abb. 10: Strukturbild des UiO-66 mit kleiner Pore in orange und großer Pore in grün.....	11
Abb. 11: Der Linker in UiO-67: Biphenyldicarboxylatanion	11
Abb. 12: Strukturbild des UiO-67 mit kleiner Pore in orange und großer Pore in grün.....	12
Abb. 13: Strukturbild des Baddeleyit mit in Orange markiertem Zr-IBU-Grundbaustein (a) Zr-IBU der MIL-MOFs mit Carboxylatbausteinen (b) Struktur des MIL-140C Zr-MOFs (c).....	12
Abb. 14: Grundbaustein des zur Synthese von PIZOFs verwendeten Linkers. An den mit R^1 bis R^3 markierten Positionen können verschiedene funktionelle Gruppen angebracht werden.	13
Abb. 15: Konkave Pore mit einem Durchmesser von ungefähr 14 Å (durch grüne Kugel hervorgehoben) (a). Konvexe Pore mit einem Durchmesser von ungefähr 19 Å (durch gelbe Kugel hervorgehoben) (b).	13
Abb. 16: Elementarzelle eines PIZOFs ohne Substituenten an den Phenylringen. Eines der interpenetrierenden Netze ist zur Veranschaulichung blau eingefärbt. Die Poren mit einem Durchmesser von 19 Å werden durch gelbe Kugeln dargestellt. Die Poren mit einem Durchmesser von ungefähr 5 Å werden durch hellblaue Kugeln dargestellt.....	14
Abb. 17: Darstellung der kleinen Poren mit einem ungefähren Durchmesser von 5 Å (Pore hervorgehoben durch hellblaue Kugel). Eines der interpenetrierenden Netze ist bläulich eingefärbt.....	15

Abb. 18: Das als Linker im Zr-fum MOF verwendete Fumaratanion.....	19
Abb. 19: Struktur des Zr-fum MOFs mit den in blau hervorgehobenen Poren mit einem Durchmesser von 7.5 Å und den in gelb hervorgehobenen Poren mit einem Durchmesser von 4.8 Å.....	20
Abb. 20: Stark vereinfachter Programmablaufplan eines <i>self-consistent field</i> Algorithmus.	26
Abb. 21: Zeitliche Entwicklung der wissenschaftlichen Publikationen mit DFT- oder HARTREE-FOCK-Bezug [43].	28
Abb. 22: Vergleich zwischen einem harmonischen und einem Morse-Potential zur Beschreibung einer kovalenten oder koordinativen Bindung um den Gleichgewichtsabstand R_0	31
Abb. 23: Winkel (orange) zwischen den drei Atomen A, B und C.....	32
Abb. 24: Torsionswinkel zwischen den Atomen A, B, C und D	32
Abb. 25: Verlauf des in Gleichung (16) beschriebenen Potentials für die Summe von zwei Termen mit den Parametern $B_j = 50 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d_j = 1$, $n_j = 3$ und $B_j = 30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d_j = 1$, $n_j = 2$	33
Abb. 26: Inversionsbewegung mit der Höhe h des Atoms A bzgl. der Atome B, C und D.	33
Abb. 27: Inversionsbewegung als Funktion des Winkels (in orange) zwischen der B,C,D-Ebene und der C,A-Bindung.	34
Abb. 28: In rot dargestellt, das Lennard Jones 12-6 Potential von Argon aus dem Universal-Kraftfeld [50], in blau der attraktive Anteil dieses Potentials, dass die London-Kräfte repräsentiert, in grün die repulsiven Pauli-Wechselwirkungen.	35
Abb. 29: Zr-IBU des UiO-68-NH ₂ -MOF (a) Überlagerung der Zr-IBU aus dem UiO-68-NH ₂ -MOF vor (grün) und nach (orange) der Geometrieoptimierung durch das UFF (b).....	37
Abb. 30: Einfaches Beispiel einer Energiehyperfläche mit einem Minimum und einem Maximum, die durch eine Energiefunktion aufgespannt wird, die von zwei Variablen abhängt.....	39
Um eine stabile Konformation für ein Molekül zu finden, muss die Energiefunktion durch Variation der Koordinaten aller Atome minimiert werden. Diese nicht-lineare Optimierung ist ein iteratives Verfahren unter Verwendung verschiedener Algorithmen bzw. deren Kombinationen. Es wird vor Beginn der Rechnung ein Abbruchkriterium der Energieminimierung festgelegt, welches sich in der Regel auf die Energie- oder Kraftdifferenz zwischen dem aktuellen und letzten Iterationsschritt bezieht. Im Idealfall führt die Optimierung zum globalen Minimum der Energie, welches der stabilsten Konformation des Moleküls im verwendeten Kraftfeld entspricht. Da Energiehyperflächen fast immer komplizierter sind als in Abb. 31 dargestellt, ist es möglich, dass der Optimierungsvorgang in einem lokalen Minimum abgebrochen wird. Die zu dieser Energie gehörende Konformation entspricht einer meta-stabilen Form des untersuchten Systems. Am Beispiel des <i>n</i> -Butans entspricht ein lokales Minimum der <i>gauche</i> Konformation und das globale Minimum der <i>trans</i> -Konformation (Abb. 32).....	39

Abb. 32: <i>gauche</i> Konformation mit einem Diederwinkel von 60° (a) <i>trans</i> Konformation mit einem Diederwinkel von 180° (b).....	40
Abb. 33: Schematische Darstellung des Gradientenverfahrens zur schrittweisen Minimierung einer Funktion mit in schwarz hervorgehobenem Optimierungspfad.....	41
Abb. 34: Schematische Darstellung eines thermodynamischen Ensembles, das sich aus unendlich oft wiederholenden Kopien des mittleren, hervorgehobenen Systems zusammensetzt.....	43
Abb. 35: Integrationsschema der verschiedenen Algorithmen zum iterativen Lösen der NEWTONschen Bewegungsgleichungen: VERLET-Algorithmus (a) <i>Leapfrog</i> -Algorithmus (b) <i>Velocity</i> -VERLET-Algorithmus [63] (c).....	48
Abb. 36: Näherung von π (blau) über ein Monte Carlo-Verfahren nach 50000 Schritten. Der tatsächliche Wert von π (3.14159...) wird durch die rote Linie dargestellt.....	51
Abb. 37: Vergleich des experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramms des Zr-fum MOF (blau) mit dem simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramms des UiO-66 (rot).....	61
Abb. 38: Der Linker kann im Gerüst in zwei kristallographisch verschiedenen Orientierungen eingebaut werden. Der sich ergebende Unterschied im Abstand der Carboxylatgruppen Δh wurde durch einen Farbverlauf gekennzeichnet.	62
Abb. 39: Programmablaufplan des Perlskripts zur Erzeugung, Geometrieoptimierung und Analyse von Strukturen des Zr-fum MOF.....	64
Abb. 40: Unterschiedliche Seitenketten von PIZOF-1 (a), PIZOF-2 (b) und PIZOF-8 (c).....	65
Abb. 41: Veranschaulichung des Optimierungsverfahrens zur Bestimmung des Porendurchmessers in einer Pore. Das Optimierungsverfahren läuft in dem gezeigten Beispiel über drei Schritte von Punkt a zu c zur Maximierung des geringsten Abstands zu den Atomen des Systems. Dieser Abstand entspricht dem Radius der Pore, die an diesem Punkt gefunden wurde (r_a, r_b, r_c).....	67
Abb. 42: Veranschaulichung des Algorithmus zur Bestimmung der VAN DER WAALS-Oberfläche und der Solvensoberfläche.....	68
Abb. 43: Schematische Darstellung zur Auswahl der Seitenkettenatome im Bereich einer Pore mit einem Durchmesser von 19 \AA am Beispiel von PIZOF-11: Strukturausschnitt mit Hervorhebung der verschiedenen Netze in blau und grün (a) Strukturausschnitt mit eingezeichneter Pore (b) Innerhalb der Pore befindliche Seitenkettenatome (c).....	69
Abb. 44: Schematische Darstellung der Auswertung der Moleküldynamik-Trajektorien: Projektion eines Strukturausschnitts in ein dreidimensionales Gitter (a) Kontourdiagramme der über den Simulationsverlauf gemittelten Dichte im Porenraum (b).....	70
Abb. 45: Vierfach mit Methoxygruppen substituierter Linker von PIZOF-20.	71
Abb. 46: Exemplarischer Strukturausschnitt (PIZOF-2) mit in grün hervorgehobenen Torsionswinkeln zwischen äußeren Phenylringen und angrenzenden Carboxylatgruppen.....	72

Abb. 47: Strukturmodell zur Berechnung der sich aus Verdrehung des ersten Phenylrings gegenüber der benachbarten Carboxylatgruppe ergebenden Energiedifferenz (in zwei unterschiedlichen Ansichten a und b). Der schrittweise geänderte Torsionswinkel wurde in grün hervorgehoben.....	72
Abb. 48: Beispiel eines für die Berechnung von Atomladungen verwendeten Clusters (hier PIZOF-2, Illustration ohne Protonen).....	74
Abb. 49: Vereinfachter Programmablaufplan des Skripts zu Generierung von einfachen Clustern aus vorgegebenen periodischen PIZOF-Strukturen.....	75
Abb. 50: Programmablaufplan des Skripts zur Erzeugung der Eingabedateien für Simulationen zur Validierung der verschiedenen Adsorptivmodelle.....	77
Abb. 51: Vereinfachter Programmablaufplan des Python-Skripts zur Erzeugung von Eingabedateien für die Simulation von Adsorptionsisothermen.....	80
Abb. 52: Vereinfachter Programmablaufplan des Python-Skripts zur Auswertung von Simulationsergebnissen (Berechnung von Adsorptionsisothermen)	83
Abb. 53: Beispiel eines Kontourdiagramms als Illustration des LENNARD JONES-Potentials in der Elementarzelle des Zr-fum MOF in der a,b-Ebene bei $z = 0,25$	84
Abb. 54: Grafische Gegenüberstellung der aus experimentellen Daten erhaltenen Startstrukturen (grün) und der mit dem Universal-Kraftfeld optimierten IBUs (orange) von UiO-66 (a), UiO-68-NH ₂ (b) und PIZOF-2 (c).	88
Abb. 55: Illustration der an den verschiedenen IBUs vermessenen Bindungsabstände (orange) und Bindungswinkel (grün).	88
Abb. 56: Vergleich der Bindungslängen und Atomabstände der aus experimentellen Daten erhaltenen Strukturlösungen des UiO-66 (rot), UiO-68-NH ₂ (blau) und des PIZOF-2 (grün).....	89
Abb. 57: Vergleich der Bindungslängen und Atomabstände nach der Geometrieoptimierung der Strukturen von UiO-66 (rot), UiO-68-NH ₂ und des PIZOF-2 (grün).	89
Abb. 58: Gegenüberstellung der verschiedenen Bindungswinkel des UiO-66 (rot), UiO-68-NH ₂ (blau) und PIZOF-2 (grün).....	91
Abb. 59: Vergleich verschiedener Bindungswinkel, die sich nach einer Geometrieoptimierung der Strukturen von UiO-66 (rot), UiO-68-NH ₂ (blau) und PIZOF-2 (grün) ergeben.....	91
Abb. 60: Vergleich zwischen den Gitterkonstanten der Strukturlösung (blau) und der Geometrieoptimierung (rot) von UiO-66, UiO-68-NH ₂ und PIZOF-2.....	93
Abb. 61: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Argon mit Referenzdaten (lineare Darstellung).....	94
Abb. 62: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Argon mit Referenzdaten (logarithmische Darstellung).	95
Abb. 63: Darstellung des verwendeten Modells zur Simulation von Stickstoff. Die eingetragenen Ladungen reproduzieren das Quadrupolmoment.....	96
Abb. 64: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Stickstoff mit Referenzdaten (lineare Darstellung).	96

Abb. 65: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Stickstoff mit Referenzdaten (logarithmische Darstellung).....	97
Abb. 66: Kohlenstoffdioxid-Modell mit gekennzeichneten Ladungen zur Approximierung des Quadrupolmoments aus dem TraPPE Kraftfeld.....	98
Abb. 67: Vergleich der aus Simulationsdaten erhaltenen Dichte mit Referenzdaten aus der CoolProp-Datenbank (lineare Auftragung).....	99
Abb. 68: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Methan mit Referenzdaten (lineare Darstellung).....	100
Abb. 69: Darstellung der Elementarzelle des Zr-fum MOF (a) Darstellung der Struktur des Zr-fum MOF (<i>fcc</i> -Topologie) mit unterschiedlicher farblicher Hervorhebung der gegeneinander verkippten IBUs (grün und blau) (b).....	101
Abb. 70: Illustration des Porensystems des Zr-fum MOF (a), das durch oktaedrische Poren mit einem Durchmesser von 7,5 Å (b), tetraedrische Poren mit einem Durchmesser von 4,8 Å (c) und tetraedrische Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å (d) gebildet wird.....	102
Abb. 71: Vergleich des experimentellen (blau) mit dem für die Struktur des Zr-fum MOF simulierten (rot) Röntgen-Pulverdiffraktogramms von 2 bis 50 °2θ (a) und 19 bis 50 °2θ (b).....	103
Abb. 72: Markierter Reflex, der bei etwa 14° 2θ auftritt, wenn die Anwesenheit von Gastmolekülen simuliert wird (a) Modell der Elementarzelle des Zr-fum MOF mit Chloratomen (grün), die Gastmoleküle simulieren (b).....	104
Abb. 73: Argon-Adsorptionsisotherme des Zr-fum MOF (blau) mit eingezeichnetem DFT-Fit (rot) und für die BET-Auswertung verwendetem Druckbereich (grün).....	105
Abb. 74: Mittels DFT-Methoden aus experimentellen Daten berechnete Porenweitenverteilung (a) und für das Strukturmodell des Zr-fum MOF berechnete Porenweitenverteilung (b).....	106
Abb. 75: Um die den Gerüstparametern zugewiesenen Potentiale zu illustrieren, wurden die Wechselwirkungsenergien in der Ebene (grün) der Tetraederlücken (a) und Oktaederlücken (b) berechnet.....	108
Abb. 76: Darstellung des durch die LENNARD JONES-Potentiale der Gerüstatome aufgespannten Potentials innerhalb der Elementarzelle des Zr-fum MOF in einer Ebene mit den Mitten der Tetraederlücken (a) und Oktaederlücken (b).....	109
Abb. 77: Entwicklung der Beladung im Verlauf einer Monte Carlo-Simulation für Argon über 10 ⁷ Rechenschritte bei einem Druck von 100 kPa für den Zr-fum MOF in einer 2 x 2 x 2 Superzelle.....	110
Abb. 78: Gegenüberstellung der aus der Simulation erhaltenen Argon-Adsorptionsisotherme (blau) des Zr-fum MOF mit der experimentell erhaltenen Isotherme (rot) in linearer Auftragung (a) und halb-logarithmischer Auftragung (b).....	111
Abb. 79: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon im Zr-fum MOF anhand der simulierten Adsorptionsisotherme.....	112
Abb. 80: Entwicklung der isosteren Adsorptionswärme im Verlauf der Adsorption von Argon durch den Zr-fum MOF.....	113

Abb. 81: Illustration der Porenfensters des Zr-fum MOF, die mit einem Durchmesser von 3,5 Å hinsichtlich der Diffusion durch das Gerüst den limitierenden Faktor darstellen.....	114
Abb. 82: Entwicklung der Beladung im Verlauf einer Monte Carlo-Simulation für Kohlenstoffdioxid über 5·10 ⁶ Rechenschritte bei einem Druck von 100 kPa für den Zr-fum MOF in einer 2 x 2 x 2 Superzelle.	115
Abb. 83: Vergleich der experimentellen (rot) und der simulierten (blau) Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisotherme des Zr-fum MOF mit eingezeichneter Beladung bei verschiedenen Drücken.....	116
Abb. 84: Isostere Adsorptionswärme (Q_{st}) für die Adsorption von Methan in den Zr-fum MOF.....	117
Abb. 85: Experimentelle und simulierte Methan-Adsorptionsisotherme des Zr-fum MOF.....	118
Abb. 86: Verlauf der isosteren Adsorptionswärme bei der Adsorption von Methan durch den Zr-fum MOF.....	119
Abb. 87: Berechnete Selektivitäten $S(CO_2/CH_4)$ des Zr-fum MOF hinsichtlich von Kohlenstoffdioxid aus einem 1:1 Gemisch mit Methan bei verschiedenen Drücken.	121
Abb. 88: Experimentelle Kohlenstoffdioxid- (blau) und Methan-Adsorptionsisothermen (rot) des Zr-fum MOF.	121
Abb. 89: Darstellung der Struktur des Linkers des Zr-PPPP MOF in protonierter Form.	122
Abb. 90: Vergleich der experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Zr-PPPP MOF und des PIZOF-2.	123
Abb. 91: Überlagerung der vier energetisch günstigsten Konformere des Linkers des Zr-PPPP MOF in zwei verschiedenen Ansichten (a und b) sowie Darstellung der Methylgruppen, die sich um einen Winkel von 14,8° unterscheiden (c, Winkel grün eingefärbt).	124
Abb. 92: Besetzungszahlen, die für die Linkerstruktur des Zr-PPPP MOF verwendet wurden: 1 (orange), 0,5 (grün) und 0,25 (blau).....	125
Abb. 93: Vergleich des experimentellen (blau) mit dem für den Strukturvorschlag simulierten (rot) Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Zr-PPPP MOF. Darstellung des Bereichs von 2 bis 50° 2θ (a) und 15 bis 50° 2θ (b).	126
Abb. 94: Darstellung des Strukturmodells des Zr-PPPP MOFs mit hervorgehobenen kleinen Poren in grün und großen Poren in orange (a), kleine Pore mit einem Durchmesser von 6,4 Å (b) und große Pore mit einem Durchmesser von 12,7 Å (c).....	127
Abb. 95: Experimentell bestimmte Argon-Adsorptionsisotherme des Zr-PPPP MOF (blau) mit für die BET-Auswertung verwendetem Bereich (grün) und dem Fit der Kombination der verschiedenen Modellisothermen des NLDFT-Kernels (rot).....	128

Abb. 96: Gegenüberstellung der mittels NLDFT-Modell aus experimentellen Daten berechneten Porenweitenverteilung (a) und der mit PSDSolv aus dem Strukturmodell errechneten Porenweitenverteilung (b).....	129
Abb. 97: Experimentelle (rot) und simulierte (blau) Argon-Adsorptionsisotherme des Zr-PPPP MOF.....	130
Abb. 98: Die beiden günstigsten Adsorptionsplätze des Zr-PPPP MOF (jeweils eines der interpenetrierenden Netze ist blau eingefärbt) und ihre Positionen in einem Diagramm, welches das durch die LENNARD JONES-Potentiale der Gerüstatome aufgespannte Potentialfeld zeigt (Querschnitt durch die Elementarzelle bei $z = 0,5$).....	131
Abb. 99: Vergleich zwischen der experimentellen Isotherme (rot), der simulierten Isotherme ohne ein Blockieren der kleinen Poren (blau) und dem Ergebnis der Simulation in der die Poren mit einem Durchmesser von $6,4 \text{ \AA}$ durch Pseudoatome blockiert wurden (grün).	132
Abb. 100: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon im Zr-PPPP MOF: Bis zu einem Druck von $0,5 \text{ kPa}$ bildet sich eine Monolage in der großen Pore aus, anschließend kondensiert Argon im freien Volumen und füllt die Pore.	133
Abb. 101: Aus Simulationsdaten erhaltene isostere Adsorptionswärme (a) und aus experimentellen Daten berechneter Verlauf des Adsorptionspotentials (b) der Argon-Adsorption durch den Zr-PPPP MOF.	134
Abb. 102: Ausschnitte der Strukturen, die aus Geometrieoptimierungen unter Erhalt der Raumgruppensymmetrie berechnet wurden: PIZOF-2 (a), PIZOF-5 (b), PIZOF-11 (c), PIZOF-22 (d), PIZOF-7 (e), PIZOF-10 (f).	136
Abb. 103: Ausschnitte der Strukturen, die aus <i>Quenched Dynamics</i> Simulationen in der Raumgruppe <i>P1</i> erhalten wurden: PIZOF-5 (a), PIZOF-11 (b), PIZOF-22 (c), PIZOF-7 (d) und PIZOF-10 (e).	137
Abb. 104: Ausschnitte der Strukturen von PIZOF-9 (a) und PIZOF-20 (b), die durch Geometrieoptimierung unter Beibehaltung der Raumgruppensymmetrie erhalten wurden.	139
Abb. 105: Übersicht über die experimentell bestimmten Isothermen von PIZOF-2 (a), PIZOF-5 (b), PIZOF-11 (c), PIZOF-7 (d), PIZOF-10 (e) und PIZOF-22 (f) mit dem in grüner Farbe markierten BET-Bereich und dem Ergebnis des DFT-Fits, der zur Berechnung der Porenweitenverteilung verwendet wurde.....	140
Abb. 106: Gegenüberstellung der aus experimentellen Daten (a) bestimmten und aus Strukturdaten berechneten (b) Porenweitenverteilung.....	141
Abb. 107: Gegenüberstellung der simulierten und aus experimentellen Daten erhaltenen Porenweitenverteilungen von PIZOF-5 <i>Fd-3</i> (a), PIZOF-5 <i>P1</i> (b), PIZOF-7 <i>Fd-3</i> (c), PIZOF-7 <i>P1</i> (d), PIZOF-22 <i>Fd-3</i> (e), PIZOF-22 <i>P1</i> (f).	142
Abb. 108: Vergleich der simulierten und aus experimentellen Daten berechneten Porenweitenverteilungen für PIZOF-10 <i>Fd-3</i> (a), PIZOF-10 <i>P1</i> (b), PIZOF-11 <i>Fd-3</i> (c) und PIZOF-22 <i>P1</i> (d).	143
Abb. 109: Energieverlauf (c) bei Drehung um die in grün hinterlegte C-C-Bindung (a) und O-C-Bindung (b) der dargestellten Moleküle.	145

Abb. 110: Auftragung der normierten Wahrscheinlichkeitsdichten über die verschiedenen Zellen des zur Auswertung verwendeten Gitters am Beispiel von PIZOF 10 (blau) mit eingetragenen Fit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) der Gammaverteilung (orange).....	147
Abb. 111: Durchschnittliche numerische Dichteverteilungen (normiert) von PIZOF-5 (a), PIZOF-11 (b), PIZOF-22 (c), PIZOF-7 (d) und PIZOF-10 (e) aus den durchgeführten Moleküldynamik-Simulationen. Die Ausschnitte zeigen jeweils die Verteilung in der Mitte ($z = 0,5$) der Pore mit einem Durchmesser von 19 Å.	149
Abb. 112: Experimentelle Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-2 (blau) und PIZOF-22 (rot).....	151
Abb. 113: Die Kontourdiagramme des LENNARD JONES-Potentials wurden für die PIZOFs in der a,b -Ebene bei $z = 0,5$ bestimmt (grüne Ebene, hier gezeigt am Beispiel des PIZOF-2). Eine große Pore wurde gelb und eine kleine Pore orange eingefärbt.	152
Abb. 114: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüstatome erzeugte Potential (in a, b -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren (5,4 Å) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 Å Pore) von PIZOF-2 (a), PIZOF-22 Fd -3 (b) und PIZOF-22 $P1$ (c).....	153
Abb. 115: Darstellung einer der kleinen Pore mit einem Durchmesser von 5,4 Å, die bei 87 K für das Adsorbat nicht erreichbar sind.....	154
Abb. 116: Gegenüberstellung der experimentellen Isotherme (rot) mit dem Ergebnis der Simulation ohne Blockierung der kleinen Poren (blau) und der simulierten Isotherme von PIZOF-2, bei der die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å nicht im Modell berücksichtigt werden (grün).	155
Abb. 117: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-2 (a), PIZOF-22 Fd -3 (b) und PIZOF-22 $P1$ (c) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å nicht berücksichtigt werden.....	157
Abb. 118: Vergleich der simulierten Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-2 Fd -3 (rot), PIZOF-22 Fd -3 (blau) und PIZOF-22 $P1$ (grün), mit den jeweiligen adsorbierten Gasvolumina, die der Adsorbat-Monolage zugeordnet werden können (offene Symbole).....	158
Abb. 119: Isostere Adsorptionswärmen von PIZOF-2 Fd -3 (rot), PIZOF-22 Fd -3 (blau) und PIZOF-22 $P1$ (grün).....	159
Abb. 120: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-2 (rot) und PIZOF-22 (blau).....	160
Abb. 121: Experimentell erhaltene Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-5 (rot) und PIZOF-7 (blau).	161
Abb. 122: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüstatome erzeugte Potential (in a, b -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren (5,4 Å) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 Å Pore) von PIZOF-5 Fd -3 (a) und PIZOF-5 $P1$ (b).....	162

Abb. 123: Darstellung einer durch eine Seitenkette (gelb) blockierten Porenecke von PIZOF-7 <i>P1</i> mit einem Argonatom, das einen neu entstandenen Adsorptionsplatz belegt in Seiten- (a) und Frontalansicht (b).....	163
Abb. 124: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüstatome erzeugte Potential (in <i>a, b</i> -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren (5,4 Å) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 Å Pore) von PIZOF-7 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-7 <i>P1</i> (b).....	164
Abb. 125: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-5 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-5 <i>P1</i> (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.	166
Abb. 126: Beispiele für zwei Adsorptionsplätze mit ähnlichen Wechselwirkungsenergien, die bei dem Modell PIZOF-7 <i>P1</i> der Monolage zugeordnet werden können. Die Wechselwirkungsenergien betragen $-12,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (a) und $-12,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (b).....	168
Abb. 127: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-7 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-7 <i>P1</i> (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.	169
Abb. 128: Vergleich der simulierten Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-5 <i>Fd-3</i> (rot), PIZOF-7 <i>Fd-3</i> (blau), PIZOF-5 <i>P1</i> (grün) und PIZOF-7 <i>P1</i> (orange), mit den jeweiligen adsorbierten Gasvolumina, die der Monolage zugeordnet werden können (offene Symbole).	170
Abb. 129: Isostere Adsorptionswärmen (Q_{st}) von PIZOF-5 <i>Fd-3</i> (rot), PIZOF-7 <i>Fd-3</i> (blau), PIZOF-5 <i>P1</i> (grün) und PIZOF-7 <i>P1</i> (orange).....	171
Abb. 130: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-5 (rot) und PIZOF-7 (blau).....	172
Abb. 131: Experimentell erhaltene Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-10 (rot) und PIZOF-11 (blau).....	173
Abb. 132: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüstatome erzeugte Potential (in <i>a, b</i> -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren (5,4 Å) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 Å Pore) von PIZOF-10 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-10 <i>P1</i> (b).....	174
Abb. 133: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüstatome erzeugte Potential (in <i>a, b</i> -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren (5,4 Å) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 Å Pore) von PIZOF-11 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-11 <i>P1</i> (b).....	175
Abb. 134: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-10 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-10 <i>P1</i> (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.	177
Abb. 135: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-11 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-11 <i>P1</i> (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die	

kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.	179
Abb. 136: Isostere Adsorptionswärmern (Q_{st}) von PIZOF-10 <i>Fd-3</i> (rot), PIZOF-11 <i>Fd-3</i> (blau), PIZOF-10 <i>P1</i> (grün) und PIZOF-11 <i>P1</i> (orange).	180
Abb. 137: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-10 (rot) und PIZOF-11 (blau).	181
Abb. 138: Für die Berechnung der Atomladungen des periodischen Strukturmodells von PIZOF-2 verwendeter Cluster mit farblich hervorgehobener Ladungsverteilung.	182
Abb. 139: Darstellung einer anorganischen Baueinheit von PIZOF-2 und UiO-66-(OH) ₂ mit eingetragenen Bezeichnungen der verschiedenen Atome, die durch die Symmetrioperationen in der jeweiligen Raumgruppe die komplette IBU erzeugen.	183
Abb. 140: Abbildung des Linkers von PIZOF-2 ohne die Carboxylatgruppen, welche der anorganischen Baueinheit zugeordnet werden (a). Die hervorgehobenen Atome bilden unter Anwendungen der Symmetrioperationen von Raumgruppe <i>Fd-3</i> den vollständigen Linker. Abbildung des Linkers von UiO-66-(OH) ₂ ohne Carboxylatgruppen (b).	184
Abb. 141: Experimentelle Stickstoff-Adsorptionsisotherme (blau) im Vergleich mit der experimentellen Argon-Adsorptionsisotherme (rot) von PIZOF-2.	186
Abb. 142: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Stickstoff in PIZOF-2 <i>Fd-3</i> (a) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å nicht berücksichtigt werden.	188
Abb. 143: Vergleich der simulierten Stickstoff-Adsorptionsisotherme von PIZOF-2 mit dem adsorbierten Gasvolumen, das der Adsorbat-Monolage zugeordnet werden kann (offene Symbole).	189
Abb. 144: Isostere Adsorptionswärme (Q_{st}) der Stickstoff-Adsorption in PIZOF-2.	190
Abb. 145: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-2 für die Stickstoff-Adsorption bei 77 K.	190
Abb. 146: Experimentell erhaltene Argon-Adsorptionsisotherme von PIZOF-5 (blau).	191
Abb. 147: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Stickstoff in PIZOF-5 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-5 <i>P1</i> (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.	193
Abb. 148: Vergleich der simulierten Stickstoff-Adsorptionsisothermen von PIZOF-5 <i>Fd-3</i> (rot) und PIZOF-5 <i>P1</i> (blau), mit den jeweiligen adsorbierten Gasvolumina, die der Adsorbat-Monolage zugeordnet werden können (offene Symbole).	194
Abb. 149: Isostere Adsorptionswärmern (Q_{st}) der Stickstoff-Adsorption in PIZOF-5 <i>Fd-3</i> (rot) und PIZOF-5 <i>P1</i> (blau).	195
Abb. 150: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-5 für die Stickstoff-Adsorption bei 77 K.	196

Abb. 151: Experimentell erhaltene Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-11 (blau).....	197
Abb. 152: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Stickstoff in PIZOF-11 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-11 <i>P1</i> (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.	198
Abb. 153: Isostere Adsorptionswärmen (Q_{st}) der Stickstoff-Adsorption in PIZOF-11 <i>Fd-3</i> (rot) und PIZOF-11 <i>P1</i> (blau).....	199
Abb. 154: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-11 für die Stickstoff-Adsorption bei 77 K....	200
Abb. 155: Experimentell erhaltene Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen von PIZOF-2 (rot), PIZOF-5 und PIZOF-11 (blau).....	201
Abb. 156: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Kohlenstoffdioxid in PIZOF-2 anhand der simulierten Isotherme (ausgefüllte Symbole) im Vergleich mit experimentellen Daten (leere Symbole).....	202
Abb. 157: Isostere Adsorptionswärmen (Q_{st}) der simulierten Kohlenstoffdioxid-Adsorption in PIZOF-2.....	203
Abb. 158: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Kohlenstoffdioxid in PIZOF-5 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-5 <i>P1</i> (b) anhand der simulierten Isothermen (ausgefüllte Symbole) im Vergleich mit der experimentellen Adsorptionsisotherme (leere Symbole).	205
Abb. 159: Isostere Adsorptionswärmen (Q_{st}) der simulierten Kohlenstoffdioxid-Adsorption in PIZOF-5 <i>Fd-3</i> (rot) und PIZOF-5 <i>P1</i> (blau).	206
Abb. 160: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Kohlenstoffdioxid in PIZOF-11 <i>Fd-3</i> (a) und PIZOF-11 <i>P1</i> (b) anhand der simulierten Isothermen (ausgefüllte Symbole) im Vergleich mit der experimentellen Adsorptionsisotherme (leere Symbole)	207
Abb. 161: Isostere Adsorptionswärmen (Q_{st}) der Kohlenstoffdioxid-Adsorption in PIZOF-11 <i>Fd-3</i> (rot) und PIZOF-11 <i>P1</i> (blau).....	208
Abb. 162: Mechanismus der Argon-Adsorption durch PIZOF-2 und PIZOF-11. Zunächst werden bei PIZOF-2 die Ecken der große Pore gefüllt (a), im Anschluss bildet sich eine Monolage an den Porenwänden (b) und schließlich wird der restliche freie Porenraum durch das Adsorbat gefüllt (c). Bei PIZOF-11 werden zunächst einzelne Adsorptionsplätze in der großen Pore belegt (d) und schließlich wird der freie Porenraum gefüllt (d).	210
Abb. 163: Linker von PIZOF-2 (a), PIZOF-20 (b) und PIZOF-9 (c) in protonierter Form.....	212
Abb. 164: Illustration der Verdrehung des in grün markierten Torsionswinkels Φ sowie Frontalansicht auf die IBUs mit grün eingefärbten Linkern von PIZOF-2 (a), PIZOF-20 (b) und PIZOF-9 (c).	213
Abb. 165: Verlauf der im Rahmen einer Konformationsanalyse bzgl. des Torsionswinkels Φ erhaltenen Energien, die mittels des Universal-Kraftfelds (blau) sowie HARTREE FOCK- (rot) und DFT-Methoden (grün) berechnet wurden.	

Die Verdrehung der Carboxylatgruppe bezüglich des Phenylrings wird anhand eines Benzoatanions veranschaulicht.	214
---	-----

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Substitutionsvariante des Dicarboxylatanions aus Abb. 14: Hydrophobe Seitenketten.....	16
Tab. 2: Substitutionsvarianten des Dicarboxylatanions aus Abb. 14: Hydrophile Seitenketten.....	17
Tab. 3: Substitutionsvarianten des Dicarboxylatanions aus Abb. 14: Seitenketten, die zur post-synthetischen Modifikation geeignet sind.....	17
Tab. 4: Substitutionsvarianten des Dicarboxylatanions aus Abb. 14: Seitenketten, die sich weder als eindeutig hydrophil noch als eindeutig hydrophob kennzeichnen lassen.....	18
Tab. 5: Kristallographische Daten aus den Strukturlösungen.	19
Tab. 6: Tabelle mit einer Auswahl der wichtigsten thermodynamischen Ensembles.....	43
Tab. 7: Berechnete Selektivitäten $S(CO_2/CH_4)$ für den Zr-fum MOF.	120
Tab. 8: Vergleich der BET-Oberflächen, Solvensoberflächen und CONNOLLY-Oberflächen der verschiedenen untersuchten PIZOFs.	143
Tab. 9: Vergleich der aus NLDFT-Rechnungen erhaltenen freien Porenvolumina mit den berechneten CONNOLLY- und Solvensvolumina.	144
Tab. 10: Aus DFT-Rechnungen erhaltene Ladungen für die Atome der anorganischen Baueinheit von PIZOF-2.	183
Tab. 11: Ladungen der Atome der anorganischen Baueinheit von UiO-66-(OH) ₂ [10].	183
Tab. 12: Ladungen für die Atome des Linkers von PIZOF-2 (DFT-Rechnungen).	185
Tab. 13: Ladungen der Atome des Linkers von UiO-66-(OH) ₂ [10].	185
Tab. 14: Durch die Verdrehung der äußeren Phenylringe der Linker gegenüber der benachbarten Carboxylatgruppe hervorgerufene energetische Destabilisierungsenergien (E_{Des}) für PIZOF-2, PIZOF-20 und PIZOF-9 aus Kraftfeld- und quantenchemischen Berechnungen.	215

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
°C	Grad Celsius
a, b, c	Gitterparameter (Achsen)
α, β, γ	Gitterparameter (Winkel)
A.U.	Arbitrary unit, willkürliche Einheit
Abb.	Abbildung
BET	BRUNAUER-EMMETT-TELLER
BFGS	BROYDEN-FLETCHER-GOLDFARB-SHANNO
Bzw.	Beziehungsweise
Ca.	Circa
CC	<i>Coupled cluster</i>
CI	<i>Configuration interaction</i>
cm ³	Kubikzentimeter
d	Distanz, Abstand
D.h.	Das heißt
DFT	Dichtefunktionaltheorie
NLDFT	Nicht lineare Dichtefunktionaltheorie
E	Energie
ESP	Elektrostatisches Potential
et al.	<i>et alii</i> , und andere
fcc	<i>Face-centered cubic</i> , Kubisch flächenzentriert
FOM	<i>figure of merit</i> , Gütezahl
fum	<i>Fumarate</i> , Fumarat
fs	Femtosekunde
g	Gramm
Ggf.	Gegebenenfalls
K	Kelvin
kPa	Kilopascal
kJ	Kilojoule
kcal	Kilokalorien
L	Liter
m ²	Quadratmeter
MD	Molekulardynamik

MOF	<i>Metal-organic framework</i> , Metall-organisches Gerüst
MJ	Megajoule
mL	Milliliter
N	Teilchenzahl
nm	Nanometer
ns	Nanosekunde
NPT	Isotherm-isobares Ensemble
NVT	Kanonisches Ensemble
μ VT	Großkanonisches Ensemble
NVE	Mikrokanonisches Ensemble
p	Druck
PBC	Periodische Randbedingungen
PEG	Polyethylenglycol
PIZOF	<i>Porous interpenetrated zirconium organic framework</i> , Poröses interpenetriertes Zirconium-organisches Gerüst
PPPP	Quarterphenyl
ρ	Dichte
S	Selektivität
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
UFF	<i>Universal forcefield</i> , Universal-Kraftfeld
V	Volumen
Sog.	So genannte
U.a.	Unter anderem
Usw.	Und so weiter
wt. %	Massenprozent
Z.B.	Zum Beispiel

1 Einleitung

Metall-organische Gerüste (engl.: *Metal-organic frameworks*; kurz: MOFs) sind eine verhältnismäßig neue Klasse poröser Materialien, die aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften Schwerpunkt einer großen Zahl an wissenschaftlichen Arbeiten sind. Diese kristallinen Verbindungen werden durch Metallkationen aufgebaut, die mit multifunktionellen organischen Liganden, den so genannten Linkern, miteinander verknüpft werden, so dass Porensysteme mit großen spezifischen Oberflächen entstehen. Die intensive Erforschung dieser Materialklasse begann mit der Beschreibung des MOF-5 oder IRMOF-1 durch YAGHI et al. im Jahr 1999 [1]. Bei dieser Verbindung werden Zn_4O -Knotenpunkte oktaedrisch durch Terephthalat-Liganden miteinander verbrückt. Aus diesem Verknüpfungsmuster ergibt sich eine poröse Struktur, die zwei unterschiedliche Poren mit Durchmessern von 13,8 Å und 9,2 Å enthält (Abb. 1). Die für dieses Material bestimmte spezifische Oberfläche von ca. 2000 $m^2 \cdot g^{-1}$ ist deutlich größer als jede bisher bestimmte Oberfläche von Zeolithen.

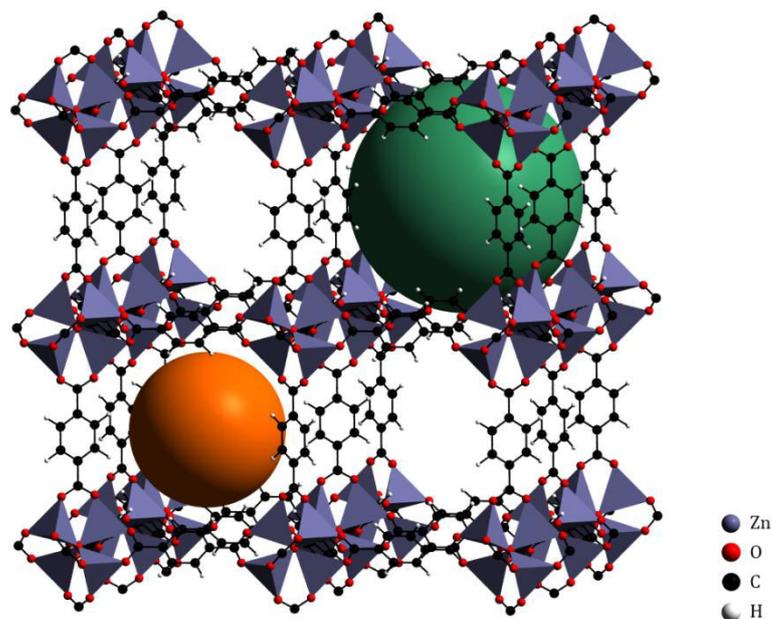


Abb. 1: Illustration der Struktur des IRMOF-1 mit markierten Poren mit einem Durchmesser von 13,8 Å (grün) und 9,2 Å (orange).

Neben Zink können die Metallcluster auch durch andere Metallkationen gebildet werden. Die Art des Metallkations, der verwendete Linker und die Synthesebedingungen entscheiden über die resultierende Kristallstruktur. Die Linker selbst können auch modifiziert werden. Die Kombination von variierbaren Metallclustern mit modifizierbaren Linkern kann als modulares System aufgefasst werden, das eine praktisch unbegrenzte Anzahl an Verbindungen ermöglicht. Über die Länge und das Substitutionsmuster des eingesetzten Linkers können die Durchmesser der Poren und die chemische Umgebung in ihnen gezielt eingestellt werden. Die erhaltenen Materialien sind

im Wesentlichen mikroporös. Durch das Verwenden sehr langer Linker wurden allerdings auch kristalline mesoporöse Materialien mit Porendurchmessern von bis zu 9,8 nm erhalten [2]. Durch das Anbinden reaktiver Substituenten an die Linker können die Gerüste auch postsynthetisch modifiziert werden, wodurch die Möglichkeiten zur Einstellung der chemischen Umgebung des Porenraums zusätzlich erweitert werden [3]. Auf den Aufbau und die Strukturvielfalt bereits beschriebener Verbindungen wird in Abschnitt 2.1 detailliert eingegangen.

Mögliche Anwendungsgebiete der Metall-organischen Gerüste, die sich aus der Vielfalt an möglichen Materialeigenschaften ergeben, liegen unter anderem im Bereich der Stofftrennung, der heterogenen Katalyse, der Sensorik, der Protonenleitung und bei *drug delivery* Systemen. Zu den Anwendungen gehören ebenfalls die Gasspeicherung und Gastrennung. Im Folgenden soll detaillierter auf die Eigenschaften von Metall-organischen Gerüsten als Adsorbentien eingegangen werden, die sowohl bei der Speicherung von Energieträgern wie Wasserstoff und Methan als auch der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Gasgemischen zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Da in naher Zukunft damit gerechnet wird, dass immer weniger fossile Energieträger zur Verfügung stehen, ist die Entwicklung alternativer Energiequellen sowie eine effizientere Nutzung der noch vorhandenen Ressourcen unabdingbar. Wasserstoff kommt als Energieträger mit hoher Energiedichte eine besondere Bedeutung zu. Für die bestehenden Herausforderungen im Zusammenhang mit einer effizienten Speicherung und gesteuerten Freisetzung von Wasserstoff bieten Metall-organische Gerüste aufgrund des modularen Aufbaus interessante Perspektiven. Ein wesentlicher Schwerpunkt liegt dabei auf der selektiven Verstärkung der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen, die bedeutenden Einfluss auf die Adsorption signifikanter Mengen Wasserstoffs haben. Über die Wahl des Metallzentrums und des Linkers lassen sich diese Eigenschaften gezielt beeinflussen. Wird gleichzeitig eine hohe spezifische Oberfläche erreicht, ist die Aufnahme großer Mengen Wasserstoff denkbar, die auch bei höheren Temperaturen gespeichert werden können. Dies ist ein wesentlicher Aspekt bei der möglichen Verwendung Metall-organischer Gerüste als Gasspeicher, zum Beispiel im Rahmen von Antrieben auf Brennstoffzellen-Basis [4]. Die Kombination von großen Oberflächen und hohen Adsorptionswärmen gelingt aber bisher nur eingeschränkt und steht daher im Fokus der Forschung. Ein Beispiel ist hier der an der Northwestern University synthetisierte NU-100, der durch seine hohe spezifische Oberfläche von $6143 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mit 9 wt. % bei 77 K eine erhebliche Menge an Wasserstoff aufnimmt, diese Fähigkeit aber aufgrund zu schwacher Wechselwirkungen mit dem Adsorbat bei höheren Temperaturen weitgehend verliert [5].

Im Rahmen der effizienteren Nutzung bereits verbreiteter Energieträger kommt Erdgas eine besondere Bedeutung zu. Der Hauptbestandteil Methan weist das

höchste Wasserstoff- zu Kohlenstoff-Verhältnis aller fossilen Brennstoffe auf und erzeugt damit bei der Verbrennung weniger Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid pro umgesetzter Energieeinheit als andere fossile Brennstoffe. Bei der Verwendung als Treibstoff in Automobilen wird der Einsatz aber durch die geringe die Energiedichte von $0,04 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ im Vergleich zu Benzin mit $32,4 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ bei Standardbedingungen eingeschränkt. Zwar ist eine Erhöhung der volumetrischen Energiedichte durch Verdichtung und Verflüssigung möglich, beide Verfahren sind jedoch selbst energieaufwändig. Ihre Porosität und die über große Bereiche einstellbaren chemischen Eigenschaften machen Metall-organische Gerüste für den Einsatz als Adsorbens im Rahmen der Methanspeicherung interessant [6]. Ähnlich wie bei Wasserstoff ist auch bei Methan eine Erhöhung der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen bei der Physisorption ein Ziel von Forschungsanstrengungen. Da Methan nicht wie Wasserstoff zusätzlich über ein Quadrupolmoment mit dem Adsorbens wechselwirkt, konzentriert sich die Entwicklung unter anderem auf die Verstärkung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen bei möglichst großer spezifischer Oberfläche des Materials. Hierbei wurden in theoretischen Studien vor allem Zink-basierte Metall-organische Gerüste als Materialien mit hohen volumetrischen Kapazitäten hinsichtlich der Adsorption von Methan identifiziert [7].

Die Aufbereitung von Abgasen, die bei der Verbrennung fossiler Energieträger wie Methan entstehen, stellt heute eine große Herausforderung dar. Bis zu 80 % des weltweit emittierten Kohlenstoffdioxids stammt aus Industrieprozessen. Vor dem Hintergrund des Klimawandels ist eine möglichst vollständige Abtrennung wünschenswert, aber technisch aufgrund der großen Volumenströme und hohen Drücke schwierig umzusetzen. Die Gastrennung kann grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen: Einerseits thermodynamisch, wo ein Material ein Gas eines Gemisches selektiv adsorbiert, andererseits über die Dimensionen der Porenfenster, wo die Auftrennung auf dem Prinzip des Molekularsieb-Prinzip basiert [8]. In dieser Arbeit wird die Fähigkeit eines Metall-organischen Gerüsts zur thermodynamischen Gastrennung untersucht (Kapitel 4.2.3). Hierbei ist die Auftrennung von Methan und Kohlenstoffdioxid aus Gemischen von großer ökonomischer und technischer Bedeutung. So erhöht das Entfernen von Kohlenstoffdioxid aus Biogas und Erdgas dessen Brennwert. Um Kohlenstoffdioxid quantitativ aufnehmen zu können, sind auch hier möglichst ausgeprägte Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen erwünscht. Dabei spielt vor allem das ausgeprägte Quadrupolmoment von Kohlenstoffdioxid eine Rolle. Die Funktionalisierung von Linkern mit polaren Gruppen wie zum Beispiel Amin-Funktionen, Sulfonsäure- oder Carboxylsäure-Gruppen führen hierbei zu besonders hohen Selektivitäten [9] [10]. Die Adsorption von Kohlenstoffdioxid und die dabei frei werdenden Adsorptionswärmen werden in dieser Arbeit für alle modellierten Materialien über theoretische Studien untersucht.

Durch den Einsatz von computergestützten Modellierungsmethoden ist die detaillierte Vorhersage von Adsorptionseigenschaften anhand von Strukturmodellen möglich. Hierbei stellt nicht nur die Entwicklung von angepassten Modellen einen Forschungsschwerpunkt dar [11] [12] [13], sondern auch die Erzeugung von theoretisch denkbaren Strukturen und die theoretische Untersuchung ihrer Eigenschaften. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von WILMER et al., in deren Rahmen aus 102 verschiedenen Metallzentren über einen automatisierten Prozess über 130,000 Strukturen Metall-organischer Gerüste generiert wurden. Durch anschließende Berechnungen konnten 300 Strukturen identifiziert werden, für die eine außergewöhnlich hohe Methanaufnahme zu erwarten ist [14].

Aufgrund der organischen Bestandteile der Metall-organischen Gerüste ist deren thermische Stabilität begrenzt, und es ist daher unwahrscheinlich, dass diese Materialklasse bei Hochtemperaturanwendungen mit bereits etablierten Materialien wie den Zeolithen konkurrieren kann. Auch die Hydrolysebeständigkeit ist bei vielen Metall-organischen Gerüsten nicht gegeben, so dass die Suche nach thermisch und chemisch stabilen Verbindungen eine der großen Herausforderungen in diesem Forschungsgebiet darstellt [15].

Im Jahr 2008 wurden durch LILLERUD et al. die ersten Zirconium-organischen Gerüste beschrieben [16]. Diese zeichnen sich im Allgemeinen durch vergleichsweise hohe thermische Stabilitäten bis zu 500 °C sowie eine außergewöhnliche Wasserstabilität aus. Der Zr-fum MOF ist ein besonderer Vertreter dieser Verbindungsklasse, da er nicht nur außerordentlich stabil ist, sondern auch direkt aus wässrigen Lösungen synthetisiert werden kann [17][18]. In den Synthesen wird Fumarsäure verwendet, die nicht nur kostengünstig erhältlich, sondern auch ein Produkt verschiedener biochemischer Stoffwechselwege und damit biokompatibel ist. Dieses Material ist damit ein aussichtsreicher Kandidat für potentielle Anwendungen im Bereich des *drug delivery*.

Bei den porösen interpenetrierten Zirconium-organischen Gerüsten (engl.: *porous interpenetrated zirconium organic frameworks*, kurz: PIZOFs) handelt es sich um einen weiteren Vertreter der Zirconium-organischen Gerüste mit einzigartigen Eigenschaften [19]. Die vergleichsweise langen Linker führen zu einer zweifach interpenetrierten Struktur. Die Linker können ebenfalls funktionalisiert werden. Hierbei führen auch vergleichsweise lange Substituenten wie zum Beispiel Undecoxy-Gruppen setzt zu der gleichen Basisstruktur. Die Seitenketten der Linker sind dabei in Richtung der Porenmitte orientiert. Auf diese Weise lässt sich die chemische Umgebung im Porensystem sehr variabel beeinflussen. Die relativ freie Beweglichkeit dieser Substituenten im Porenraum führt zu einem Verhalten, das an nanoskalige immobilisierte Flüssigkeiten erinnert. Im Gegensatz zu klassischen immobilisierten Flüssigkeiten wird die flüssige Phase hierbei nicht frei im

Porenraum eingeschlossen, sondern bleibt aufgrund der kovalenten Anbindung an die Linker ortsfest.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Modellierung von Zirconium-organischen Gerüsten mittels Kraftfeldmethoden. Hierbei werden zunächst auf der Basis von experimentellen Daten Modelle für neue Materialien entwickelt und bestehende Strukturen modifiziert. Um die teilweise komplexen Simulationsstrategien umsetzen zu können, wird bei den eingesetzten Programmpaketen auf Programmierschnittstellen zurückgegriffen. Auf diese Weise werden eigene Programme zur Erzeugung von Strukturvorschlägen entwickelt. Von besonderer Bedeutung ist hierbei auch die Validierung bestehender Kraftfelder für den Einsatz im Bereich der Modellierung von Metall-organischen Gerüsten.

Die erhaltenen Strukturmodelle stellen den Ausgangspunkt für umfangreiche Untersuchungen zur Adsorption von Argon, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan an den jeweiligen Materialien dar. Diese Simulationen können über Monte Carlo-Simulationen in verschiedenen Ensembles realisiert werden. Hierbei ist es entscheidend, zunächst ein Modell zu entwickeln, das die Eigenschaften des reinen Adsorptivs korrekt abbildet und in Kombination mit Parametersätzen für das Adsorbens in der Lage ist, die Wechselwirkungen der jeweiligen Gases mit dem gewählten MOF-Material zu beschreiben, um dann die Adsorptionsphänomene abzubilden. Über die Monte Carlo-Simulationen lassen sich Adsorptionsmechanismen detailliert aufklären, die zugehörigen Adsorptionsisothermen simulieren und thermodynamische Selektivitäten bestimmen. Dies ist entscheidend um die untersuchten Materialien hinsichtlich ihrer Eignung für potentielle Anwendungen einzuordnen. Neben klassischen Bereichen wie der Gasspeicherung und der Stofftrennung spielen hierbei auch das *drug delivery* oder die Eignung als Protonenleiter eine Rolle. Auch die Monte Carlo-Simulationen können durch den Einsatz verschiedener Programmiersprachen beschleunigt und vereinfacht werden. Diese Berechnungen werden durch die Modellierung weiterer Materialeigenschaften wie spezifischer Oberflächen, freier Volumina und Porenweitenverteilungen ergänzt. Auf diese Weise lassen sich nicht nur die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Materialien charakterisieren, vielmehr könnten die validierten Modelle und entwickelten Programme auch als Ausgangspunkt für zukünftige Untersuchungen an ähnlichen Systemen genutzt werden.

Schließlich sollten Zusammenhänge zwischen den Konformationen der Linker und der Stabilität verschiedener Metall-organischer Gerüsten untersucht werden. Hierfür wird auf Basis einer Kombination von klassischen und quantenchemischen Simulationsmethoden eine Simulationsstrategie entwickelt.

2 Allgemeine Grundlagen

Im folgenden Abschnitt werden die untersuchten Materialklassen, deren besondere Eigenschaften und die unterschiedlichen zur Anwendung gekommenen theoretischen Methoden vorgestellt.

2.1 Die Materialklasse der Metall-organischen Gerüste

Metall-organische Gerüste (engl.: *Metal-organic frameworks*, kurz: MOFs) sind eine Klasse anorganisch-organischer Hybridmaterialien, die zur Gruppe der kristallinen porösen Verbindungen gehören und in Form des MOF-5/IRMOF-1 (*isorecticular metal-organic framework*) erstmals durch YAGHI et al. 1999 mit ihren besonderen Eigenschaften beschrieben wurden [1].

MOFs sind modular aufgebaut und bestehen aus Metallzentren, die über organische Moleküle dreidimensional miteinander verbrückt werden, die als Liganden dienen. Das mit koordinierenden Funktionen des organischen Moleküls abgesättigte Metallzentrum wird als anorganische Baueinheit (engl.: *inorganic building unit*, kurz: IBU) bezeichnet. Die verbrückenden organischen Moleküle, die mindestens bidentat sind, werden aufgrund ihrer verknüpfenden Funktion als Linker bezeichnet (Abb. 2).

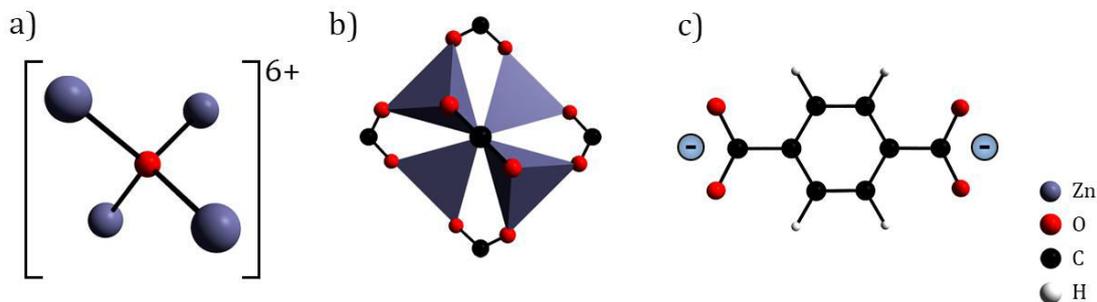


Abb. 2: Die verschiedenen Bestandteile des MOF-5: Tetraedrischer $Zn_4O_6^{6+}$ -Cluster (a) Zn-IBU (b) Terephthalatanion als Linker (c)

Durch geeignete Kombination von IBU und Linker erhält man ein dreidimensionales Netzwerk, das ausgeprägte Porosität zeigen kann (Abb. 3).

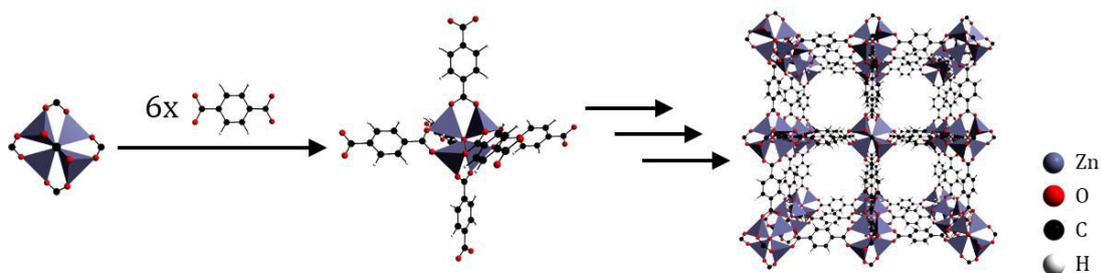


Abb. 3: Schematische Darstellung des Aufbaus eines dreidimensionalen IRMOF-1-Netzwerks aus IBUs und Linkern. Es bildet sich eine kubisch-flächenzentrierte Struktur mit großer Porosität.

hinsichtlich ihrer Eigenschaften beschrieben worden, dass es zu weit führen würde, einen kompletten Überblick über die bekannten Verbindungen und ihre Eigenschaften zu geben.

Basierend auf dem IRMOF-1/MOF-5 haben YAGHI et al. eine isoretikuläre Reihe von Zink-MOFs synthetisiert und charakterisiert [23]. Darunter versteht man in diesem Zusammenhang die Verwendung unterschiedlicher Linkerlängen oder die Änderung der Funktionalitäten des Linkers bei Beibehaltung des Metallzentrums, wobei die Netzwerktopologie erhalten bleibt. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde mit zunehmender Linkerlänge nicht nur eine zunehmende Porengröße sowie interpenetrierten Strukturen beobachtet, sondern abhängig von der Funktionalität der Linker auch eine erhöhte Aufnahme von Methan. Hierbei zeigte sich, dass IRMOF-6, bei dem alkylfunktionalisierte Terephthalsäure als Linker eingesetzt wird, mehr Methan bei 298 K aufnimmt ($240 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ im Vergleich zu $135 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei IRMOF-1, Abb. 6, rechts), als alle anderen Verbindungen dieser Reihe.

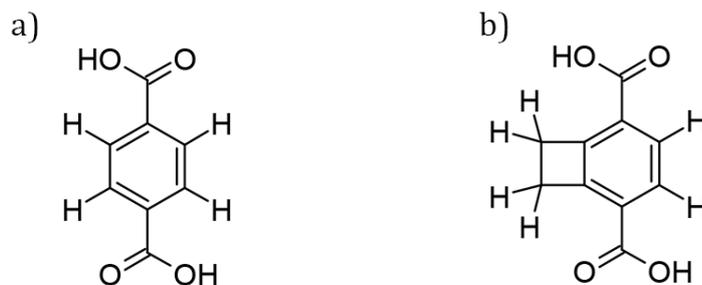


Abb. 6: Linker von IRMOF-1 (a) Linker von IRMOF-6 (b).

Diese Studie ist ein gutes Beispiel dafür, wie die Funktionalisierung von Linkermolekülen die Eigenschaften des Porenraums verändert. Auf dieser Basis kann versucht werden, Verbindungen mit bestimmten vordefinierten Eigenschaften zu synthetisieren.

Die Bezeichnungen der unterschiedlichen Metall-organischen Gerüste beziehen sich häufig in Form einer Abkürzung in Kombination mit einer Nummer auf die Universität oder das Institut, durch das sie zum ersten Mal beschrieben wurden: Die Zirkonium-organischen Gerüste der UiO-Reihe sind nach der Universität Oslo benannt (*Universitetet i Oslo*), andere Beispiele sind die MOFs der CAU- (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) und DUT-Reihe (*Dresden university of technology*). Alternativ gibt es Bestrebungen einer systematischen Benennung aller MOFs nach chronologischer Zählung, welches von YAGHI verfolgt wird (z.B. MOF-5). Desweiteren besteht die Möglichkeit, besondere Eigenschaften bei der Namensgebung zu berücksichtigen, so leitet sich die Bezeichnung der PIZOFs vom Aufbau der Gerüste ab (engl.: *porous interpenetrated zirconium organic frameworks*, kurz: PIZOFs).

2.1.1 Zirconium-organische Gerüste

Eine chemisch, thermisch und mechanisch besonders stabile Reihe MOFs lässt sich über IBUs aufbauen, die Zirconium enthalten. Zirconium liegt aufgrund seiner Position in der vierten Nebengruppe, hauptsächlich in den Oxidationsstufen +2 oder +4, vor. Das am häufigsten vorkommende Mineral, das Zirconium enthält, ist das Silikat Zircon (ZrSiO_4), gefolgt von Zirconiumdioxid (ZrO_2). Zirconiumdioxid kristallisiert bei Normalbedingungen in der monoklinen Modifikation Baddeleyit, in der es eine Koordinationszahl von 7 aufweist. Ab 1170 °C bildet sich eine Phase, deren tetragonal-verzerrten Struktur sich vom Calciumfluorid-Typ ableitet. Oberhalb von 2370 °C ist die thermodynamisch stabilste Phase von Zirconiumdioxid eine kubische Struktur (Calciumfluorid-Typ, Koordinationszahl 8, Abb. 7), bis das Material schließlich bei 2690 °C aufschmilzt.

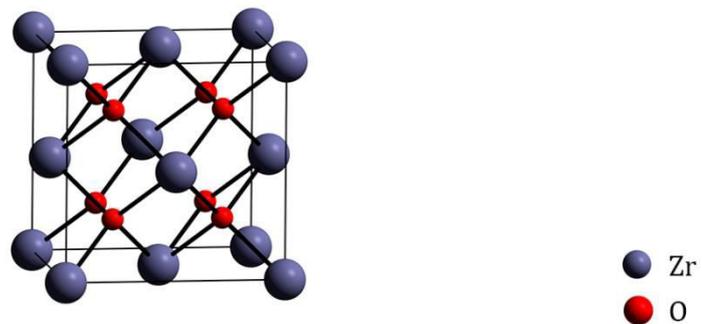


Abb. 7: Elementarzelle der kubischen Zirconiumdioxid-Phase, die sich oberhalb von 2370 °C bildet.

LILLERUD et al. beschrieben 2008 [16] eine Reihe von neuartigen MOFs, deren IBUs durch lineare Dicarbonsäuren verschiedener Länge verknüpft werden. Die anorganische Baueinheit basiert auf einem Oktaeder aus Zirconium(IV)-Kationen, dessen Flächen mit Oxo- bzw. Hydroxidationen überkappt werden. Dieser Strukturausschnitt findet sich auch im kubischen Zirconiumdioxid (Abb. 8a, b). Werden zwölf Carboxylatgruppen hinzugefügt, ergibt sich eine quadratisch-antiprismatische Koordination des Zirconium(IV) durch acht Sauerstoffanionen (Abb. 8c). Die Carboxylatgruppen gehören zu den Dicarboxylatanionen, welche die IBUs miteinander verbinden. Bis ca. 250 °C liegt eine hydroxilierte Variante der IBU vor, bei der vier der acht Flächen durch Hydroxidationen überkappt werden. Bei höheren Temperaturen werden pro IBU zwei Wassermoleküle abgespalten, und die Koordinationszahl des Zirconium(IV) sinkt auf sieben, ohne dass die Struktur kollabiert. Erst bei ca. 450 °C lässt sich über die thermogravimetrische Analyse ein Zerfall der Struktur beobachten.

Die IBU ist durch die linearen Dicarbonsäuren mit jeweils zwölf anderen anorganischen Baueinheiten verbunden, dass so die Topologie der kubisch-dichtesten Kugelpackung resultiert (Abb. 8d).

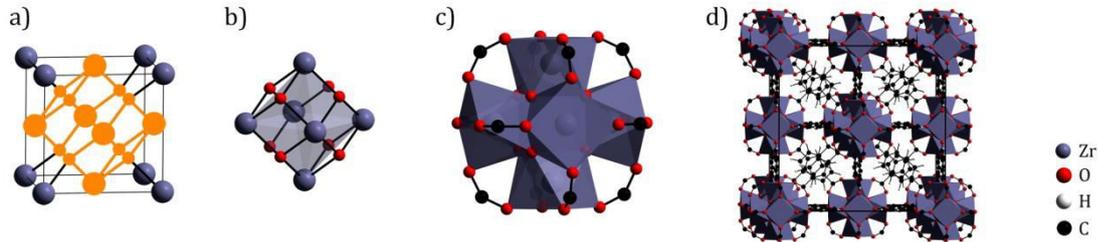


Abb. 8: Kubische Hochtemperatur-Phase des Zirconiumdioxids mit in Orange markiertem Zr-IBU-Grundbaustein (a) Zr-IBU-Grundbaustein aus Zirconium(IV)-Oktaeder (b) Zr-IBU mit zwölf Carboxylatbausteinen (c) Struktur des UiO-66 Zr-MOFs (d).

Der einfachste MOF aus dieser Reihe ist UiO-66, bei dem die IBUs durch Terephthalatanionen verknüpft werden (Abb. 9).

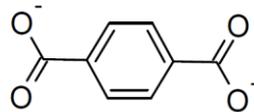


Abb. 9: Der Linker in UiO-66: Terephthalatanion

Der MOF kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm-3m$ mit einer Gitterkonstanten von $20,743 \text{ \AA}$. Die experimentell bestimmte Oberfläche liegt im Bereich von 1100 bis $1400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Im Gegensatz zu MOFs mit anderen Metallzentren ist der UiO-66 außerordentlich wasserstabil und zeigt auch nach 24-stündigem Rühren in destilliertem Wasser keinen Verlust an Kristallinität [16]. Die Pore, die der Oktaederlücke in der kubisch-dichtesten Kugelpackung entspricht, hat einen kristallographischen Durchmesser von $8,3 \text{ \AA}$, die der Tetraederlücke entsprechende Pore einen kristallographischen Durchmesser von $7,2 \text{ \AA}$. Es resultiert ein dreidimensionales Porennetzwerk (Abb. 10).

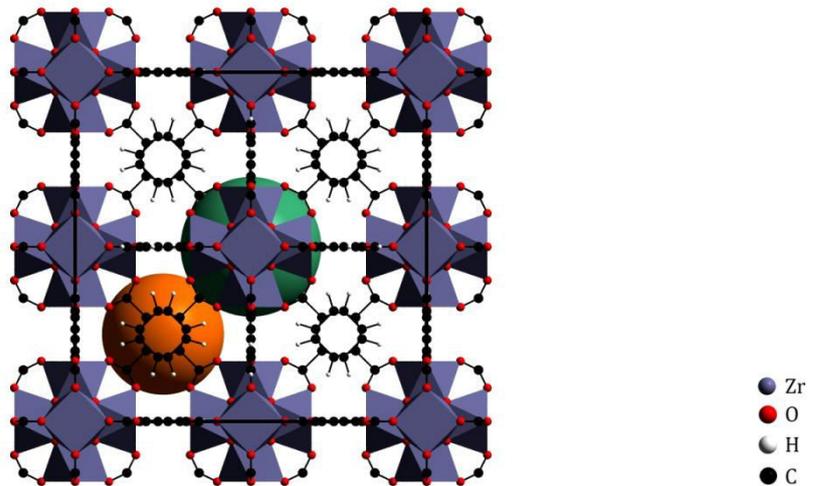


Abb. 10: Strukturbild des UiO-66 mit kleiner Pore in orange und großer Pore in grün.

Wird anstatt der Terephthalsäure die ebenfalls lineare Biphenyldicarbonsäure (Abb. 11) als Linker eingesetzt, wird der zu UiO-66 isoretikuläre UiO-67 erhalten (Abb. 12) [16].

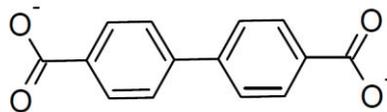


Abb. 11: Der Linker in UiO-67: Biphenyldicarboxylatanion

Experimentell wurde eine Oberfläche zwischen 1800 und $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt. Ebenso wie UiO-66 kristallisiert UiO-67 in der kubischen Raumgruppe $Fm-3m$. Da Biphenyldicarboxylatanionen $4,2 \text{ \AA}$ länger sind als die Anionen der Terephthalsäure, ergibt sich auch eine entsprechend größere Gitterkonstante von $26,809 \text{ \AA}$. Das kontinuierliche Porensystem besteht ebenfalls aus einer großen Pore in der Mitte der Elementarzelle mit einem Durchmesser von $12,5 \text{ \AA}$ und acht Poren mit einem Durchmesser von $9,9 \text{ \AA}$ (Abb. 12). Im Gegensatz zum UiO-66 ist UiO-67 kaum wasserstabil, was neueren Untersuchungen zufolge vermutlich auf eine Verdrehung der beiden Phenylringe der Biphenyldicarbonsäure gegeneinander zurückzuführen ist, die Spannungen im Gerüst herbeiführen [24].

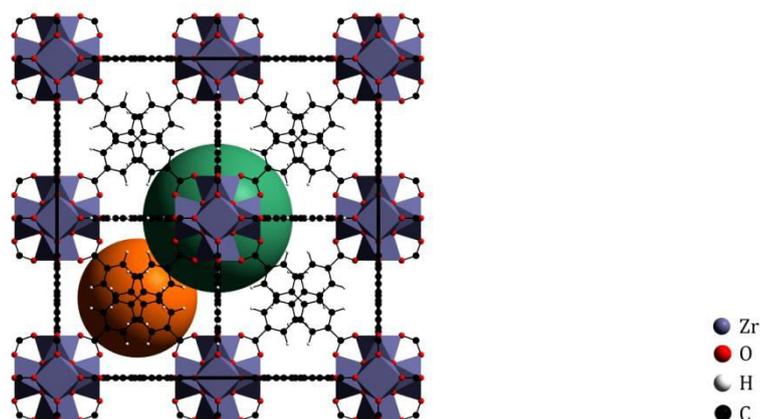


Abb. 12: Strukturbild des UiO-67 mit kleiner Pore in orange und großer Pore in grün.

Ausgehend von diesen Arbeiten wurde eine große Anzahl MOFs mit IBUs synthetisiert, die entweder der UiO-IBU entsprechen [25] [26] [27], oder eine leichte Abwandlung darstellen (z.B. die Substitution einer Carboxylatgruppe eines Linkers durch die Carboxylatgruppe einer Monocarbonsäure oder durch Wassermoleküle) [28] [29].

Es wurde eine auf Zirconium basierende anorganische Baueinheit beschrieben, deren Grundgerüst sich nicht aus einem Oktaeder von Zirconium(IV)-Kationen ableiten lässt: Die IBU von MIL-140A-D [30].

Hierbei sind die anorganischen Baueinheiten eindimensional unendlich ausgedehnt, über Linkermoleküle mit sechs weiteren IBUs verbunden und verlaufen in der monoklinen Elementarzelle entlang der kristallographischen c -Achse. Strukturell basiert die IBU auf alternierend kantenverknüpften $[\text{Zr}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Rauten, deren Zirconium(IV)-Kationen durch Dicarboxylatanionen verknüpft werden, so dass sich eine Koordinationszahl von 7 für das Zirconium(IV) ergibt. Die Koordinationszahl sowie das Muster der alternierend kantenverknüpften $[\text{Zr}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Rauten erinnern an die bei Raumtemperatur stabile Modifikation von Zirconiumdioxid: Baddeleyit (Abb. 13).

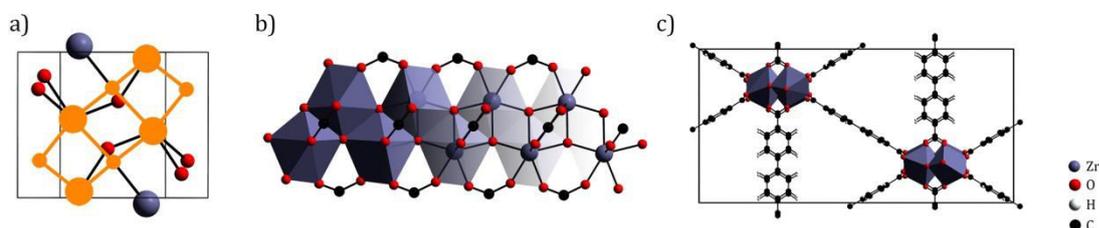


Abb. 13: Strukturbild des Baddeleyit mit in Orange markiertem Zr-IBU-Grundbaustein (a) Zr-IBU der MIL-MOFs mit Carboxylatbausteinen (b) Struktur des MIL-140C Zr-MOFs (c).

Da die Dichte dieser MOFs höher ist als die von der UiO-Reihe, sind die gemessenen BET-Oberflächen der eindimensionalen Poren entsprechend niedriger: $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (MIL-140A), $460 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (MIL-140B), $670 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (MIL-140C) und $701 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (MIL-140D). Die Porengrößen wurden mit $3,2 \text{ \AA}$ für MIL-

140A, 4,0 Å für MIL-140B, 5,7 Å für MIL-140C und 6,3 Å für MIL-140D bestimmt. Thermogravimetrische Analysen zeigen eine leicht höhere Thermostabilität gegenüber den UiO-MOFs (500 °C gegenüber 450 °C unter Luft).

2.1.2 Porous interpenetrated zirconium-organic frameworks

Eine spezielle Art der Zirconium-organischen Gerüstverbindungen bildet sich bei der Verwendung von besonders langen und linearen Dicarbonsäureanionen: Die bereits erwähnten porösen interpenetrierten Zirconium-organischen Gerüste (PIZOFs) [19] (Abb. 14). Die Linker können an den gekennzeichneten Positionen funktionalisiert werden, so dass sich eine große Vielfalt an möglichen verknüpfenden Dicarboxylatanionen ergibt.

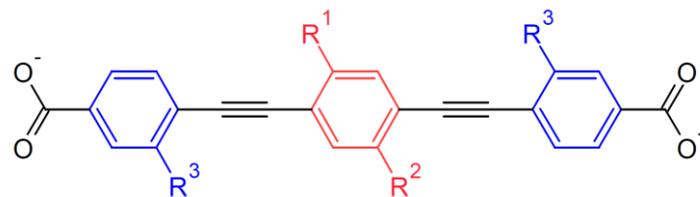


Abb. 14: Grundbaustein des zur Synthese von PIZOFs verwendeten Linkers. An den mit R¹ bis R³ markierten Positionen können verschiedene funktionelle Gruppen angebracht werden.

Das Netzwerk wird durch die IBU der UiO-Serie ($Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_6$) aufgebaut, so dass sich dasselbe Verknüpfungsmuster ergibt. Die Länge der Linkermoleküle (19,7 Å zwischen den Carboxylatkohlenstoffatomen) führt zu einer außergewöhnlichen Flexibilität innerhalb des Netzwerks. Daraus resultiert, dass die den Tetraederlücken in der kubisch-dichtesten Kugelpackung entsprechenden Poren der PIZOFs in konkaver und konvexer Geometrie vorliegen (Abb. 15).

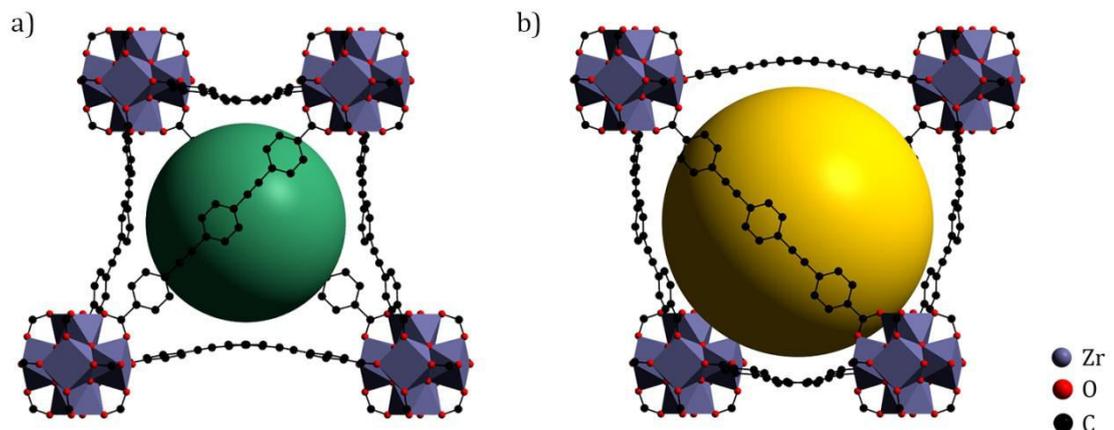


Abb. 15: Konkave Pore mit einem Durchmesser von ungefähr 14 Å (durch grüne Kugel hervorgehoben) (a). Konvexe Pore mit einem Durchmesser von ungefähr 19 Å (durch gelbe Kugel hervorgehoben) (b).

Diese Poren sind groß genug, um vom einem zweiten Netzwerk mit derselben Topologie durchdrungen zu werden. Die IBUs befinden sich in den konkaven Poren. Die Interpenetration wird vermutlich durch VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zwischen Linkern und IBUs der verschiedenen Netze begünstigt, was zu der Biegung der Linkermoleküle führt. Es ergibt sich ein kontinuierliches Netzwerk der konvexen Poren (Abb. 16). In direkter Nähe zur IBU entsteht durch die Interpenetration noch ein weiterer Porentyp, dessen Innendurchmesser ungefähr 5 Å beträgt.

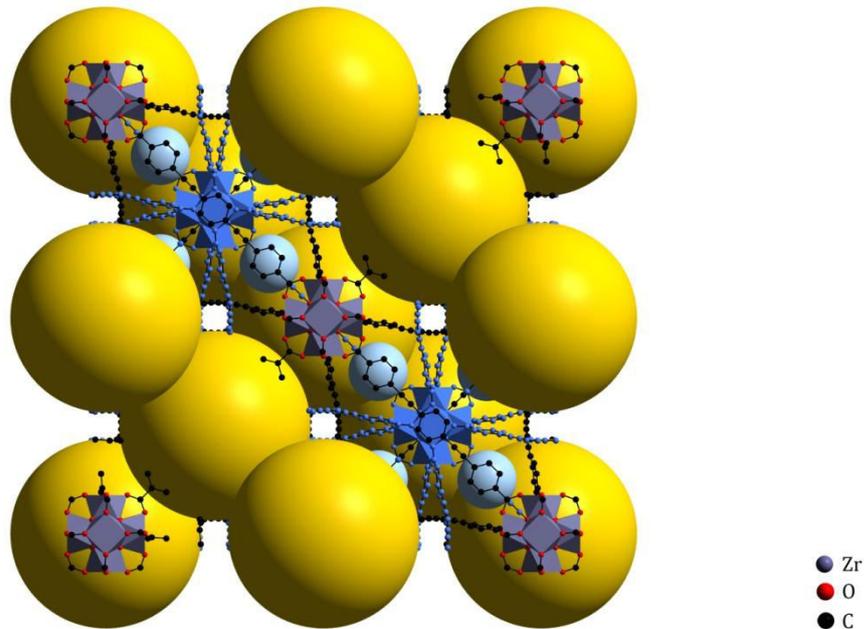


Abb. 16: Elementarzelle eines PIZOFs ohne Substituenten an den Phenylringen. Eines der interpenetrierenden Netze ist zur Veranschaulichung blau eingefärbt. Die Poren mit einem Durchmesser von 19 Å werden durch gelbe Kugeln dargestellt. Die Poren mit einem Durchmesser von ungefähr 5 Å werden durch hellblaue Kugeln dargestellt.

Der geringe Durchmesser der kleinen Poren (Abb. 17) führt durch ein Überlappen der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen der die Porenwände bildenden Atome zu besonders günstigen Wechselwirkungen mit Gastmolekülen.

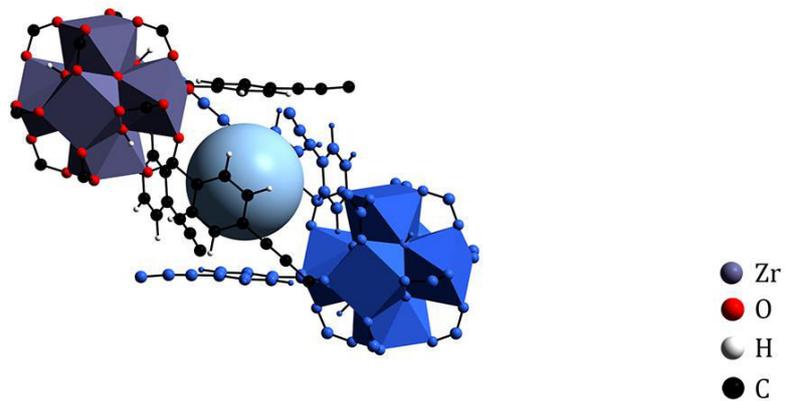
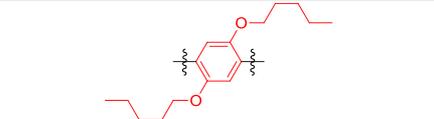
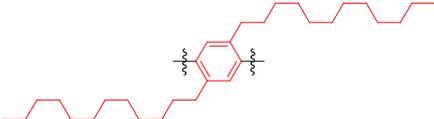
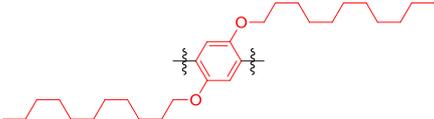
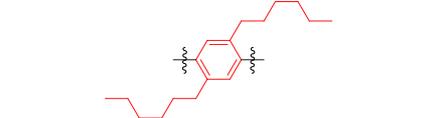
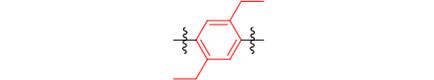
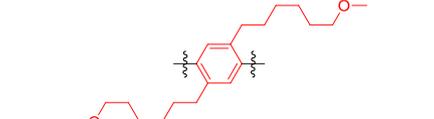
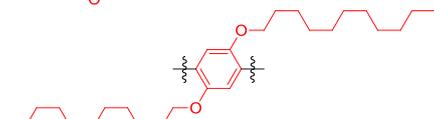


Abb. 17: Darstellung der kleinen Poren mit einem ungefähren Durchmesser von 5 Å (Pore hervorgehoben durch hellblaue Kugel). Eines der interpenetrierenden Netze ist bläulich eingefärbt.

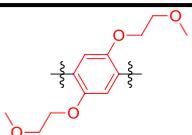
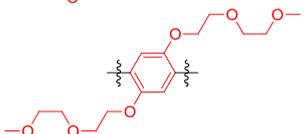
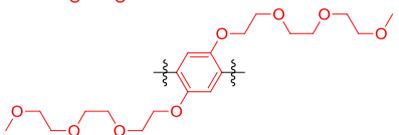
Die Linker können an den Phenylringen funktionalisiert werden. Die funktionellen Gruppen an den mittleren Ringen sind so angeordnet, dass sie in Richtung der Porenmitte zeigen. Es lassen sich also durch die Wahl der Substituenten unterschiedlichste chemische Umgebungen im Poreninneren einstellen, während das Grundgerüst unverändert bleibt. Je nach Wahl der Substituenten sind auch post-synthetische Modifikationen dieser funktionellen Gruppen möglich. Diese Vielseitigkeit macht die PIZOFs zu einer besonders interessanten Gruppe von Metall-organischen Gerüstverbindungen, mit denen sich beispielsweise Adsorptionsphänomene oder die chemische Stabilität eingehend untersuchen lassen.

Zum Zeitpunkt der Anfertigung der Arbeit sind 23 PIZOFs mit unterschiedlichen Substituenten an den Phenylringen synthetisiert und charakterisiert worden. Anhand der Beschaffenheit der Seitenketten weist das Poreninnere bei einigen Systemen einen eher hydrophilen (Tab. 1) oder hydrophoben (Tab. 2) Charakter auf. Andere Substituenten dienen der post-synthetischen Modifikation (Tab. 3), während sich einige PIZOFs in keine der genannten Gruppen einordnen lassen (Tab. 4). Bedingt durch die Kettenlänge des Substituenten wird das freie Volumen in der Pore mit einem Durchmesser von etwa 19 Å reduziert. Da die Substituenten kovalent an das Netzwerk gebunden und beweglich sind, werden bei genügend großer Kettenlänge Eigenschaften beobachtet, die als das Vorhandensein einer immobilisierten Flüssigkeit interpretiert werden.

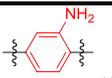
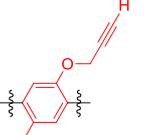
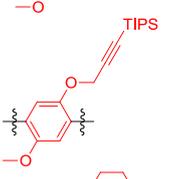
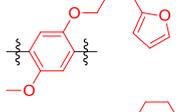
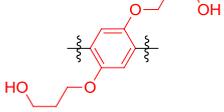
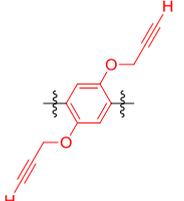
Tab. 1: Substitutionsvariante des Dicarboxylatanions aus Abb. 14: Hydrophobe Seitenketten.

Seitenkette	Bezeichnung
	PIZOF-5
	PIZOF-12
	PIZOF-11
	PIZOF-13
	PIZOF-17
	PIZOF-18
	PIZOF-16

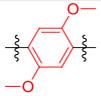
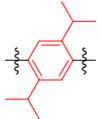
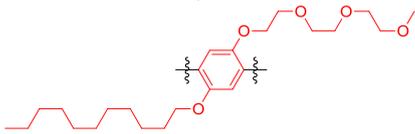
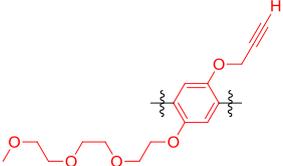
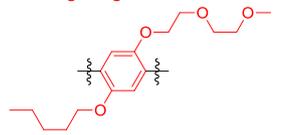
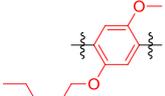
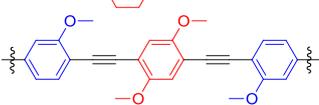
Tab. 2: Substitutionsvarianten des Dicarboxylatanions aus Abb. 14: Hydrophile Seitenketten.

Seitenkette	Bezeichnung
	PIZOF-22
	PIZOF-7
	PIZOF-10

Tab. 3: Substitutionsvarianten des Dicarboxylatanions aus Abb. 14: Seitenketten, die zur post-synthetischen Modifikation geeignet sind.

Seitenkette	Bezeichnung
	PIZOF-1
	PIZOF-3
	PIZOF-4
	PIZOF-8
	PIZOF-14
	PIZOF-15

Tab. 4: Substitutionsvarianten des Dicarboxylatanions aus Abb. 14: Seitenketten, die sich weder als eindeutig hydrophil noch als eindeutig hydrophob kennzeichnen lassen.

Seitenkette	Bezeichnung
	PIZOF-2
	PIZOF-9
	PIZOF-12
	PIZOF-19
	PIZOF-21
	PIZOF-23
	PIZOF-20

Die Synthese der vorgestellten PIZOFs führt in den meisten Fällen zu einem pulverigen Material. Die Herstellung von Einkristallen, die sich für eine Strukturlösung über direkte Methoden eignen, war bisher ausschließlich bei PIZOF-1, PIZOF-2 und PIZOF-8 (Tab. 5) mittels der sogenannten modulierten Synthese möglich [31] [32]. Hierbei wird der Syntheselösung ein monodentater Ligand zugesetzt, der mit dem Linker um die freien Koordinationsstellen des anorganischen Clusters konkurriert. Im Fall von Zirconium-organischen Gerüsten ist dies eine einfache Carbonsäure wie zum Beispiel Ameisen-, Benzoe- oder Essigsäure. Durch die sich überlagernden Gleichgewichte der beiden Liganden wird vermutlich die Kristallisationsgeschwindigkeit so weit herabgesetzt, dass ein geordneterer Aufbau des entsprechenden Gerüsts im Vergleich zur unmodulierten Synthese möglich wird und somit die Kristallinität des Produkts steigt [18].

Tab. 5: Kristallographische Daten aus den Strukturlösungen.

Struktur	Raumgruppe	Kristallsystem	Gitterkonstanten / Å	Volumen / Å ³
PIZOF-1	<i>Fd-3m</i>	Kubisch	$a = 39.845$	63257
PIZOF-2	<i>Fd-3m</i>	Kubisch	$a = 39.8144$	63113
PIZOF-8	<i>Fd-3m</i>	Kubisch	$a = 39.8015$	63052

Vor dem Hintergrund der teilweise sehr unterschiedlichen Längen der Seitenketten von PIZOF-1, PIZOF-2 und PIZOF-8 ist es bemerkenswert, dass die Elementarzellen nahezu identisch sind. Dies gilt auch für alle anderen PIZOFs, bei denen aus Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie mittels Indizierung der entsprechenden Diffraktogramme die Gitterkonstanten bestimmt wurden.

2.1.3 Zr-fum MOF

Ein Zirconium-basierter MOF mit in mehrfacher Hinsicht außergewöhnlichen Eigenschaften ist der Zr-fum MOF, bei dem die aus der UiO-MOF-Reihe bekannten IBUs mit dem Fumaratanion als Linker verknüpft werden.

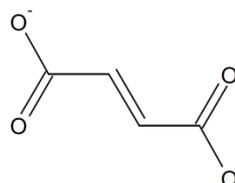


Abb. 18: Das als Linker im Zr-fum MOF verwendete Fumaratanion.

Dieses Metall-organische Gerüst wurde zuerst 2012 beschrieben und über den Ansatz der modulierten Synthese aus Dimethylformamid hergestellt [17] [18]. Der Zr-fum MOF kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Pn-3$ mit der Gitterkonstanten $a = 17.909$ Å. Aufgrund desselben Verknüpfungsschemas findet sich die gleiche Netzwerktopologie wie in den MOFs der UiO-Reihe. Das kontinuierliche Porennetzwerk besteht aus zwei Porentypen mit Durchmessern von 7.5 Å und 4.8 Å (Abb. 19).

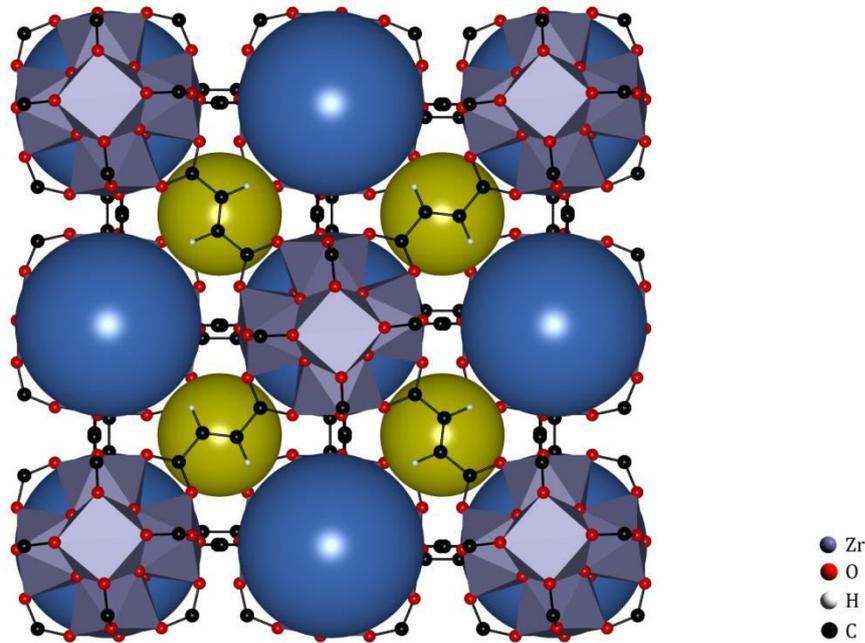


Abb. 19: Struktur des Zr-fum MOFs mit den in blau hervorgehobenen Poren mit einem Durchmesser von 7.5 Å und den in gelb hervorgehobenen Poren mit einem Durchmesser von 4.8 Å.

Die Aufklärung der Struktur erfolgte im Rahmen dieser Arbeit und wird in den Kapiteln 3.2.2 und 4.2.1 eingehender beschrieben. Die Wasserstabilität dieser Verbindung führte zu Untersuchungen, die schließlich zeigten, dass sogar eine Synthese direkt aus Wasser möglich ist [33]. Dies ist eine herausragende Eigenschaft für Metall-organische Gerüste, die oft dazu neigen in Wasser schnell zu degradieren.

Die in deprotonierter Form als Linker fungierende Fumarsäure ist eine natürliche Substanz, die in Pilzen, Pflanzen und Wirbeltieren vorkommt. Im menschlichen Organismus ist sie Teil verschiedener wichtiger Stoffwechselwege, wie zum Beispiel dem Citrat- oder Harnstoffzyklus. Aufgrund ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit ist Fumarsäure als Lebensmittelzusatzstoff (E297) in der europäischen Union zugelassen. Der Dimethylester der Fumarsäure befindet sich derzeit in der Zulassungsphase als Medikament zur Reduktion der Häufigkeit bei gleichzeitiger Abschwächung von Krankheitsschüben der Multiplen Sklerose [34]. Vor diesem Hintergrund scheint der Zr-fum MOF besonders für Anwendungen im Bereich der Medikamentenfreisetzung geeignet zu sein, da die Wirkstoffe im Porensystem eingelagert und dann gezielt und zeitverzögert freigesetzt werden. Dabei diffundieren sie nach Applikation entweder aus dem Porensystem oder werden im Verlauf der Zersetzung der Verbindung freigesetzt. Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

2.2 Computergestützte Simulationsmethoden

Computergestützte Simulationsmethoden sind ein Teilgebiet der Chemoinformatik, das der Beschreibung von Systemen auf molekularer Ebene dient. Grundsätzlich lassen sich zwei Arten von Simulationsmethoden unterscheiden: Einzelpunktrechnungen (Berechnung der Energie einer vorgegebenen Struktur, Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen) und Rechnungen zur Dynamik (Molekulardynamik).

Einzelpunktrechnungen können zu jedem gegebenen Punkt im Konformationsraum des betrachteten Systems eine Energie berechnen. Auf diese Weise ist es beispielsweise möglich, relative Stabilitäten von Zuständen zu vergleichen oder Reaktionsmechanismen zu untersuchen. Im Rahmen einer Geometrieoptimierung wird die Gesamtenergie eines Systems minimiert. Die Gesamtenergie ist unter anderem eine Funktion der Atomkoordinaten, so dass ein Minimum der Gesamtenergie mindestens einer metastabilen Konformation entspricht. Handelt es sich um die niedrigste mögliche Energie des Systems, ist die dazugehörige Konformation die stabilste Form des untersuchten Systems (globales Energieminimum). Schließlich ist es auch möglich, Schwingungsfrequenzen und damit Infrarot- oder Ramanspektren zu berechnen.

Die Genauigkeit und Aussagekraft ist von dem gewählten Simulationsmodell abhängig. In diesem Zusammenhang beschreibt ein Simulationsmodell ein System von Gleichungen bzw. Rechenschritten, mit denen die Energie eines Systems berechnet werden kann. Je mehr Vereinfachungen und Näherungen bei einem Modell eingeführt werden, umso kürzer ist die benötigte Rechenzeit. In der Regel führt eine größere Anzahl an Vereinfachungen auch zu einer größeren Ungenauigkeit des Ergebnisses. Abhängig von der chemischen Fragestellung muss ein Kompromiss gefunden werden, der den Rechenaufwand und die Genauigkeit in ein sinnvolles Verhältnis setzt. Dieser ist in den meisten Fällen von der Größe (Anzahl der Atome) des untersuchten Systems abhängig.

Grundsätzlich lassen sich die heute verwendeten Simulationsmodelle in zwei Klassen einteilen: Jene, bei denen Lösungen für die SCHRÖDINGERGleichung gefunden werden, und Modelle, die einen klassischen Ansatz verfolgen.

Die größte Genauigkeit bieten häufig *ab initio* Methoden, die außer physikalischen Fundamentalkonstanten auf keine weiteren Daten zur Berechnung von Lösungen der SCHRÖDINGERGleichung zurückgreifen. Hierzu zählen das HARTREE-FOCK-Modell, die MØLLER-PLESSET-Störungstheorie, das Modell der Configuration Interaction (CI) und Coupled Cluster-Methoden (CC). In der populären Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird die Elektronendichte zur Beschreibung eines Systems verwendet. Diese wird häufig zu den *ab initio*-Methoden gezählt, obwohl die meisten Funktionale zu einem gewissen Grad an empirische Daten angepasst werden. Während das HARTREE-FOCK-Modell die

meisten Vereinfachungen beinhaltet, sind mittels Berechnungen über Configuration Interaction die exaktesten Ergebnisse möglich. Dieser Umstand hat entsprechende Auswirkungen auf den Zeitbedarf der Berechnungen, der beim HARTREE-FOCK-Modell mit N^4 skaliert und *Configuration Interaction* (CI) mit N^6 , wobei N für die Anzahl der Basisfunktionen des Systems steht, welche proportional zur Anzahl der Atome und dem gewählten Basissatz ist.

Semi-empirische Modelle versuchen basierend auf dem HARTREE-FOCK-Ansatz Lösungen für die SCHRÖDERINGERGleichung zu finden, wobei ein Teil der verwendeten Integrale über Daten angenähert werden, die auf experimentellem Weg erhalten wurden. Diese Vereinfachungen beschleunigen die Berechnungen deutlich gegenüber gewöhnlichen Simulationen nach dem HARTREE-FOCK-Modell (Modell skaliert mit N^3), so dass auch Eigenschaften größerer Systeme berechnet werden können. Von Nachteil ist allerdings, dass nur solche Systeme korrekt beschrieben werden können, für die entsprechende experimentelle Parameter gesucht und in den Datensatz eingepflegt wurden.

Das Simulationsmodell mit dem geringsten Bedarf an Rechenzeit auf atomistischer Ebene ist die Molekülmechanik, welche nicht auf die Lösung der SCHRÖDERINGERGleichung angewiesen ist um Systemeigenschaften zu beschreiben, sondern ausschließlich auf der NEWTON'schen Mechanik basiert. Dieser Ansatz skaliert mit N^2 (N entspricht der Anzahl der Atome im System) bzgl. der Rechenzeit. Elektronen werden nicht berücksichtigt und Atome als Kugeln betrachtet, die über mathematisch einfache Potentiale miteinander wechselwirken. Dieser Ansatz, der auch als Kraftfeldmethode bezeichnet wird, benötigt zur Berechnung von Systemeigenschaften Parametersätze, die experimentell oder durch *ab initio* Rechnungen erhalten werden. Je umfangreicher und präziser der Parametersatz ist, desto genauer können Systemeigenschaften berechnet werden. Mit einem umfassenden Parametersatz ist es möglich Ergebnisse mit einer Genauigkeit auf *ab initio*-Niveau zu erreichen. Dies ermöglicht beispielsweise Moleküldynamik-Simulationen in Zeitskalen, die mit *ab initio* Modethoden aufgrund der benötigten Rechenzeit nicht möglich sind [35].

Im Folgenden sollen die Methoden und Simulationsmodelle, die in der Arbeit zur Anwendung kamen, kurz beschrieben werden.

2.3 Quantenchemische Methoden

Jedes chemische System lässt sich auf theoretischer Ebene durch eine Wellenfunktion Ψ beschreiben, die von den Kernkoordinaten (R) und Elektronenkoordinaten (r) der Atome abhängt und Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDERINGERGleichung ist (Gl. 1).

$$\hat{H}(R, r)\Psi(R, r) = E(R)\Psi(R, r) \quad (1)$$

Bei E handelt es sich um die Gesamtenergie des Systems in skalarer Form. Der HAMILTONoperator \hat{H} wirkt auf die Wellenfunktion Ψ und enthält alle Terme, die zur Berechnung der Gesamtenergie nötig sind, nämlich den Operator der kinetische Energie \hat{T} und den Operator der potenziellen Energie \hat{V} (Gl. 2).

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2)$$

Die SCHRÖDINGERGleichung ist eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung, die sich nur für Wasserstoff-ähnliche Systeme analytisch lösen lässt. Zur Berechnung von Mehr-Elektronen-Atomen bzw. Molekülen müssen Vereinfachungen und Näherungen vorgenommen werden, um über numerische Verfahren zu Lösungen zu gelangen. Eine grundlegende Näherung basiert darauf, dass der große Massenunterschied zwischen Atomkern und Elektron zu einem erheblichen Unterschied in der Bewegungsgeschwindigkeit führt. Diesen Umstand nutzt man in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung [36] und separiert die Elektronen- von der Kernbewegung. Es ergibt sich die elektronische SCHRÖDINGERGleichung, die das Verhalten von Elektronen in einem Feld unbewegter bzw. statischer Atomkerne beschreibt. Die Gesamtenergie des untersuchten Systems ergibt sich nun aus der Summe der elektronischen Gesamtenergie und der Abstoßungsenergie der Kerne untereinander. Die Lösung der elektronischen SCHRÖDINGERGleichung für alle denkbaren Positionen der Atomkerne lässt sich als Energiehyperfläche darstellen, deren globales Minimum der Gleichgewichtsstruktur des untersuchten Systems entspricht. Es handelt sich hierbei um die Lösung eines Eigenwertproblems, welches ohne weitergehende Näherungen nicht praktikabel ist.

2.3.1 HARTREE-FOCK-Theorie

Die Interpretation des Betragsquadrats $|\Psi|^2$ der Wellenfunktion als Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons innerhalb eines molekularen Systems führt zu einer weiteren Näherung. Im Rahmen der Molekülorbitaltheorie wird die Wellenfunktion Ψ als Kombination von Molekülorbitalen (Φ_1, Φ_2, \dots) ausgedrückt. Der einfachste Ansatz ist die Bildung des HARTREE-Produkts (Gl. 3).

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \Phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (3)$$

Eine wichtige Anforderung an die Wellenfunktion, die Antisymmetrie, welche sich aus dem PAULI-Prinzip ergibt, wird durch diesen Ausdruck nicht erfüllt. Der Austausch von zwei Elektronen führt nicht zu einem Vorzeichenwechsel, sodass das HARTREE-Produkt keine adäquate Wellenfunktion darstellt.

Eine Möglichkeit eine antisymmetrische Wellenfunktion zu erhalten, besteht in der Kombination der Molekülorbitale im Rahmen einer Determinanten. Hierbei

muss der bisher nicht berücksichtigte Elektronenspin, der bei Fermionen die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen kann, in Form der Spinfunktionen $\alpha(i)$ und $\beta(i)$ in die sich ergebenden Ausdrücke aufgenommen werden. Diese Spinfunktionen sind wie folgt definiert (Gl. 4).

$$\alpha(\uparrow) = 1, \alpha(\downarrow) = 0, \beta(\uparrow) = 0, \beta(\downarrow) = 1 \quad (4)$$

Mit diesen Informationen lässt sich die SLATER-Determinante formulieren, welche dem Antisymmetrie-Prinzip Rechnung trägt und beim Austausch von Elektronen ihr Vorzeichen ändert (Gl. 5).

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1)\alpha(1) & \Phi_1(r_1)\beta(1) & \Phi_2(r_1)\alpha(1) & \Phi_2(r_1)\beta(1) & \cdots & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_1)\alpha(1) & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_1)\beta(1) \\ \Phi_1(r_2)\alpha(2) & \Phi_1(r_2)\beta(2) & \Phi_2(r_2)\alpha(2) & \Phi_2(r_2)\beta(2) & \cdots & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_2)\alpha(2) & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(r_i)\alpha(i) & \Phi_1(r_i)\beta(i) & \Phi_2(r_i)\alpha(i) & \Phi_2(r_i)\beta(i) & \cdots & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_i)\alpha(i) & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_i)\beta(i) \\ \Phi_1(r_j)\alpha(j) & \Phi_1(r_j)\beta(j) & \Phi_2(r_j)\alpha(j) & \Phi_2(r_j)\beta(j) & \cdots & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_j)\alpha(j) & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_j)\beta(j) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(r_n)\alpha(n) & \Phi_1(r_n)\beta(n) & \Phi_2(r_n)\alpha(n) & \Phi_2(r_n)\beta(n) & \cdots & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_n)\alpha(n) & \Phi_{\frac{n}{2}}(r_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (5)$$

Jede Zeile entspricht den möglichen Zuordnungen eines Elektron i zu allen möglichen Orbital-Spin-Kombinationen.

Die nächste Näherung besteht in der Darstellung der Molekülorbitale als Linearkombination von Basisfunktionen (LCAO-Ansatz). Ein individuelles Molekülorbital Φ_i ist wie folgt definiert (Gl. 6).

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (6)$$

Der Koeffizient $c_{\mu i}$ wird als Ausdehnungskoeffizient des Molekülorbitals bezeichnet, während χ_{μ} die Basisfunktionen beschreibt. Es werden in der Regel GAUSSfunktionen verwendet, da sich diese im Verlauf der quantenchemischen Simulationen deutlich einfacher und schneller berechnen lassen.

Das mathematische Problem der Lösung der elektronischen SCHRÖDINGERgleichung hat sich mit den bisher angewendeten Vereinfachungen auf das Finden der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der Molekülorbitale reduziert.

Bei der Suche nach der Struktur mit der geringsten Energie wird das sogenannte Variationsprinzip verwendet. Dieses besagt, dass der Grundzustand jeder normalisierten antisymmetrischen Wellenfunktion immer eine höhere Energie aufweist als die exakte Wellenfunktion. Der Lösungsansatz besteht also

darin, einen Satz von Ausdehnungskoeffizienten der Molekülorbitale zu finden, der die Energie der resultierenden Wellenfunktion minimiert.

Die Variation der Parameter basiert auf den Roothan-Hall-Gleichungen, die einen Satz von Gleichungen (Gl. 7, 8) darstellen, die die mathematische Grundlage der Energieminimierung bilden.

$$FC = SC\varepsilon \quad (7)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{besetzt}} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (8)$$

Gleichung (7) besteht ausschließlich aus Matrizen. Bei ε handelt es sich um eine Diagonalmatrix, bei der jedes Element ε_i die Ein-Elektronen-Orbital-Energie des Molekülorbitals χ_i darstellt. Die Matrix F wird als Fock-Matrix bezeichnet und berücksichtigt die Auswirkungen des gemittelten Feldes aller Elektronen auf jedes individuelle Molekülorbital. P (Gleichung 8) bezeichnet die Dichtematrix und S die Überlappmatrix, die den Überlapp zwischen den verschiedenen Molekülorbitalen beschreibt.

Die Fock-Matrix, die Dichtematrix und die Molekülorbitale hängen von den Ausdehnungskoeffizienten der Molekülorbitale ab, so dass Gleichung (7) nicht linear ist und somit iterativ über das so genannte SCF-Verfahren (*Self-Consistent Field*) gelöst werden muss.

Der Algorithmus lässt sich in stark vereinfachter Form auf wenige Schritte reduzieren (Abb. 20).

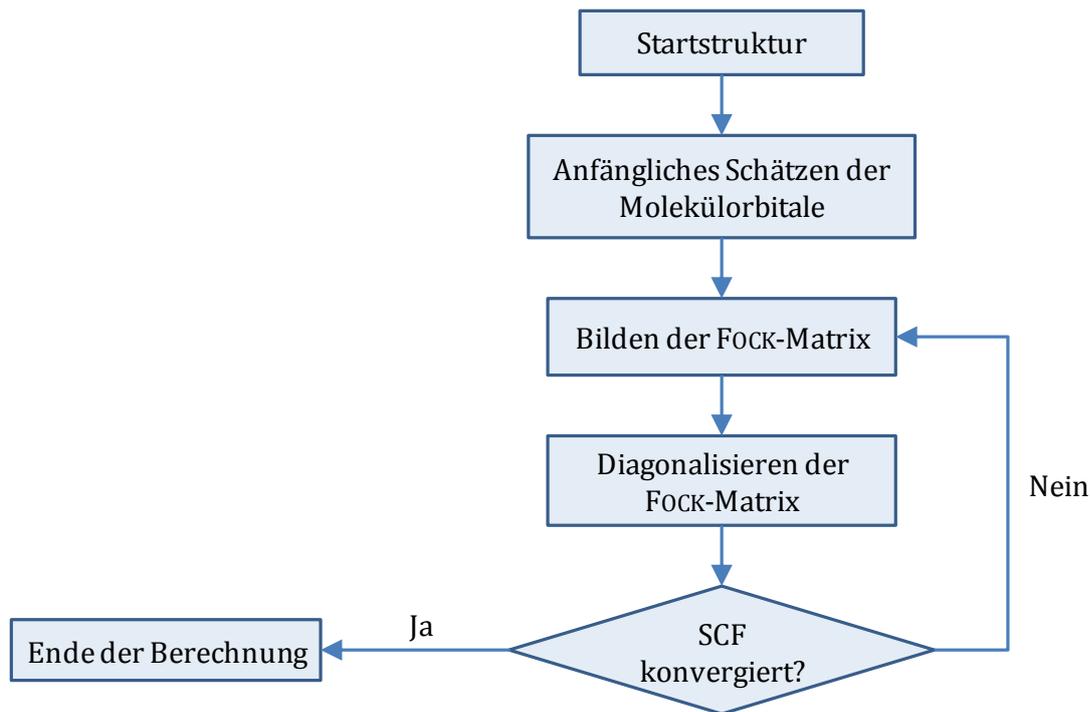


Abb. 20: Stark vereinfachter Programmablaufplan eines *self-consistent field* Algorithmus.

Auf diese Weise erhält man schließlich die Energie des Grundzustands des untersuchten Systems [37].

2.3.2 Dichtefunktionaltheorie

Zur Berechnungen von Eigenschaften auf molekularer Ebene mittels quantenchemischen Methoden steht neben den HARTREE-FOCK- sowie Post-HARTREE-FOCK-Methoden unter anderem die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Verfügung.

Die zentrale Größe ist hier die Elektronendichte ρ eines molekularen Systems, über die sich prinzipiell die gleichen Quantitäten wie mit anderen quantenchemischen Methoden berechnen lassen, allerdings häufig mit einem geringeren Rechenaufwand und unter Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungen, die durch den HARTREE-FOCK-Ansatz nicht erfasst werden.

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf den Arbeiten von HOHENBERG, KOHN und SHAM, die zeigen konnten, dass für jedes molekulare System ein Funktional existiert, welches die Elektronendichte und Grundzustandsenergie exakt beschreibt. Zusammengefasst wurden diese Erkenntnisse in den beiden HOHENBERG- KOHN-Theoremen [38]:

1. Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt das externe Potential
2. Jede Testdichte $\rho(\mathbf{r})$, die das externe Potential $v(\mathbf{r})$ liefert, beschreibt seine eigene Wellenfunktion

Die zentrale Aussage des zweiten HOHENBERG-KOHN-Theorems ist, dass die Energie einer beliebigen Testdichte $\rho(r)$ nicht niedriger sein kann als die exakte Energie des elektronischen Grundzustandes. Die Verwendung des Variationsprinzips zur Berechnung der Grundzustandsenergie ist dadurch möglich.

Die bei DFT-Rechnungen zur Anwendung kommenden Funktionale beschreiben die Gesamtenergie als Summe von Funktionalen der kinetischen Energie E^T , der potenziellen Energie E^V , welche die Kern-Kern und Elektron-Kern-Wechselwirkungen berücksichtigt, und der Elektron-Elektron-Abstoßungsenergie E^J sowie einen Austausch-Korrelations-Term E^{XC} , welcher die übrigen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beschreibt (Gl. 9).

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (9)$$

Die ersten drei Terme beschreiben dabei den klassischen Anteil der Gesamtenergie in Abhängigkeit der Elektronendichte ρ . Der Austausch-Korrelations-Term E^{XC} berücksichtigt die Austauschenergie, welche sich aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion ergibt, und die Korrelationsenergie, die die dynamischen Wechselwirkungen der Elektronen untereinander beschreibt.

Üblicherweise wird der Austausch-Korrelations-Term E^{XC} in einen Austausch- und einen Korrelationsausdruck separiert (Gl. 10).

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (10)$$

Bei allen drei Ausdrücken handelt es sich um Funktionale der Elektronendichte. Das Austauschfunktional und das Korrelationsfunktional können auf zwei unterschiedliche Arten formuliert werden: Als Funktionale, die nur von der Elektronendichte ρ abhängen und als Funktionale, die von der Elektronendichte ρ und dem Gradienten der Elektronendichte $\nabla\rho$ abhängen.

Bei den Austauschfunktionalen sind jene, die ausschließlich die Elektronendichte verwenden (LDA-Funktionale, *local density approximation*), den gradienten-korregierten Austauschfunktionalen bei der Beschreibung von molekularen Systemen in der Regel unterlegen. Auch bei den Korrelationsfunktionalen gibt es gradienten-korregierte Funktionale und Funktionale, die ausschließlich von der Elektronendichte ρ abhängen. Wie bei den Austauschfunktionalen sind die gradienten-korregierten Varianten bei der Beschreibung der meisten molekularen Systeme überlegen [39] [40] [41].

KOHN-SHAM-DFT-Rechnungen werden iterativ, analog zu HARTREE-FOCK-Rechnungen, im SCF-Schema durchgeführt. Durch die intensive Nutzung von DFT-Methoden in verschiedensten Einsatzgebieten wurden immer flexiblere und leistungsfähigere Dichtefunktionale entwickelt. Eines der populärsten

Hybridfunktionale ist das B3LYP [42], welches verschiedene Dichtefunktionale für Austausch- und Korrelationswechselwirkungen mit empirischen Daten verbindet. Diese Hybridfunktionale sind heute aufgrund der Anwendbarkeit auf viele Systeme weit verbreitet und haben zu der Popularität der Dichtefunktionalmethoden beigetragen (Abb. 21).

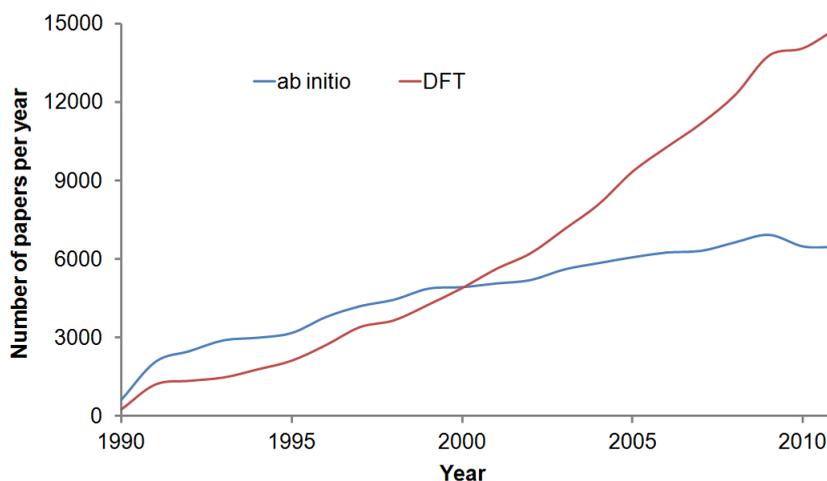


Abb. 21: Zeitliche Entwicklung der wissenschaftlichen Publikationen mit DFT- oder HARTREE-FOCK-Bezug [43].

2.4 Kraftfeldmethoden

Bei der Berechnung von molekularen Eigenschaften grenzen sich Kraftfeldmethoden durch erhebliche Vereinfachungen von anderen Methoden aus dem Bereich der Chemoinformatik ab. Atome werden als starre Kugeln betrachtet, die in einem Molekül durch Kräfte zusammengehalten werden. Diese werden durch mathematisch einfache und somit schnell zu berechnende Ausdrücke beschrieben. Da Elektronen in diesem Modell nicht explizit behandelt werden, umgeht man so die zeitaufwändige Berechnung von Lösungen der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung und kann dennoch in gewissen Grenzen Aussagen zu molekularen Eigenschaften machen. Die Dynamik von Atomen wird der NEWTON'schen Mechanik entsprechend beschrieben. Es handelt sich also um einen rein klassischen Ansatz ohne die Berücksichtigung von Quanteneffekten.

Kraftfelder basieren auf der Beobachtung, dass gleiche funktionelle Gruppen bzw. Strukturuntereinheiten in unterschiedlichen Molekülen oft gleiche oder ähnliche Eigenschaften zeigen. Beispielsweise sind kovalente Einfachbindungen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen in der Regel zwischen 1,05 Å und 1,1 Å lang. Die entsprechenden Banden der Valenzwingungen finden sich im Infrarotspektrum bei Wellenzahlen zwischen 2900 und 3300 cm^{-1} , sodass davon ausgegangen werden kann, dass auch die zugehörigen Kraftkonstanten ähnlich sind. Gleiches trifft auch für durch Dreifachbindungen verknüpfte Kohlenstoffatome zu: Die Banden ihrer Valenzschwingungen finden sich im

Bereich zwischen 2250 und 2100 cm^{-1} bei Bindungslängen zwischen 1,2 Å und 1,37 Å. Dieses Konzept lässt sich auch auf andere strukturelle Untereinheiten, wie zum Beispiel den Bindungswinkel zwischen drei Atomen und die dazugehörigen Wellenzahlen der Deformationsschwingungen, übertragen.

Eigenschaften wie Bindungslängen bzw. Bindungswinkel und die dazu gehörigen Kraftkonstanten der entsprechenden Schwingungen sind in Molekülen bei jedem Atom von der Hybridisierung, Anzahl und Art der kovalent gebundenen Nachbaratome und anderen Parametern abhängig. Es ist also nicht zweckmäßig, Kraftfeldparameter für jedes Element zu definieren, sondern zwischen verschiedenen chemischen Umgebungen zu unterscheiden. Hier wird das Konzept der Atomtypen verwendet, die bei jedem Kraftfeld anders definiert sind. Ein sp^3 hybridisiertes Kohlenstoffatom wird im MM2-Kraftfeld [44] beispielsweise mit dem Atomtyp 1 beschrieben, während einem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe eines Ketons der Atomtyp 71 zugewiesen wird. Die Anzahl der Atomtypen pro Element ist bei jedem Kraftfeld unterschiedlich und häufig ein Maß für die Genauigkeit, mit der molekularmechnische Berechnungen an Systemen möglich sind, die dieses Element in verschiedenen chemischen Umgebungen enthalten. Für jeden Atomtyp wird ein individueller Parametersatz bestimmt, der dann alle Wechselwirkungen beschreibt, die in dem Kraftfeld berücksichtigt werden.

Die Energie eines Systems wird beim Kraftfeldansatz über die Summe der Potentiale berechnet (Gl. 11).

$$E = E_{Str} + E_{Bend} + E_{Tors} + E_{Vdw} + E_{El} + E_{Cross} \quad (11)$$

Jeder Term beschreibt den Beitrag einer bestimmten Wechselwirkung zur Gesamtenergie E : E_{Str} beschreibt die Energie bei Änderung der Länge einer Bindung zwischen zwei Atomen, E_{Bend} steht für den Energiebeitrag durch Auslenkung eines Winkels zwischen drei Atomen, E_{Tors} repräsentiert den Teil der Gesamtenergie, der durch Änderung eines Diederwinkels zwischen vier Atomen zustande kommt, E_{Vdw} beschreibt langreichweitige VAN DER WAALS-Wechselwirkungen, E_{El} steht für den Energiebeitrag durch elektrostatische Wechselwirkungen, und E_{Cross} ist die Summe der Terme, die Kopplungen zwischen den restlichen Ausdrücken berücksichtigen.

Die Gesamtenergie E ist eine Funktion der Atomkoordinaten und der Gitterkonstanten, insofern es sich bei dem untersuchten System um eine Elementarzelle handelt. Die Energiefunktion spannt eine Energiehyperfläche auf, auf der lokale Minima metastabilen Konformationen entsprechen und das globale Minimum die stabilste Konformation beschreibt.

Kraftfelder werden anhand des Vorhandenseins bestimmter Funktionsformen und Kopplungen zwischen den Wechselwirkungstermen klassifiziert: Klasse I

Kraftfelder verwenden fast ausschließlich harmonische Funktionsformen zur Beschreibungen von intermolekularen Wechselwirkungen. Sie eignen sich vor allem zur Berechnung von Molekülgeometrien. Klasse II Kraftfelder verwenden auch anharmonische Potentialformen (wie z.B. das MORSE-Potential, um kovalante oder koordinative Bindungen zu beschreiben [45]) und berücksichtigen Kopplungen zwischen einzelnen Termen. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass z.B. beim Wassermolekül eine Auslenkungen des Bindungswinkels vom Gleichgewichtswert auch die Länge der Wasserstoff-Sauerstoffbindungen beeinflusst. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, werden entsprechende mathematische Ausdrücke zu dem Gesamtenergieausdruck addiert. Mit entsprechend parametrisierten Klasse II Kraftfeldern können neben Molekülgeometrien auch spektroskopische Daten berechnet werden. Mit Kraftfeldern der Klasse III können zusätzlich chemische Effekte, wie z.B. Elektronegativitäten und Hyperkonjugation und deren Auswirkungen auf Struktur und Eigenschaften des Systems, berücksichtigt werden.

2.4.1 Bindungsterme

Kovalante und koordinative Bindungen werden durch Paarpotentiale beschrieben, beziehen sich also ausschließlich auf zwei miteinander verknüpfte Atome. Die potentielle Energie ist hier eine Funktion des Abstands beider Atomzentren und einer Kraftkonstante (Gl. 12). Der verbreitetste und einfachste Ausdruck wird vom harmonischen Oszillator abgeleitet.

$$U = \frac{K_0}{2}(R - R_0)^2 \quad (12)$$

Hierbei entspricht U der potentiellen Energie, K_0 der Kraftkonstanten, R_0 dem Gleichgewichtsabstand und R der derzeitigen Distanz zwischen beiden Atomen.

Ein anderer Ansatz zur Bescheibung der potentiellen Energie von kovalenten oder koordinativen Bindungen wird beim MORSE-Potential gewählt. Es ist aufgrund seiner Anharmonizität häufig bei der Beschreibung von Bindungsschwingungen im Hinblick auf die Untersuchung von spektroskopischen Eigenschaften dem harmonischen Ansatz überlegen (Abb. 22). Während die potentielle Energie bei kleinen Abständen schnell ansteigt, konvergiert sie bei großen Bindungslängen gegen die Bindungsdissoziationsenergie (Gl. 13, 14).

$$U = D_0[\exp(-\alpha(R - R_0)) - 1]^2 \quad (13)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_0}{2D_0}} \quad (14)$$

Der Parameter D_0 beschreibt hier die Tiefe des Potentials, wie bei dem harmonischen Potential beschreibt der Term $(R-R_0)$ die Differenz zwischen aktueller Bindungslänge und der Gleichgewichtsbindungslänge. Der Parameter α beinhaltet die Kraftkonstante K_0 sowie die Tiefe des Potentials.

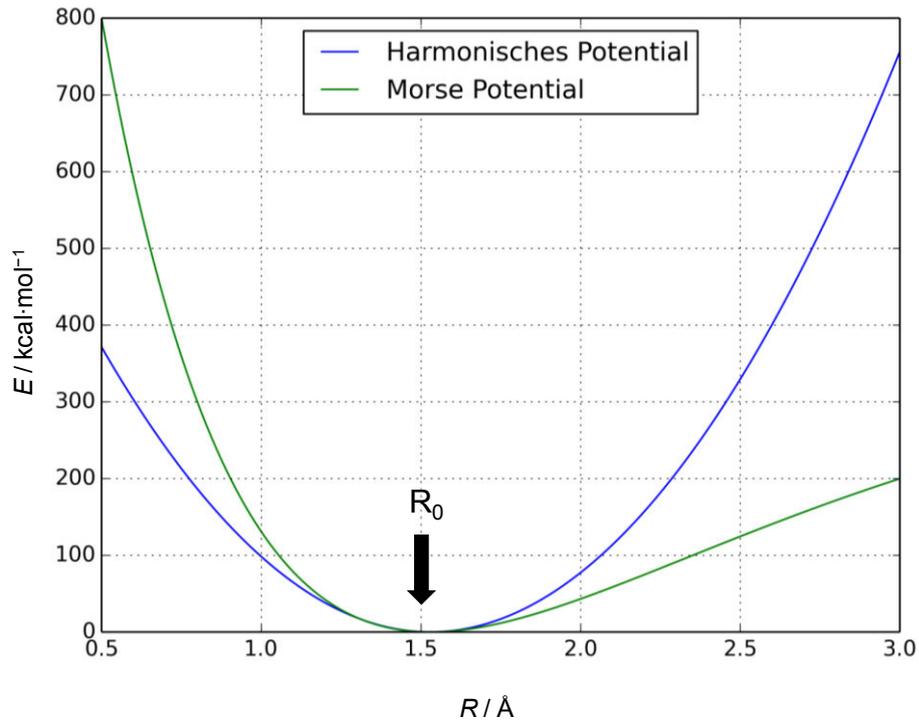


Abb. 22: Vergleich zwischen einem harmonischen und einem Morse-Potential zur Beschreibung einer kovalenten oder koordinativen Bindung um den Gleichgewichtsabstand R_0 .

Da das harmonische Potential in den meisten Anwendungsfällen zur Beschreibung der Bindungen ausreicht und auch von der Implementierung her dem MORSE-Potential überlegen ist, findet man dieses häufig nur bei speziellen Anwendungen, wo große Auslenkungen aus der Ruhelage auftreten.

2.4.2 Winkelterme

Die Deformationsschwingung des Winkels zwischen drei Atomen A, B und C eines Moleküls wird im einfachsten Fall ebenfalls durch eine dem harmonischen Oszillators entlehnte Funktionsform beschrieben (Gl. 15).

$$U = \frac{K_0}{2} (\theta - \theta_0)^2 \quad (15)$$

Hierbei entspricht U der potentiellen Energie, K_0 der Kraftkonstanten, θ_0 dem Gleichgewichtswinkel und θ dem aktuellen Winkel zwischen den Atomen A, B und C (Abb. 23).

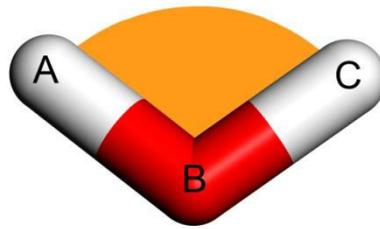


Abb. 23: Winkel (orange) zwischen den drei Atomen A, B und C.

2.4.3 Torsionswinkelterme

Torsions- oder auch Diederwinkel beschreiben die Verdrehung der Atome A und D entlang einer Achse B-C (Abb. 24).

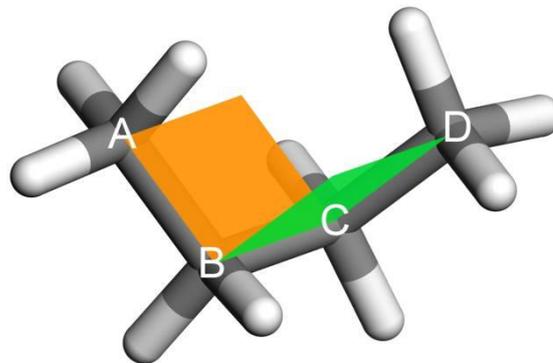


Abb. 24: Torsionswinkel zwischen den Atomen A, B, C und D

Die verknüpften Atome können sich 360° um die B,C-Achse drehen, aus diesem Grund kommen periodische Potentialformen zum Einsatz. Ein Beispiel einer Funktionsform, die einer Fourierreihe entspricht (Gl. 16).

$$U = \frac{1}{2} \sum_j \{B_j(1 - d_j \cos[n_j \varphi])\} \quad (16)$$

Die potentielle Energie U für den Torsionswinkel φ zwischen der A,B,C- und B,C,D-Ebene hängt von der Höhe der Potentialbarriere B_j , dem Phasenvektor d_j und der Periodizität n_j ab (Abb. 25). Es handelt sich hierbei um eine Summe, da an den Atomen B und C häufig noch weitere Atome gebunden sind. Um also die Rotation um eine Bindung gänzlich korrekt zu beschreiben, ist es nötig, für jedes mit den Atomen B oder C verknüpfte Atom einen eigenen Ausdruck entsprechend des jeweiligen Atomtyps und Parameter zu bilden und der Summe hinzuzufügen.

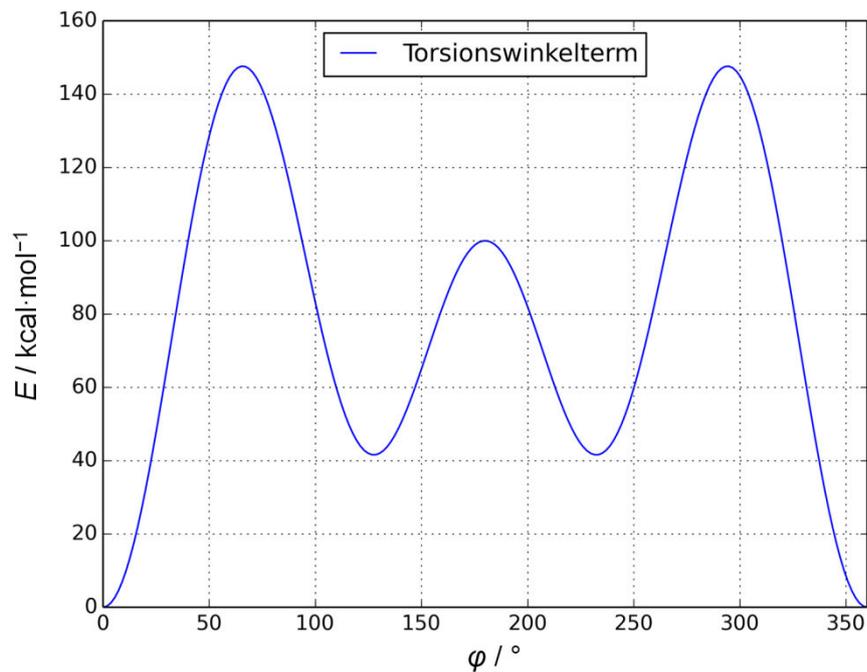


Abb. 25: Verlauf des in Gleichung (16) beschriebenen Potentials für die Summe von zwei Termen mit den Parametern $B_j = 50 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d_j = 1$, $n_j = 3$ und $B_j = 30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d_j = 1$, $n_j = 2$.

2.4.4 Inversionsterme

Ein Atom A, das mit drei weiteren Atomen B, C und D verbunden ist, verfügt über eine gewisse Flexibilität bezüglich einer Inversionsbewegung (Abb. 26).

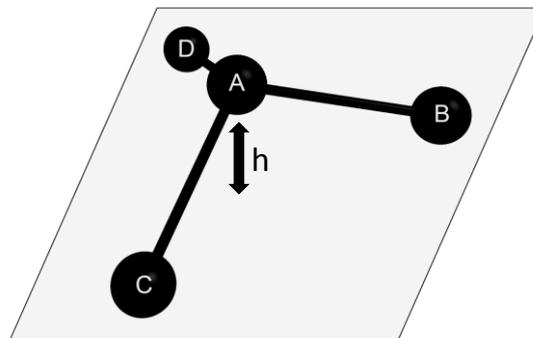


Abb. 26: Inversionsbewegung mit der Höhe h des Atoms A bzgl. der Atome B, C und D.

Diese vielen Molekülen inherente Flexibilität kann über einen einfachen Ausdruck in ein Kraftfeld aufgenommen werden (Gl. 17).

$$U = K_0 h^2 \quad (17)$$

Diese Funktion der potentiellen Energie der Inversionbewegung U ist lediglich von einer Kraftkonstanten K_0 und der Auslenkung h aus der B,C,D-Ebene abhängig.

Eine weitere etablierte Form zur Beschreibung der Inversionsbewegung bezieht sich auf den Winkel zwischen der B,C,D-Ebene und der C,A-Bindung (Abb. 27).

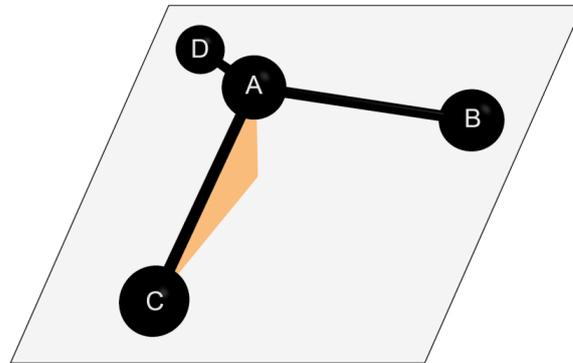


Abb. 27: Inversionsbewegung als Funktion des Winkels (in orange) zwischen der B,C,D-Ebene und der C,A-Bindung.

Die Beschreibung dieser Wechselwirkung erfolgt mittels eines dem harmonischen Oszillator entlehnten mathematischen Ausdrucks (Gl. 18, 19).

$$U = \frac{C}{2} (\cos\omega - \cos\omega_0)^2 \quad (18)$$

$$C = \frac{K_0}{\sin^2(\omega_0)} \quad (19)$$

Die potentielle Energie U hängt also vom Winkel ω zwischen der B,C,D-Ebene und der C,A-Bindung, dem Gleichgewichtswinkel ω_0 und einer entsprechend gewählten Kraftkonstante K_0 ab. Entspricht der Gleichgewichtswinkel $\omega_0 = 0$, vereinfacht sich der mathematische Ausdruck (Gl. 20).

$$U = K_0(1 - \cos\omega) \quad (20)$$

2.4.5 Beschreibung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen

Fluktuationen der Elektronenverteilung innerhalb von Atomen führen zu der kurzzeitigen Bildung von Multipolen, die die Ausbildung weiterer Multipole in umgebenden Atomen induzieren. Es ergeben sich aus diesem Phänomen schwache attraktive Wechselwirkungen, die als LONDON-Kräfte bezeichnet werden [46]. Dieser Effekt tritt auch bei ungeladenen und unpolaren Molekülen auf. Die Atome nähern sich aufgrund der LONDON-Kräfte so lange einander an, bis die Elektronenwolken beginnen sich zu überlappen und die auf das PAULI-

Prinzip zurückzuführenden repulsiven Wechselwirkungen eine Abstoßung bewirken.

Mathematisch werden diese Wechselwirkungen im Rahmen von Kraftfeldsimulationen häufig durch das Lennard Jones [47] [48] 12-6 Potential beschrieben, welches sich vom MIE Potential [49] ableitet (Gl. 21).

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (21)$$

Die potentielle Energie U ist abhängig vom Parameter ε , der der Tiefe des Potentialtopfes entspricht, während der Parameter σ die Nullstelle des Potentials beschreibt und r für den Abstand zwischen beiden wechselwirkenden Atomen steht. Der Term mit der Potenz 6 nähert die attraktiven LONDON-Kräfte an, während der Term mit der Potenz 12 die kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen beschreibt. Der Gleichgewichtsabstand für gegebene Potentialparameter errechnet sich nach Gleichung 22.

$$r_m = 2^{\frac{1}{6}}\sigma \quad (22)$$

Es gibt auch noch Varianten mit anderen Potenzen, die 12-6-Variante gilt allerdings als die am weitesten verbreitetste Form (Abb. 28).

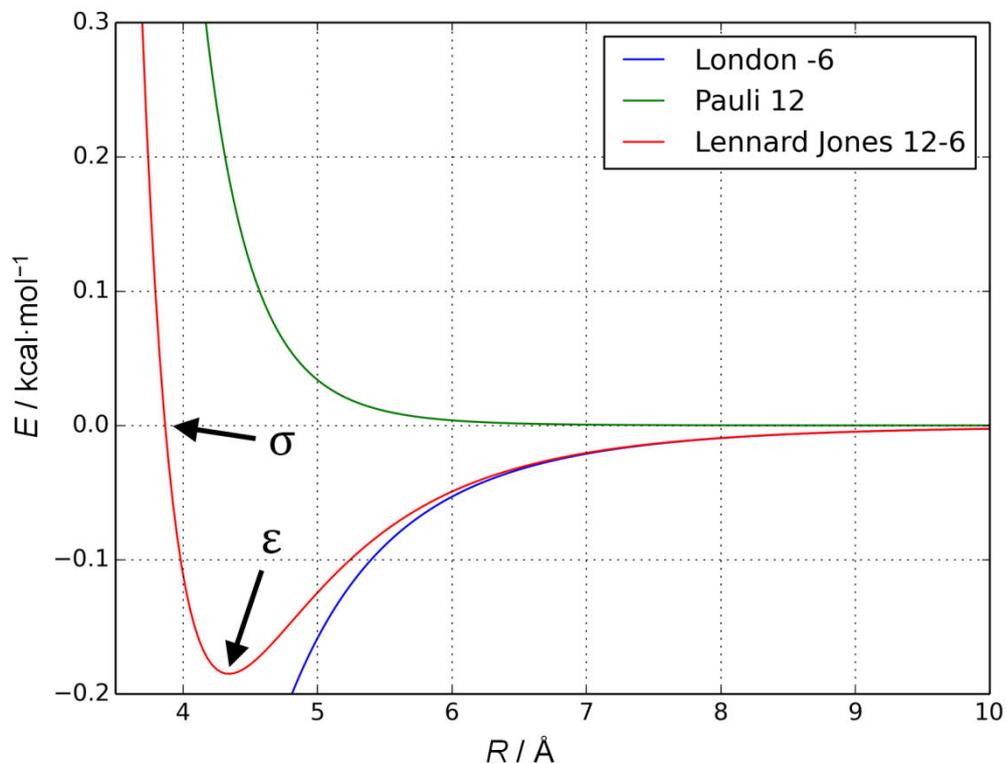


Abb. 28: In rot dargestellt, das Lennard Jones 12-6 Potential von Argon aus dem Universal-Kraftfeld [50], in blau der attraktive Anteil dieses Potentials, dass die London-Kräfte repräsentiert, in grün die repulsiven Pauli-Wechselwirkungen.

Da verschiedene Kombinationen von Atomtypen wechselwirken, müssen deren LENNARD JONES-Parameter nach bestimmten Regeln kombiniert werden. Besonders verbreitet sind hier die LORENTZ-BERTHELOT-Regeln [51] [52] für die Parameter zweier wechselwirkender Atome i und j (Gl. 23, 24).

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (23)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (24)$$

2.4.6 Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen

Existieren Unterschiede in den Elektronegativitäten der Atome eines Moleküls oder sind ionische Spezies vorhanden, so kommt es zu elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb eines Systems, die zur vollständigen Beschreibung berücksichtigt werden müssen. Der mathematische Ausdruck zur Berechnung der potentiellen Energie zwischen zwei geladenen Teilchen, angenähert als Punktladungen, ergibt sich aus dem COULOMBSchen Gesetz (Gl. 25).

$$U = \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (25)$$

Die potentielle Energie von zwei Punktladungen Q_i und Q_j berücksichtigt neben der elektrischen Feldkonstante ε_0 den Abstand zwischen den beiden Punktladungen. Aufgrund der großen Reichweite dieser Wechselwirkungen, müssen diese in periodischen Systemen (wie Kristallen) über die Grenzen der Elementarzelle hinweg berechnet werden - eine direkte Summierung wäre hier sehr zeitaufwändig. PAUL PETER EWALD hat eine Methode entwickelt, die langreichweitige Wechselwirkungen als fouriertransformierte berechnet und so eine deutliche Beschleunigung der Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen erreicht [53]. Diese Methode und einige neuartige Varianten gelten heute als Standard, wenn Ladungen in periodischen Systemen berücksichtigt werden müssen.

2.4.7 Verwendete Kraftfelder

Für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten molekularmechanischen Berechnungen mussten generische Kraftfelder der Klasse I verwendet werden, da keine speziell für die untersuchten Systeme parametrisierten Kraftfelder der Klasse I oder II existieren.

2.4.7.1 Universal Force Field (UFF)

Das Universal-Kraftfeld (UFF) ist ein Klasse I Kraftfeld, welches im Prinzip Parameter für alle Elemente des Periodensystems beinhaltet [50]. Da eine händische oder automatische Parametrisierung aller Wechselwirkungsparameter anhand experimenteller oder quantenchemischer Daten für eine so große Anzahl an Atomtypen nicht möglich ist, wurde hier ein anderer Weg gewählt. Der Ansatz besteht darin, dass di-, tri- und tetra-atomare Parameter (E_{Str} , E_{Bend} , E_{Tors}) aus atomaren Konstanten wie Atomradius, Ionsationspotenzial, Elektronegativität und Polarisierbarkeit abgeleitet werden.

Im Vergleich zu konventionellen Kraftfeldern sind die errechneten Ergebnisse oft weniger genau, während Geometrien qualitativ richtig wiedergegeben werden. Das *extensible and systematic force field* (ESFF) basiert auf einem ähnlichen Ansatz, benötigt zur Generierung von Kraftfeldparametern aber noch zusätzliche Daten, die zuvor mittels Berechnungen an Beispielsystemen über die Dichtefunktionaltheorie (DFT) gewonnen wurden [54]. Somit ist das ESFF nicht in der Lage die Flexibilität des UFF zu erreichen.

Da die IBUs vieler MOFs Übergangsmetalle enthalten, für die in den meisten Fällen keine Kraftfelder mit Parametern vorliegen, wird hier zur Strukturvorhersage auf Modellierungsebene häufig das UFF eingesetzt. Die IBU von Zr-MOFs wird vom UFF mit ausreichender Genauigkeit beschrieben.

Die größte Abweichung ist ein Unterschied von 0,16 Å hinsichtlich des Abstands des Carboxylat-Kohlenstoffatoms zum Zentrum der IBU: Die Zr-IBU schrumpft also im Verlauf der Geometrieoptimierung mit dem UFF um 3,6 % hinsichtlich des Abstands gegenüberliegender Carboxylatgruppen, während die grundlegende Struktur beschrieben durch Bindungswinkel und Bindungslängen qualitativ erhalten bleibt (Abb. 29).

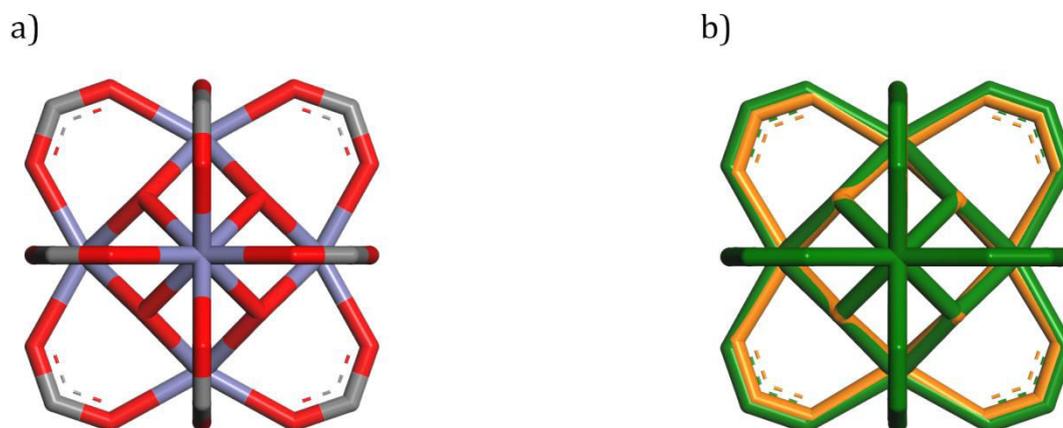


Abb. 29: Zr-IBU des UiO-68-NH₂-MOF (a) Überlagerung der Zr-IBU aus dem UiO-68-NH₂-MOF vor (grün) und nach (orange) der Geometrieoptimierung durch das UFF (b).

Bei anderen MOFs sind die IBUs nach einer Geometrieoptimierung mit dem UFF so stark verzerrt, dass die erhaltenen Strukturen nicht zur Strukturvorhersage verwendet werden können. Eine kürzlich publizierte Erweiterung des UFF, welches auch als MOF-UFF bezeichnet wird, erlaubt aber auch die Modellierung von IBUs auf der Basis von Vanadium, Chrom, Eisen und anderen Übergangsmetallen [13].

2.4.7.2 DREIDING Kraftfeld

Bei dem DREIDING-Kraftfeld handelt es sich, wie beim UFF, um ein generisches Kraftfeld. Zum Einsatz kommen also nur einfache Potentialformen. Es wurde für eine geringe Anzahl kleiner organischer Moleküle entwickelt. Es wird nur eine Kraftkonstante (bzw. deren Vielfache) für Bindungs- und Winkelpotentiale und sechs Kraftkonstanten für die Torsionspotentiale verwendet. Die weiteren Parameter wie Gleichgewichtswinkel, Gleichgewichtsabstände und LENNARD JONES-Parameter wurden von einer geringen Anzahl Referenzmolekülen oder aus der Literatur erhalten [55].

2.5 Geometrieoptimierung

Die Energiefunktion eines Kraftfelds für ein definiertes System ist abhängig von den Atomkoordinaten und spannt eine Energiehyperfläche auf (Abb. 30). Jeder Beitrag zur Gesamtsumme der Energie hat einen Minimalwert, der beispielsweise dem idealen Bindungsabstand oder Bindungswinkel entspricht.

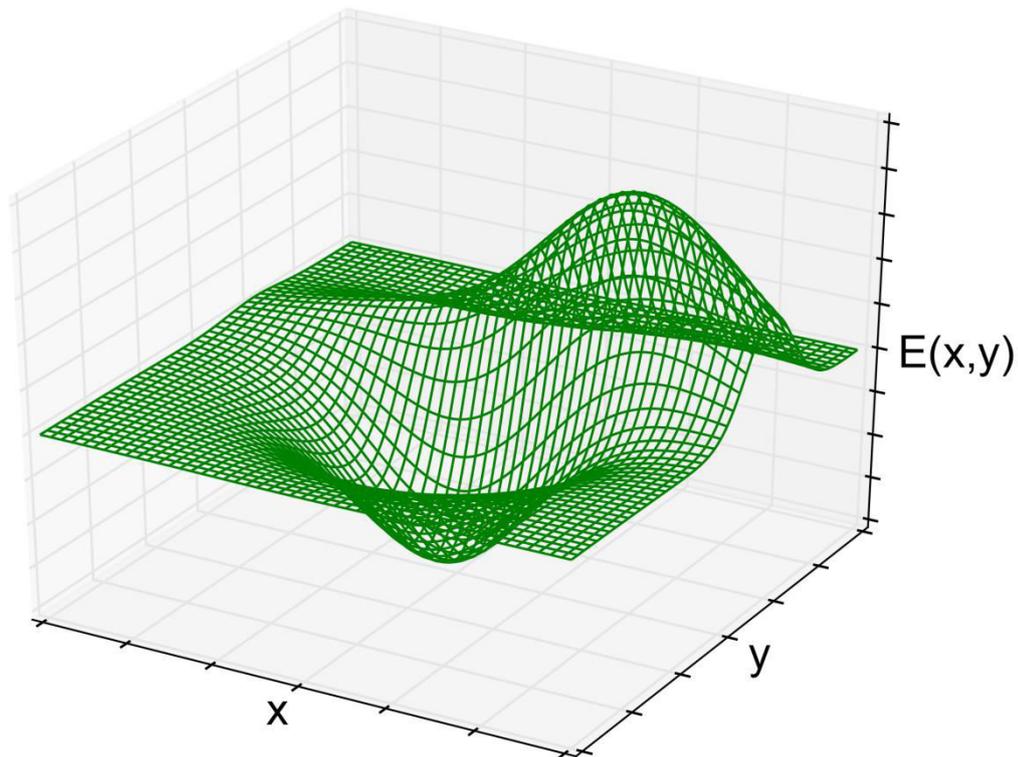


Abb. 30: Einfaches Beispiel einer Energiehyperfläche mit einem Minimum und einem Maximum, die durch eine Energiefunktion aufgespannt wird, die von zwei Variablen abhängt.

Um eine stabile Konformation für ein Molekül zu finden, muss die Energiefunktion durch Variation der Koordinaten aller Atome minimiert werden. Diese nicht-lineare Optimierung ist ein iteratives Verfahren unter Verwendung verschiedener Algorithmen bzw. deren Kombinationen. Es wird vor Beginn der Rechnung ein Abbruchkriterium der Energieminimierung festgelegt, welches sich in der Regel auf die Energie- oder Kraftdifferenz zwischen dem aktuellen und letzten Iterationsschritt bezieht. Im Idealfall führt die Optimierung zum globalen Minimum der Energie, welches der stabilsten Konformation des Moleküls im verwendeten Kraftfeld entspricht. Da Energiehyperflächen fast immer komplizierter sind als in Abb. 31 dargestellt, ist es möglich, dass der Optimierungsvorgang in einem lokalen Minimum abgebrochen wird. Die zu dieser Energie gehörende Konformation entspricht einer meta-stabilen Form des untersuchten Systems. Am Beispiel des n -Butans entspricht ein lokales Minimum der *gauche* Konformation und das globale Minimum der *trans*-Konformation (Abb. 32).

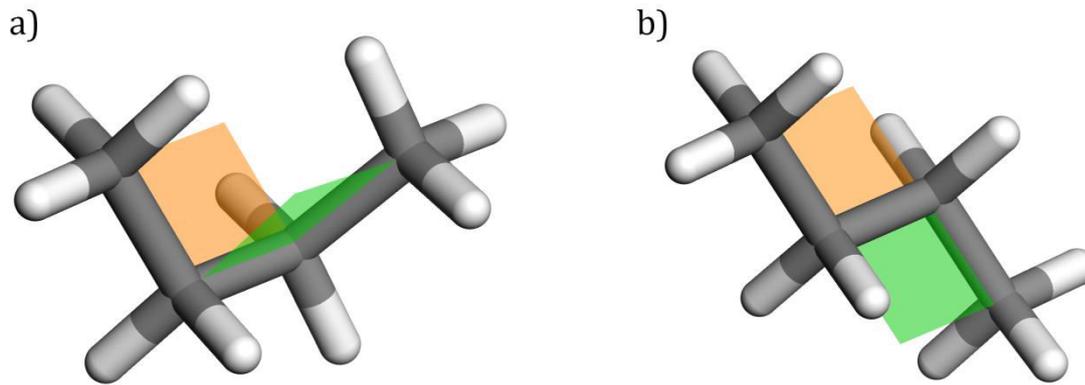


Abb. 32: *gauche* Konformation mit einem Diederwinkel von 60° (a) *trans* Konformation mit einem Diederwinkel von 180° (b).

2.5.1 Methode des steilsten Abstiegs

Das Verfahren des steilsten Abstiegs (engl. *steepest descent*) ist ein relativ einfacher und dadurch anschaulicher Algorithmus zur numerischen Lösung von Optimierungsproblemen. Das Ziel dieses Verfahrens ist die schrittweise Minimierung des Werts einer gegebenen Funktion durch systematische Variation der Funktionsvariablen und lässt sich anhand folgender Gleichung 26 erklären.

$$x_j(\alpha) = x_i - \alpha \nabla f(x_i) \quad (26)$$

Zunächst wird ein beliebiger Startpunkt x_0 gewählt und durch partielles Ableiten der Funktion f nach allen Variablen mittels des *Nabla*-Operators die Richtung des ersten Iterationsschritts bestimmt. Anschließend wird bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums über Gleichung (27) iteriert. Hierbei wird die Variable x_j aus dem Wert x_i aus der vorherigen Iteration errechnet. Die Schrittweite fließt über den Parameter α ein, der ein negatives Vorzeichen hat, damit in Richtung kleinerer Funktionswerte optimiert wird. Die Schrittweite kann manuell festgelegt werden, wird aber in der meisten Fällen durch den *line search*-Algorithmus bestimmt, mit dem in einer gegebenen Richtung der Abstand zum minimalen Funktionswert errechnet wird (Abb. 33).

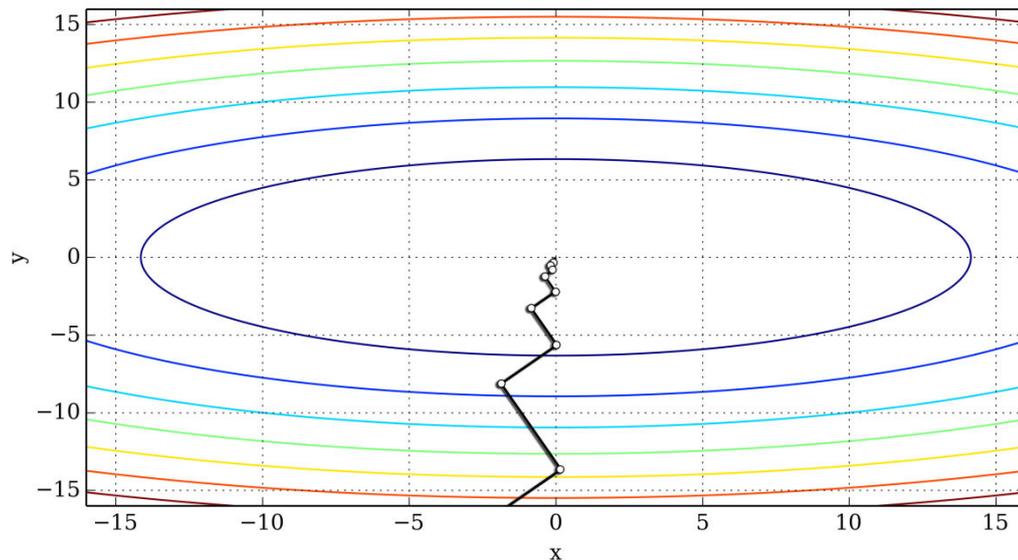


Abb. 33: Schematische Darstellung des Gradientenverfahrens zur schrittweisen Minimierung einer Funktion mit in schwarz hervorgehobenem Optimierungspfad.

Das Verfahren konvergiert in größerer Entfernung vom Minimum zunächst schnell, nähert sich dem niedrigsten Funktionswert dann allerdings immer langsamer. In direkter Nähe zu einem Minimum beginnt der Algorithmus häufig um den Minimalwert zu oszillieren. Gerade bei flachen Energiehyperflächen sind Schwankungen um den kleinsten Funktionswert häufig, weswegen jede Suchrichtung orthogonal zu der Vorherigen ist, um diesen Effekt einzugrenzen.

2.5.2 Verfahren der konjugierten Gradienten

Das Verfahren der konjugierten Gradienten (*conjugate gradient*) grenzt sich zum Verfahren des steilsten Abstiegs (*steepest descent*) ab, in dem die Startrichtung aus der *steepest descent*-Methode verwendet wird und dieser folgt, bis ein Minimum in dieser Richtung gefunden wurde. Anschließend wird die neue Suchrichtung über die Berechnung des Gradienten der untersuchten Funktion bestimmt. Der Rechenaufwand dieser Methode pro Iteration ist dadurch größer als beim Verfahren des steilsten Abstiegs, führt aber zu schneller Konvergenz. Gerade der verbreitetste Algorithmus nach FLETCHER und REEVES [56] ist im Bereich des Minimums stabiler als die *steepest descent*-Methode.

2.5.3 Quasi-NEWTON-Verfahren

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Optimierungsmethoden verwendeten NEWTON-Verfahren neben dem Gradienten bzw. der ersten Ableitung der zu optimierenden Funktion noch die zweiten Ableitungen in Form der HESSE-Matrix. Sie haben den Vorteil, in der Nähe des Minimums dieses mit wenigen Schritten und großer Genauigkeit zu erreichen.

Die HESSE-Matrix ist eine Matrix aus den zweiten Ableitungen der untersuchten Funktion nach allen Variablen und daher symmetrisch. Ihre Berechnung bzw. Invertierung stellt den geschwindigkeitsbestimmten Schritt bei allen NEWTON-Verfahren dar, da trotz der Symmetrie der Matrix immer $n(n + 1)/2$ zweite Ableitungen berechnet werden müssen, wobei n der Anzahl der Veränderlichen der untersuchten Funktion entspricht.

Mathematisch lässt sich der Algorithmus über folgenden Ausdruck vereinfacht erklären (Gl. 28).

$$x_0 - x_1 = -A^{-1}g \quad (28)$$

Hierbei stellt x_0 den Startpunkt der Optimierung dar, von dem aus man über die Bildung der Inversion der HESSE-Matrix A^{-1} in Kombination mit dem Gradienten g nächsten Punkt x_1 gelangt.

In großer Entfernung vom Minimum ist dieser Algorithmus instabil, sodass er im Idealfall in bereits durch andere Verfahren voroptimierten Systemen zum Einsatz kommt und hier sehr schnell und präzise zur Konvergenz führt. Ein Beispiel ist der *SMART*-Algorithmus, der zunächst das Verfahren des konjugierten Gradienten (*conjugate gradient*) verwendet und in der Nähe des Minimums auf eine NEWTON-Methode umschaltet.

Eine deutliche Steigerung der Effizienz hinsichtlich der nötigen Rechenzeiten pro Iterationsschritt konnte durch die Quasi-NEWTON-Verfahren erreicht werden, die auf der Annahme beruhen, dass die HESSE-Matrix nicht nach jeder Iteration komplett neu berechnet werden muss, sondern in gewissen Grenzen durch Verfahren, wie den populären BROYDEN-FLETCHER-GOLDFARB-SHANNO-Ansatz (BFGS) [57], approximiert werden kann.

2.6 Grundlagen der statistischen Thermodynamik

Während sich die klassische Thermodynamik mit der Beschreibung von makroskopischen Phänomenen auf der Basis der vier axiomatischen Hauptsätze beschäftigt, widmet sich die statistische Thermodynamik der Zurückführung der klassischen Thermodynamik auf die mikroskopische Ebene.

Ein zentrales Konzept der statistischen Thermodynamik ist das Ensemble, welches eine unendliche Anzahl an Kopien des betrachteten mikroskopischen Systems beschreibt (Abb. 34). Die Kopien des Systems stehen miteinander im thermischen Gleichgewicht.

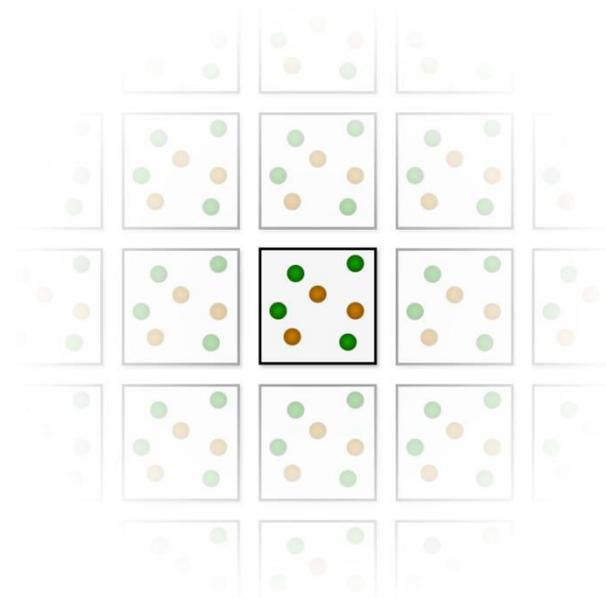


Abb. 34: Schematische Darstellung eines thermodynamischen Ensembles, das sich aus unendlich oft wiederholenden Kopien des mittleren, hervorgehobenen Systems zusammensetzt.

Die Eigenschaften des makroskopischen Ensembles können aus den Eigenschaften des mikrokanonischen Systems bestimmt werden. Abhängig von den thermodynamischen Variablen des Systems werden verschiedene thermodynamische Ensembles unterschieden (Tab. 6).

Tab. 6: Tabelle mit einer Auswahl der wichtigsten thermodynamischen Ensembles.

Bezeichnung des Ensembles	Thermodynamische Variablen
Kanonisches Ensemble	N, V, T
Mikrokanonisches Ensemble	N, V, E
Isotherm-isobares Ensemble	N, P, T
Großkanonisches Ensemble	μ, V, T

Am Beispiel des kanonischen Ensembles lassen sich einige Möglichkeiten der statistischen Thermodynamik demonstrieren. Die thermodynamischen Variablen sind die Teilchenzahl N , das Volumen V und die Temperatur T . Es handelt sich also um ein geschlossenes System mit einer konstanten Teilchenzahl, bei konstantem Volumen und konstantem Druck.

Jede Konfiguration des Systems entspricht einer bestimmten Energie. Die Wahrscheinlichkeit, ein System bei gegebener Temperatur in einem bestimmten Zustand anzutreffen, ist von dessen Energie abhängig: Sehr hohe Energien (z.B. durch das starke Annähern von Atomen, sodass die Elektronenwolken überlappen und die PAULI-Abstoßung großen Anteil an der Gesamtenergie hat) sind unwahrscheinlich, Konfigurationen, die niedrige Energie aufweisen, sind bedeutend wahrscheinlicher. In diesem Zusammenhang steht die Definition der Besetzungszahlen, die die mittlere Anzahl von Konfigurationen oder

Energieniveaus, die bei gegebener Temperatur besetzt sind, angibt. Dieser Umstand wird durch die BOLTZMANN-Verteilung beschrieben (Gl. 29).

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j)} \quad (29)$$

Hierbei steht N für die Gesamtzahl der Konfigurationen, n_i für die Besetzungszahl einer Konfiguration mit der Energie ε_i und β für den Term $\beta = \frac{1}{kT}$, der die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. Eine besondere Bedeutung kommt in der statistischen Thermodynamik dem Ausdruck $\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j)$ zu, welcher als Zustandssumme bezeichnet wird und über alle möglichen Zustände bzw. deren Energien des Systems summiert. Die Zustandssumme ist ein Maß, welche Zustände für ein System bei einer gegebenen Temperatur erreichbar sind. Am absoluten Nullpunkt der Temperatur $T = 0$ K ist beispielsweise nur der Grundzustand besetzt, während bei steigenden Temperaturen auch die Zustandssumme und somit die Anzahl der erreichbaren Zustände zunimmt.

Für das Ensemble berechnet sich die Zustandssumme Q aus der molekularen Zustandssumme q für N nicht-unterscheidbare Teilchen (wie in einem idealen Gas) nach folgendem Ausdruck (Gl. 30).

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (30)$$

Die kanonische Zustandssumme $Q(N, V, T)$ enthält alle thermodynamischen Informationen des Systems und ermöglicht die Berechnung aller thermodynamischen Funktionen, wie z.B. der inneren Energie U (Gl. 31) oder des Drucks p (Gl. 32).

$$U - U(0) = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \quad (31)$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (32)$$

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Simulationen wurden im isotherm-isobaren (NPT), dem großkanonischen Ensemble (μVT) und dem GIBBS-Ensemble durchgeführt. Bei dem GIBBS-Ensemble handelt es sich nicht um das kanonische bzw. ein eigenes Ensemble im thermodynamischen Sinne, sondern um eine Erweiterung der bestehenden Konzepte [58]. Ein System im kanonischen oder isotherm-isobaren Ensemble wird in zwei Bereiche aufgeteilt, die miteinander in thermischem Kontakt stehen und Teilchen austauschen

können. Die Teilchenzahl im gesamten System bleibt konstant. Über diesen Ansatz kann neben Phasengleichgewichten beispielweise die Adsorption eines Gases durch ein poröses Material simuliert werden [58] [59]. Auf die für die Berechnungen nötigen mathematischen Ausdrücke wird in dem entsprechenden Abschnitt des Theorieteils eingegangen.

2.7 Molekulardynamik

Wenn durch die Geometrieoptimierung eines einzelnen Moleküls oder einer Kristallstruktur unter periodischen Randbedingungen das jeweilige globale Minimum der Energie gefunden wird, entspricht diese Struktur der stabilsten Konformation bei einer Temperatur 0 K.

Die Molekulardynamik ist eine der Methoden, die der Untersuchung des Phasenraums des betrachteten Systems unter gegebenen Randbedingungen (z.B. konstanter Teilchenzahl, konstanter Temperatur, konstantem Druck, konstanter Energie, konstantem Volumen bzw. bestimmten Kombinationen dieser thermodynamischen Variablen) dient. Im Rahmen der klassischen NEWTON'schen Mechanik versteht man unter dem Phasenraum alle theoretisch möglichen Kombinationen von Positions- und Impulsvariablen des Systems. Die Größe des Phasenraums und damit der Aufwand, der nötig ist, um ihn zu untersuchen, hängt damit von der Anzahl der Atome im System ab. Während der Phasenraum eines einzelnen Methanmoleküls aus allen denkbaren Positionen und Impulsen der vier Wasserstoffatome und des zentralen Kohlenstoffatoms besteht, ist der Phasenraum eines beliebigen MOFs deutlich größer und Berechnungen, die seiner Untersuchung dienen, deutlich aufwändiger.

Die Untersuchung des Phasenraums im Rahmen der klassischen Mechanik basiert auf dem zweiten NEWTONschen Gesetz:

„Die Änderung der Bewegung ist der Einwirkung der bewegenden Kraft proportional und geschieht nach der Richtung derjenigen geraden Linie, nach welcher jene Kraft wirkt.“

Dieses Postulat wurde 1750 durch LEONARD EULER mathematisch in vektorieller Form beschrieben (Gl. 33).

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (33)$$

In diesem Zusammenhang entspricht \vec{F} der Kraft, durch die Beschleunigung \vec{a} der Masse m . Da die Kraft der ersten Ableitung der potentiellen Energie des Systems nach den Atompositionen entspricht, lässt sich die Änderung der potentiellen Energie durch Atombewegung als Funktion der Zeit beschreiben (Gl. 34).

$$-\nabla_i V = \frac{dV}{dr_i} = F_i = m_i a_i = m_i \frac{dv_i}{dt} = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \quad (34)$$

Durch das Lösen und Umstellen der Differentialgleichung (34), in der $-\nabla_i V$ die Ableitung der potentiellen Energie V nach den Atomkoordinaten r_i , der Geschwindigkeit v_i und einer Atomkoordinate x_i entsprechen, erhält man einen Ausdruck, der eine Atomkoordinate x zum Zeitpunkt t in Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 und der Anfangsposition x_0 beschreibt (Gl. 35).

$$x = at^2 + v_0 t + x_0 \quad (35)$$

Aufgrund dieser grundlegenden Zusammenhänge ist es möglich, über numerische Verfahren die zeitliche Entwicklung eines Vielteilchensystems zu berechnen.

2.7.1 Algorithmen zur Integration der Bewegungsgleichungen

Ein bekannter Algorithmus zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung eines Vielteilchensystems auf molekularer Ebene ist der VERLET-Algorithmus [60]. Die Grundlage dieses Ansatzes ist eine TAYLOR-Reihenentwicklung der Atompositionen r_i zu den Zeitpunkten $t+\Delta t$ (Gl. 36) und $t-\Delta t$ (Gl. 37).

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (36)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (37)$$

Durch das Addieren der beiden Differentialgleichungen wird die Grundgleichung des VERLET-Algorithmus erhalten (Gl. 38).

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (38)$$

Die Atomposition zum Zeitpunkt $t+\Delta t$ hängt also nur noch von der derzeitigen Atomposition r , der Atomposition zum Zeitpunkt $t-\Delta t$ und der aktuellen Beschleunigung a ab. Da zur Beschreibung des Algorithmus die NEWTON'sche Mechanik verwendet wird, ergibt sich die Beschleunigung nun direkt als die wirkende Kraft dividiert durch die Masse (Gl. 39).

$$a(t) = -\frac{1}{m} \nabla V(r(t)) \quad (39)$$

Auf diese Weise kann mit einem relativ geringen Rechenaufwand die zeitliche Entwicklung des Systems beschrieben werden. Da zur Berechnung des kinetischen Anteils der Gesamtenergie zu jedem Zeitpunkt die Geschwindigkeit v nötig ist, wird diese über eine Näherung (Gl. 40) berechnet.

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (40)$$

Eine populäre Abwandlung dieser Methode ist der *Velocity-VERLET*-Algorithmus (Gl. 41-44) [61], bei dem die Geschwindigkeit v direkt für den nächsten Zeitschritt mit berechnet wird.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (41)$$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t \quad (42)$$

$$a(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla V(r(t + \Delta t)) \quad (43)$$

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}a(t + \Delta t)\Delta t \quad (44)$$

Der *Leapfrog*-Algorithmus [62] ist eine Variante des VERLET-Algorithmus, der die Geschwindigkeiten ähnlich dem *Velocity-VERLET*-Algorithmus in halben Zeitschritten $\frac{\Delta t}{2}$ berechnet, um die Positionen zum Zeitpunkt $t + \frac{\Delta t}{2}$ zu erhalten (Abb. 35).

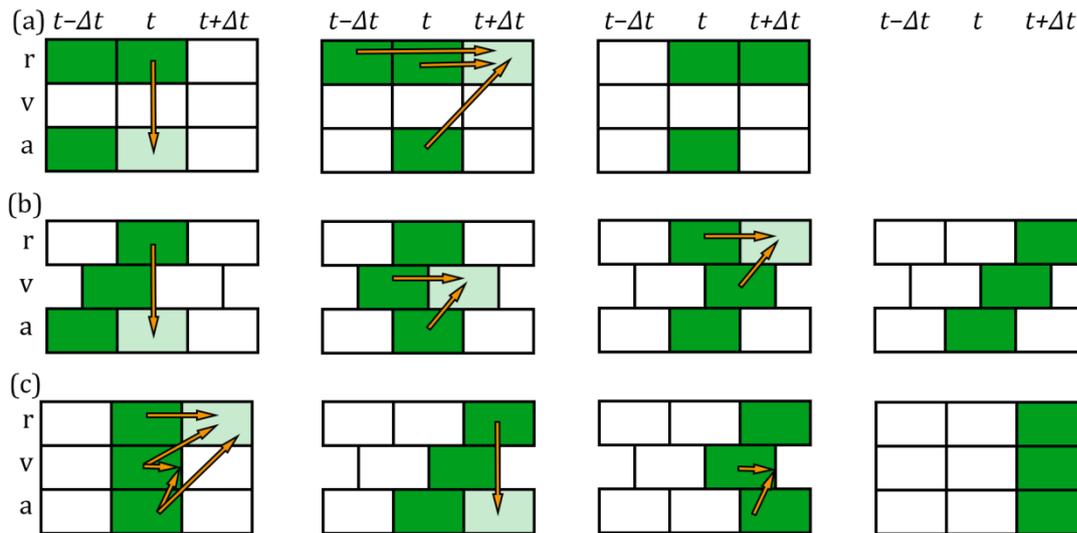


Abb. 35: Integrationsschema der verschiedenen Algorithmen zum iterativen Lösen der NEWTONschen Bewegungsgleichungen: VERLET-Algorithmus (a) *Leapfrog*-Algorithmus (b) *Velocity-VERLET*-Algorithmus [63] (c).

Während der *Leapfrog*-Algorithmus am effizientesten hinsichtlich der benötigten Rechenressourcen ist, liefert er wie der VERLET-Algorithmus nur die Atompositionen und die Beschleunigungen zum Zeitpunkt t , während die Geschwindigkeit nur durch eine Näherung berechnet werden kann. Die vollständigste Beschreibung des untersuchten Systems wird über den *Velocity-VERLET*-Algorithmus erhalten, der zum aktuellen Zeitpunkt t die Atompositionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen berechnet.

2.7.2 Thermostaten

Um bei Molekulardynamik-Simulationen eine bestimmte vorgegebene Temperatur zu erreichen, die als thermische Energie auf die Atome verteilt zu Bewegungen auf der molekularen Ebene führt, verwendet man Thermostat-Algorithmen, welche die Energie entsprechend der BOLTZMANN-Verteilung (Gl. 45) in dem System verteilen.

$$p(r) \propto \exp\left(\frac{-U(r)}{k_b T}\right) \quad (45)$$

Die Aufgabe der meisten Algorithmen liegt nicht darin, dass die Temperatur zu jedem Zeitpunkt bei dem vorgegebenen Wert liegt. Dieser Zustand würde einer konstanten kinetischen Energie entsprechen. Das Ziel der einzelnen Algorithmen ist ein stetiger Austausch zwischen kinetischer und potentieller Energie, um am Ende der Simulationen einen Mittelwert der Temperatur zu erhalten, der dem vorgegebenem Wert möglichst nahe kommt.

Der einfachste Thermostat verwendet die Methode des *velocity scaling* [64]. Hier wird zunächst entsprechend der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung die kinetische Energie berechnet, die nötig ist, um das betrachtete System auf den voreingestellten Wert zu erwärmen. Dieser berechnete Energiewert wird schließlich gleichmäßig als kinetische Energie auf die Atome des Systems verteilt. Die Temperatur des Systems entspricht also exakt dem voreingestellten Wert. Eine Neuskalierung der kinetischen Energie erfolgt in voreingestellten Intervallen (Gl. 47).

$$v^{neu} = \sqrt{\frac{T_{MD}}{T(t)v^{alt}}} \quad (46)$$

Hierbei entspricht v^{neu} dem Faktor, mit dem im Mittel die Geschwindigkeit eines jeden Atoms des System multipliziert werden muss, damit die voreingestellte Temperatur T_{MD} ausgehend von der aktuellen Temperatur $T(t)$ konstant gehalten werden kann. Der Faktor v^{alt} entspricht dem Skalierungsfaktor des vorherigen Skalierungsschrittes.

Die Methode eignet sich wegen ihrer Einfachheit für die Equilibrierung eines Systems. Dies gilt allerdings nicht für den Hauptteil der Simulation, während dessen Mittelwerte bestimmter Systemeigenschaften bestimmt werden. Der Grund dafür liegt darin, dass die Methode nicht den Anforderungen eines der thermodynamischen Ensembles entspricht.

Ein Algorithmus, der exakt den thermodynamischen Anforderungen des kanonischen Ensembles (*NVT*) entspricht, ist der ANDERSEN-Thermostat [65]. Dieser Thermostat simuliert den Kontakt der Simulationszelle mit einem externen Wärmebad, welches die Zieltemperatur besitzt. Bei jedem Simulationsschritt wird eine zufällige Anzahl an Atomen ausgewählt, für die neue Geschwindigkeiten entsprechend einer modifizierten MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung berechnet werden sollen, die also mit dem Wärmebad kollidieren (Gl. 47).

$$P(p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[\frac{-\beta p^2}{(2m)}\right] \quad (47)$$

Gleichung 47 berücksichtigt den Impuls der Teilchen, wodurch tatsächliche Kollisionen von Atomen des Systems mit dem Wärmebad simuliert werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Atom für eine Neuberechnung des Impulses innerhalb eines Zeitintervalls Δt ausgewählt wird, ist proportional zu $v\Delta t$. Die Kollisionsfrequenz ν beschreibt damit auch das Ausmaß der Kopplung zwischen System und Wärmebad.

Diese beiden Algorithmen, die im Rahmen der Arbeit verwendet wurden, dienen als Beispiele für verschiedene andere Thermostaten oder Barostaten, mit denen Temperatur und Druck, abhängig vom thermodynamischen Ensemble, im Verlauf der Simulation an vorgegebene Werte angepasst werden können [66] [67] [68] [69].

2.8 Monte Carlo-Methoden

Neben Moleküldynamik-Simulationen bieten Monte Carlo-Methoden einen weiteren Weg, den Phasenraum eines chemischen Systems systematisch zu untersuchen. Während im Verlauf von Moleküldynamik-Berechnungen die zeitliche Entwicklung eines Systems in einem gegebenen Zeitintervall untersucht wird, basieren Monte Carlo-Methoden auf in Grenzen zufälligen Änderungen von Systemeigenschaften, um den Phasenraum zu untersuchen. Dies ist durch die Ergodenhypothese möglich, die besagt, dass der zeitliche Mittelwert einer Systemeigenschaft bei dem Betrachten eines unendlich langen Zeitintervalls dem Ensemblemittelwert über unendlich viele Zustände des untersuchten Systems entspricht.

Zuerst wurde diese Methode von METROPOLIS und ULAM publiziert [70], die damit die Untersuchungen von Systemen mit vielen komplexen Wechselwirkungen vereinfachen wollten. Heute werden im weitesten Sinne alle Algorithmen, die Zufallszahlen zur quantitativen Lösung eines mathematischen Problems lösen, zu den Monte Carlo-Methoden gezählt.

Ein einfaches Beispiel ist die näherungsweise Bestimmung der Kreiszahl π . Durch einfache mathematische Überlegungen kann man das Verhältnis der Fläche eines Kreises zu der Fläche eines einschließendes Quadrats in Verbindung bringen (Gl. 48).

$$\frac{\text{Fläche des Kreises}}{\text{Fläche des Quadrats}} = \frac{\pi r^2}{(2r)^2} = \frac{\pi}{4} \quad (48)$$

Lässt man nun gleichverteilt Zufallszahlen (x,y -Koordinaten) zwischen Null und dem Radius des Kreises berechnen, so wird sich eine gewisse Anzahl der Punkte innerhalb des Kreises und ein anderer Teil außerhalb des Kreises, aber innerhalb des Quadrates befinden. Das Verhältnis der Anzahl der Punkte, die im Kreis liegen, zu den Punkten, die außerhalb liegen, ist dabei proportional zu den jeweiligen Flächen. Je mehr Punkte man generiert, umso mehr nähert sich der erhaltene Wert der Kreiszahl an (Abb. 36).

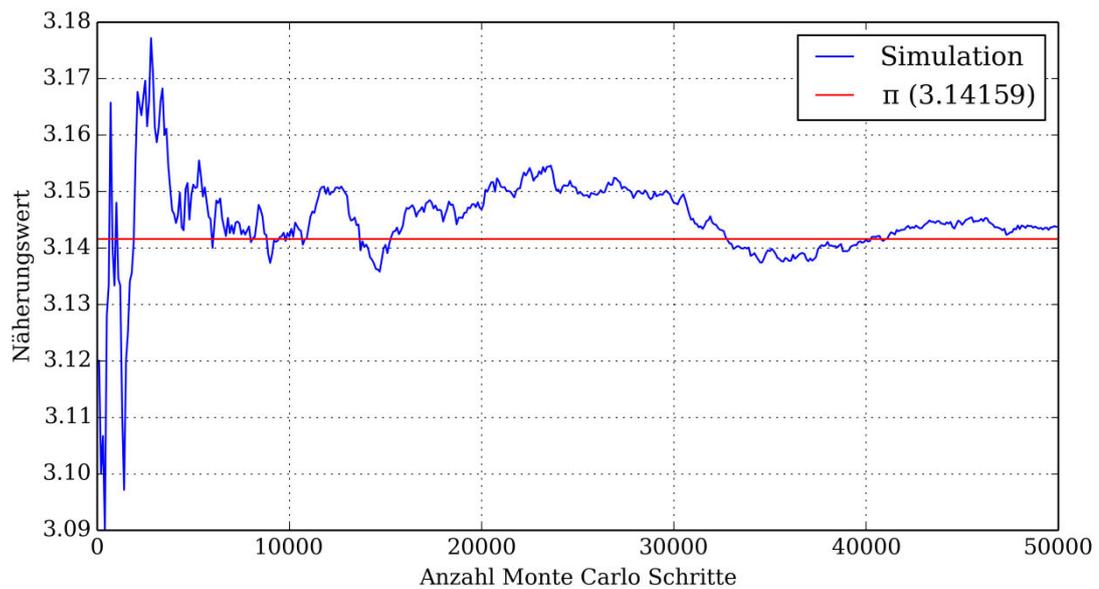


Abb. 36: Näherung von π (blau) über ein Monte Carlo-Verfahren nach 50000 Schritten. Der tatsächliche Wert von π (3.14159...) wird durch die rote Linie dargestellt.

Monte Carlo-Methoden sind also ein numerisches Verfahren, das sich zur Untersuchung von komplexen Integralen eignet, wie Sie häufig auch in der statistischen Thermodynamik vorkommen.

Ein einfaches Anwendungsbeispiel ist die Berechnung von makroskopischen Systemeigenschaften wie der Energie über eine mikroskopische Simulationszelle, die unter vorgegebenen Randbedingungen eine gewisse Anzahl an Gasteilchen enthält. In diesem Fall werden gleichverteilt zufällige Koordinaten für einzelne Gasteilchen erzeugt und die entsprechenden Atome oder Moleküle bewegt und anschließend die Energie über entsprechende Potenzialterme berechnet. Nach der Ergodenhypothese erhält man nach unendlich vielen Rechenschritten den exakten Mittelwert der Energie.

Dieser Ansatz ist insofern problematisch, als dass der Phasenraum zum überwiegenden Teil aus Konfigurationen (in diesem Fall Anordnungen von Gasteilchen) besteht, die eine sehr hohe Energie besitzen, weil sich z.B. Atome überlappen. Es gibt nur eine im Verhältnis sehr kleine Anzahl an Konfigurationen, die eine niedrige Energie haben und dadurch deutlich wahrscheinlicher sind. Den Begriff der Wahrscheinlichkeit eines thermodynamischen Zustands ist über die BOLTZMANNsche Energieverteilung (Gl. 30) mit der Energie des Zustands verknüpft. Um in der Mehrzahl Konfigurationen zu berücksichtigen, die eine relativ niedrige Energie haben und damit wahrscheinlicher sind, verwendet man das so genannte *Importance sampling*, das Teil des METROPOLIS-Algorithmus ist [71].

1. Wähle ein Teilchen über einen Zufallszahlengenerator aus, speichere die Position als x_0
2. Berechne die Energie des Zustands, speichere die Energie als E_0
3. Verändere die Position des gewählten Teilchens um einen per Zufallsgenerator festgelegten Wert, speichere Position als x_1
4. Berechne die Energie des neuen Zustands, speichere die Energie als E_1
5. Wenn $E_1 < E_0$: Gehe zu 1., sonst gehe zu 6.
6. Vergleiche die Energiedifferenz $\Delta E = E_1 - E_0$, eingesetzt in den BOLTZMANN-Term $p_A = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, mit einer Zufallszahl zwischen Null und Eins
7. Wenn $p_A < \text{Zufallszahl}$: Ändere Position wieder zu x_0 und gehe zu 1., sonst gehe direkt zu 1. und übernehme x_1

Dieser einfache Ansatz ermöglicht ein effizientes Untersuchen des Phasenraums. Die Wahrscheinlichkeit mit der auch Zustände höherer Energie berücksichtigt werden kann über die vorgegebene Temperatur beeinflusst werden.

Im kanonischen Ensemble (NVT) ergibt sich die Gesamtenergie eines Systems nach Gleichung 49.

$$E(p^N, r^N) = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r^N) \quad (49)$$

Der Term beinhaltet die kinetische Energie und die potentielle Energie U in Abhängigkeit von allen Teilchenpositionen und -impulsen. Die Zustandssumme im kanonischen Ensembles Q_{NVT} lässt sich als Integral schreiben (Gl. 50).

$$Q_{NVT} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{E}{kT}} dp^N dr^N \quad (50)$$

Dieses Doppelintegral lässt sich separieren und der kinetische Teil analytisch lösen (Gl. 51).

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N} \int e^{-\frac{E}{kT}} dr^N \quad (51)$$

Dieser Ansatz erlaubt nun die Berechnung von aussagekräftigen Mittelwerten wie dem Erwartungswert der Energie $\langle E \rangle$ mittels Monte Carlo-Methoden (Gl. 52).

$$\langle E(r^N) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\text{Schritte}} E_i(r^N) e^{-\frac{E_i(r^N)}{kT}}}{\sum_{i=1}^{\text{Schritte}} e^{-\frac{E_i(r^N)}{kT}}} \quad (52)$$

Je nach Ensemble wird für die Berechnungen eine andere Formulierung der Zustandssumme und des Monte Carlo-Tests im Rahmen des *Importance Sampling* gewählt, um die gewünschten Systemeigenschaften zu approximieren.

Das Verhältnis von zurückgewiesenen und akzeptierten Zuständen bei METROPOLIS Monte Carlo-Simulationen hängt neben der Temperatur auch von der Beschaffenheit des untersuchten Systems ab. Der Phasenraum eines Systems, das aus einer vorgegebenen Anzahl von Methanmolekülen bei gegebener Temperatur in einer Simulationszelle mit festgelegtem Volumen (kanonisches Ensemble) besteht, lässt sich nicht ausschließlich durch Translationsschritte untersuchen. Die Anzahl an erreichbaren Zuständen lässt sich durch zusätzliche Rotationsschritte erhöhen, wodurch weitere Bereiche des Phasenraums zugänglich werden. Die auf diesem Weg erzeugten Konfigurationen werden dem METROPOLIS Verfahren entsprechend überprüft und abhängig von der Energie des Zustands übernommen oder verworfen. Die Untersuchung von Systemen mit hoher Dichte oder von komplexen Molekülen erfordert häufig komplexere Schrittfolgen, die über einfache Translationen oder Rotationen hinaus gehen. Im Folgenden werden einige der wichtigsten in Monte Carlo-Simulationen verwendete Schritttypen (*trial moves*) aufgezählt, die im Rahmen der durchgeführten Arbeiten verwendet wurden.

- Verschieben eines Moleküls oder Atoms um einen bestimmten Betrag parallel zu einem vorgegebenen Vektor (alle Ensembles)
- Rotation eines Moleküls um eine Achse (alle Ensembles)
- Isotropes oder anisotropes Ändern des Volumens der Simulationszelle (nur im isotherm-isobaren und GIBBS-Ensemble)
- Einfügen eines Moleküls oder Atoms aus einem Reservoir oder einer weiteren Simulationszelle (nur im großkanonischen Ensemble und GIBBS-Ensemble)
- Entfernen eines Atoms oder Moleküls oder verschieben in eine andere Simulationszelle (nur im großkanonischen Ensemble und GIBBS-Ensemble)

Während einfache Verschiebungen und Rotationen in jedem Ensemble ausgeführt werden können, sind einige Schrittarten auf bestimmte Ensembles beschränkt. Im isotherm-isobaren (*NPT*) oder GIBBS-Ensemble kann das Volumen der Simulationszelle durch das Ändern einer Seitenlänge verändert werden, um den Druck auf den vorgegebenen Wert zu skalieren. Im großkanonischen (μVT) Ensemble werden Atome oder Moleküle eingefügt oder entfernt (*insertion/deletion trial moves*). Im Fall des GIBBS-Ensemble werden Atome oder Moleküle durch vergleichbare Schrittarten zwischen den verschiedenen Simulationszellen eines Systems ausgetauscht.

2.9 Anwendungen von Simulationsmethoden zur Charakterisierung von Metall-organischen Gerüsten

Der Einfluss von computergestützten Methoden zur Beschreibung und Charakterisierung von Materialien im Bereich der Festkörperchemie hat in den letzten Jahren bedeutend an Einfluss gewonnen. Die Materialklasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen ist aufgrund der großen Anzahl an theoretisch möglichen Kombinationen von Linkermolekülen und Metallclustern ganz besonders für die Anwendungen verschiedenster Methoden aus dem Bereich des *Molecular Modeling* prädestiniert. Aufgrund der häufig hohen Kosten der Edukte eröffnen Simulationsmethoden hier einen eleganten Weg, mögliche Strukturen zu konstruieren, deren Eigenschaften zu prognostizieren oder zu optimieren, um schließlich gezielte Synthesen durchzuführen und somit den Materialaufwand zu minimieren.

Eine der umfangreichsten Studien hinsichtlich der Anzahl an generierten theoretischen Strukturen und deren Charakterisierung mittels Simulationsmethoden wurde durch WILMER et al. durchgeführt [14]. Insgesamt wurden 120 Linker- und Metallcluster-Kombinationen aus bereits beschriebenen Strukturen in einer Datenbank zusammengefasst, daraus schließlich 137953 theoretische MOFs generiert und für jeden eine Porenweitenverteilung, die BET-Oberfläche und die Methanaufnahmekapazität mittels Monte Carlo-Methoden bei Raumtemperatur berechnet. Von diesen Strukturen zeigten 300 in der Simulation eine höhere Methanaufnahme als jede zuvor tatsächlich hergestellte und hinsichtlich dieser Eigenschaften untersuchte Struktur. Die Synthese einer dieser Strukturen (NOTT-107), dessen auf Kupfer basierende IBU zuerst als Bestandteil des HKUST-1 [21] beschrieben wurde, gelang und zeigte tatsächlich eine hohe Methanaufnahme bei Raumtemperatur, erreichte aber nicht ganz den Wert des damaligen Rekordhalters (PCN-14) [72]. Auch wenn ein Teil der generierten Strukturen nicht synthetisch zugänglich sein sollte, zeigt die Methode dennoch die Möglichkeiten computergestützter Simulationen hinsichtlich der Eingrenzung vielversprechender Strukturvorschläge aus einem Pool von möglichen Strukturen als Synthesziel.

Für die Simulation von Adsorptionsisothermen und der Ableitung von damit verknüpften Parametern wie Adsorptionseenthalpien sind Monte Carlo-Techniken die Methode der Wahl. Gerade im Hinblick auf die Entwicklung effizienter Materialien zur Gasspeicherung und Gastrennung ist dieser Simulationsansatz auch im Bereich der Metall-organischen Gerüste populär.

Mit der genannten Methode ließ sich beispielsweise der Adsorptionsmechanismus von Argon in HKUST-1 aufklären [73]. Hier wurden verschiedene Kombinationen von Kraftfeldern getestet und ein Fitting der Parameter durchgeführt, um die experimentellen Daten möglichst gut zu reproduzieren. Dies zeigt, dass die Wahl der richtigen Kraftfeldkombination

häufig eine große Herausforderung darstellt. Der HKUST-1 ist mit seinen ungesättigten Koordinationsstellen an der *paddle wheel*-IBU allerdings ein System, bei dem die Wechselwirkungen, speziell bei Adsorptiven, die Multipolmomente aufweisen, einer besonderen Berücksichtigung bedürfen [74] [75] [76].

Auch bei Systemen mit ungewöhnlichen Porennetzwerken eignen sich Monte Carlo-Methoden, entscheidend bei der Aufklärung von Adsorptionsphänomenen zu helfen. Dies gelang auch bei einem eisenbasierten MOF (PCN-53) mit Poren im Mesoporenbereich, dessen komplexe Isotherme verschiedene Bereiche zeigt, von dem sich jeder mittels der Simulation einem bestimmten Adsorptionsplatz zuordnen ließ [77].

Bei den Zirconium-organischen Gerüstverbindungen wurden vor allem der UiO-66 und dessen Varianten mit anderen Linkerfunktionalitäten mittels Monte Carlo-Methoden untersucht. YANG et al. fanden beispielsweise, dass von einer Auswahl unterschiedlicher Linkermoleküle besonders jene, die Substituenten mit einem ausgeprägten Dipolmoment tragen ($-\text{SO}_3\text{H}$ und $-\text{CO}_2\text{H}$), zur Trennung von Kohlenstoffdioxid und Methan geeignet sind [10]. Auch bei der Untersuchung der Auftrennung der verschiedenen Xylol-Isomere durch den UiO-66 in der flüssigen Phase konnten Monte Carlo-Methoden den experimentellen Befund der bevorzugten Adsorption des *ortho*-Isomers bestätigen und weitere Erkenntnisse über die Bedeutung der verschiedenen Wechselwirkungen liefern [78].

Ein Beispiel für eine auf Basis von DFT-Rechnungen aufgeklärte Struktur ist der aluminiumbasierte MIL-53(Al)-FA, dessen IBUs durch Fumarsäure als Linker verknüpft werden [79]. Da in den meisten populären Programmen zur Geometrieoptimierung keine Kraftfelder eingepflegt sind, die explizit zur Strukturbeschreibung von Metall-organischen Gerüsten geeignet sind, wurde zur Generierung von Strukturvorschlägen in der Regel das UFF eingesetzt. Trotz des allgemeinen Charakters dieses Kraftfeldes können damit viele Strukturen mit ausreichender Genauigkeit für anschließende Verfeinerungen vorhergesagt werden [17] [80]. Eine Erweiterung des UFF zur Beschreibung der Strukturen MOFs mit IBUs basierend auf Zink-, Kupfer-, Nickel-, Cobalt-, Eisen-, Mangan-, Chrom-, Vanadium-, Titan-, Scandium- und Aluminiumkationen wurde kürzlich entwickelt [13].

Wenn es um die Beschreibung von der Dynamik der Struktur oder Diffusionsprozessen innerhalb des Porennetzwerks eines Metall-organischen Gerüsts geht, also Moleküldynamik-Simulationen durchgeführt werden, ist man auf exakte Kraftfeldparameter angewiesen. TAFIPOLSKY et al. parametrisierten ein Kraftfeld [12] für den IRMOF-1, basierend auf dem MM3-Kraftfeld [81]. Dieses wurde anschließend verwendet, um über Moleküldynamik-Simulationen die Diffusion von Benzol innerhalb des Porennetzwerks zu beschreiben [35]. Da

sich diese Strategie als erfolgversprechend erwies, wurde der gleiche Ansatz für die Parametrisierung eines Kraftfelds für einfache Zink-, Kupfer- oder Zirconium-basierte MOFs durchgeführt [11]. Limitierend ist hier die Tatsache, dass nur einfache, lineare und unsubstituierte Linkermoleküle verwendet werden können. Aufgrund der großen Popularität von MOFs, die sich aus den vielen potenziellen Anwendungsmöglichkeiten ergeben, bleibt die Entwicklung eines umfassenden Kraftfelds für die meisten MOFs, mit denen auch Moleküldynamik-Simulationen möglich sind, ein erstrebenswertes Ziel im Bereich des *Molecular Modeling*.

3 Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen der Arbeit angewendeten Simulationsstrategien und die dafür eingesetzten Programme vorgestellt. In vielen Fällen wurden für Berechnungen selbstgeschriebene Programme benötigt, deren Funktionsweise im Folgenden ebenfalls erläutert wird.

3.1 Verwendete Software

3.1.1 Materials Studio

Das von Biovia, vormals Accelrys, entwickelte Softwarepaket Materials Studio besteht aus verschiedenen Programmen und Modulen, die über eine grafische Benutzeroberfläche bedient werden können [82]. Das Programmpaket richtet sich vor allem an Anwender aus den Materialwissenschaften und der Chemie. Neben verschiedenen klassischen, quantenchemischen und statistischen Simulationsmethoden stehen auch Tools zur Strukturlösung aus Röntgenbeugungsdaten und Auswertung von Messdaten zur Verfügung. Eine in die Software implementierte Programmierschnittstelle erlaubt ein Ansteuern der meisten Programmfunktionen über die Skriptsprache Perl [83]. Während die grafische Benutzeroberfläche nur auf Windows-Betriebssystemen verwendet werden kann, können die meisten anderen Programmteile auch auf UNIX-basierten Systemen über einen Server angesteuert werden.

Die Modellierung und Untersuchung von Strukturen verschiedener Metallorganischer Gerüstverbindungen wurden mit dem *Forcite* Modul durchgeführt. Über diesen Programmteil stehen molekularmechanische Simulationsmethoden wie die Geometrieoptimierung und Moleküldynamik sowie verschiedene Analysetools zur Verfügung. Für die Energieminimierung können unterschiedliche lineare und nicht-lineare Optimierungsverfahren wie die Methode des steilsten Abtiegs (*steepest descent*), das Verfahren der konjugierten Gradienten (*conjugate gradient*), verschiedene NEWTON-Verfahren [57] und Kombinationen der Algorithmen (*smart*) verwendet werden. Molekulardynamik-Berechnungen können im kanonischen (*NVT*), isotherm-isobaren (*NPT*), mikrokanonischen (*NVE*) und isenthalpen-isobaren (*NHP*) Ensemble durchgeführt werden. Berechnungen an Strukturen können im Vakuum oder mit periodischen Randbedingungen durchgeführt werden. Von den zur Verfügung stehenden Kraftfeldern wurde in den meisten Fällen das Universal-Kraftfeld (UFF) [50] verwendet.

Zur Untersuchung der Adsorption in porösen Strukturen mittels Materials Studio wurde das *Sorption* Modul entwickelt. Über Berechnungen im großkanonischen (μVT) Ensemble können unter anderem voreingestellte Beladungen, Henry-Konstanten und Adsorptionsisothermen simuliert werden.

Die Ergebnisse werden in Form von Tabellen, Diagrammen und Strukturen ausgegeben. Über die grafische Benutzeroberfläche können die Ergebnisse direkt eingesehen und ausgewertet werden. Ab Programmversion 7.0 stehen sechs verschiedene Kraftfelder zur Verfügung, von denen ein Teil in verschlüsselter Form vorliegt. Diese Kraftfelder können zwar mit dem *Forcite* Modul verwendet werden, lassen sich aber größtenteils nicht einsehen oder modifizieren. Für die Simulation von Adsorptionsisothermen werden häufig individuelle Kraftfelder oder Kraftfeldkombinationen benötigt. Die Atomtypen, Parameter und Funktionsformen können über die Programmierschnittstelle vorgegeben und gespeichert werden. Auch wenn Materials Studio Schnittstellen zu bekannter, quelloffener Software (z.B. GULP [84]) bietet, sind die Quelltexte der meisten Programmteile nicht einsehbar. Trotz umfangreicher Dokumentation ist ein tieferer Einblick in die Funktionsweise der Algorithmen, auf denen das Softwarepaket basiert, nicht möglich. Ein Vergleich mit anderer Software oder anderen Simulationsmethoden ist unter diesen Umständen nur schwierig zu realisieren. Aufgrund des strikten Lizenzmodells ist ein Betrieb auf großen Clustersystemen, die von einer großen Anzahl an Benutzern verwendet werden, häufig nur eingeschränkt möglich. Das *Sorption* Modul wurde daher nur für eine geringe Anzahl an Rechnungen verwendet, bei denen der Rechenaufwand gering und die Ergebnisse über andere Programme bestätigt werden konnten.

3.1.2 MCCCSTowhee

Das Programm MCCCSTowhee (*Monte Carlo for complex chemical systems*) wurde in der Arbeitsgruppe von J. ILJA SIEPMANN entwickelt und unter der *GNU General Public License* als freie Software veröffentlicht [85]. Das Programm wurde für den Einsatz auf UNIX-basierten Systemen programmiert, kann aber auch auf anderen Betriebssystemen kompiliert werden. Ursprünglich für die Simulation von Phasengleichgewichten mittels Monte Carlo Methoden im GIBBS-Ensemble entwickelt, wurde das Softwarepaket mittlerweile um das kanonische (*NVT*), isotherm-isobare (*NPT*) und das großkanonische (μVT) Ensemble erweitert. In der aktuellen Version 7.1.0 sind mehr als 84 verschiedene Kraftfelder implementiert, die im Klartext einsehbar sind und leicht modifiziert werden können. Es werden 18 verschiedene Schritttypen (*trial moves*) unterstützt. Simulationen werden textbasiert über drei verschiedene Dateitypen gesteuert: Eingabedatei, Kraftfelddatei und Strukturdatei. Die Eingabedatei (*input file*) enthält grundlegende Einstellungen wie Temperatur, Druck, Anzahl der Monte Carlo-Schritte und weitere Simulationsparameter. Über die Kraftfelddatei werden die zu verwendenden Atomtypen, Kraftfeldparameter und Funktionsformen festgelegt. Die Strukturdatei enthält die kartesischen Koordinaten der verschiedenen Strukturmodelle. Da sich MCCCSTowhee problemlos auf größeren Clustern zum chemischen Rechnen verwenden lässt, wurde dieses Programm im Rahmen der Arbeit für den Großteil der Monte

Carlo-Simulationen verwendet. Um die Bedienung der Software und die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse zu vereinfachen und zu beschleunigen, wurden verschiedene Skripte in der Programmiersprache Python [86] entwickelt. Ein Beispiel für eine MCCC'S Towhee Eingabedatei ist dieser Arbeit angefügt (Anhang A13).

3.1.3 Gaussian

Bei Gaussian handelt es sich um ein kommerzielles Programm der Gaussian Inc., das von JOHN POPLER initiiert wurde, mit dem sich Strukturmodelle entwickeln und Struktureigenschaften auf Basis von quantenchemischen Ansätzen berechnen lassen [87]. Neben SCF-Methoden (HARTREE-FOCK) und Post-HARTREE-FOCK Verfahren (MØLLER-PLESSET Störungstheorie) können unter anderem auch Berechnungen auf DFT- sowie *Coupled Cluster*-Niveau durchgeführt werden. Im Rahmen der Arbeit wurde Gaussian zur Berechnung von Atomladungen durch das Anpassen von Punktladungen an das elektrostatische Potential verwendet. Für die Geometrieoptimierung von verschiedenen Linkern und zur Untersuchung verschiedener Konformationen von funktionellen Gruppen wurde ebenfalls Gaussian verwendet.

3.2 Strukturaufklärung mittels Kraftfeldmethoden

Die Bestimmung der Struktur eines Metall-organischen Gerüsts gehört mit zu den wichtigsten Charakterisierungsschritten im Anschluss an eine erfolgreiche Synthese. Da in vielen Fällen keine Einkristalle in ausreichender Größe oder Qualität erhalten werden, kommen in diesem Fall in der Regel auf Röntgenpulverbeugungsdaten basierende Methoden zur Anwendung. Von besonderer Bedeutung ist das RIETVELD-Verfahren, welches auf der iterativen Anpassung eines berechneten an ein experimentell bestimmtes Diffraktogramm beruht. Im Rahmen der Optimierung werden verschiedene Parameter eines Modells, wie Atompositionen und Reflexformen, angepasst [88]. Der Einsatz von *ab initio* Verfahren [89] ist nur bei einer qualitativ hochwertigen Datenbasis und Vorkenntnissen über Strukturbestandteile möglich. Eine Alternative ist die direkte Modellierung von Strukturen mittels Kraftfeldmethoden oder quantenchemischer Verfahren, bei der für das System denkbare IBUs über die eingesetzten Linker verbunden und anschließend geometrieoptimiert werden. Den Ausgangspunkt stellen hier meistens bekannte Strukturen dar, deren IBUs aus den gleichen Metallkationen bestehen und für die ein ähnliches Verknüpfungsmuster erwartet wird. Kraftfeldmethoden sind quantenchemischen Verfahren bei dieser Herangehensweise deutlich überlegen, da die nötige Simulationszeit für einen ersten Strukturvorschlag erheblich kürzer ist. Ein Vergleich zwischen dem für die simulierte Struktur berechneten und dem experimentell erhaltenen Röntgen-Pulverdiffraktogramm

kann auch bei schlechter Datenbasis Hinweise auf die tatsächliche Struktur des vorliegenden MOFs geben. Bei hinreichender Übereinstimmung zwischen dem simulierten und experimentell bestimmten Röntgen-Pulverdiffraktogramm und qualitativ ausreichender Datenbasis kann die Struktur anschließend über das RIETVELD-Verfahren verfeinert werden [90].

3.2.1 Verwendete Kraftfelder: Beschreibung und Validierung

Von denen in Materials Studio integrierten Kraftfeldern ist nur das Universal-Kraftfeld für die Modellierung von Zirconium-basierten Metall-organischen Gerüstverbindungen geeignet. Um die Qualität des Parametersatzes zu bewerten, wurden verschiedene aus Einkristall- oder Pulverbeugungsdaten erhaltene Strukturen von Zirconium-basierten Metall-organischen Gerüsten energieminiert. Anschließend wurden Bindungswinkel, Bindungslängen und Gitterkonstanten den jeweiligen experimentellen Daten gegenübergestellt.

3.2.2 Bestimmung der Struktur des Zr-fum MOF

Im Folgenden soll die Entwicklung eines Perl-Skripts zur Strukturanalyse erläutert werden. Das lässt sich am besten am Beispiel des Zr-fum MOF [17] zeigen, wobei in Kauf genommen werden muss, dass hier teilweise ein Vorgriff auf den Abschnitt „Ergebnisse und Diskussion“ erfolgt. Da nicht genügend große Einkristalle des Zr-fum MOF zur Verfügung standen, wurde versucht, die Struktur mittels Kraftfeldmethoden zu bestimmen. Das experimentell erhaltene Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt bei der Reflexreihenfolge und den Intensitätsverhältnissen der Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln Ähnlichkeit mit Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der MOFs der UiO-Reihe (Abb. 37).

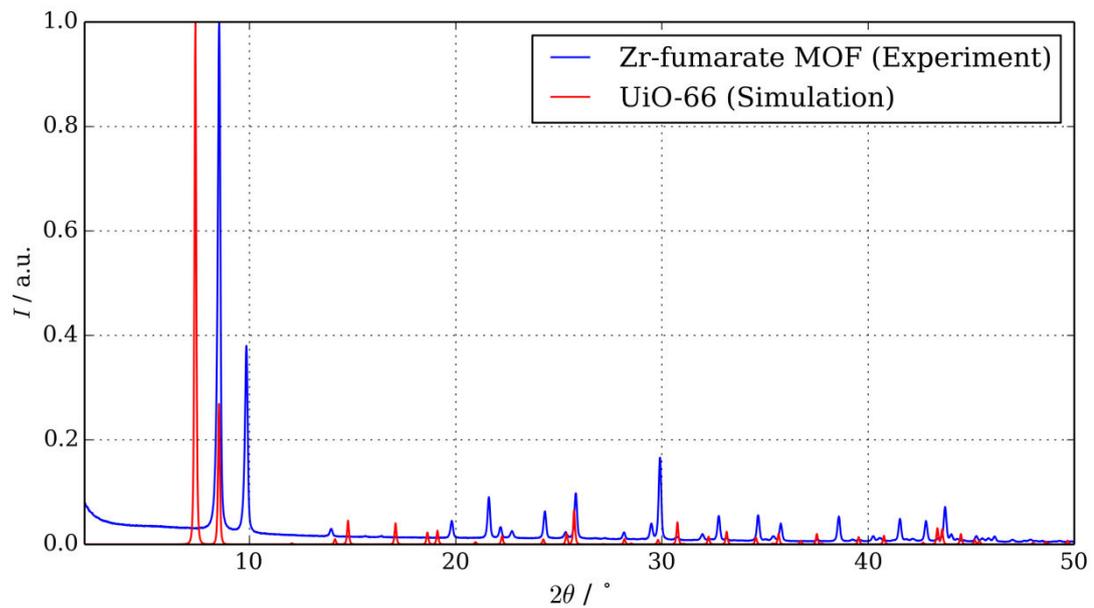


Abb. 37: Vergleich des experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramms des Zr-fum MOF (blau) mit dem simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogramms des UiO-66 (rot).

Die Indizierung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms des Zr-fum MOFs ergab eine Gitterkonstante von $a = 17,909 \text{ \AA}$ im kubischen Kristallsystem (Anhang A2). Aufgrund dieser Indizierung wurde für die Modellbildung angenommen, dass die Netzwerktopologie der UiO-MOFs vorliegt. Eine Elementarzelle enthält also vier IBUs in *fcc*-Anordnung, die durch insgesamt zwölf Linker miteinander verknüpft werden. Bei den Metall-organischen Gerüsten der UiO-Reihe werden die IBUs über lineare Dicarboxylatanionen miteinander verbunden. Die Fumarsäure ist aber ein nicht-lineares Molekül, das in deprotonierter Form auf zwei kristallographisch unterschiedliche Arten in das Gerüst eingebaut werden kann (Abb. 38).

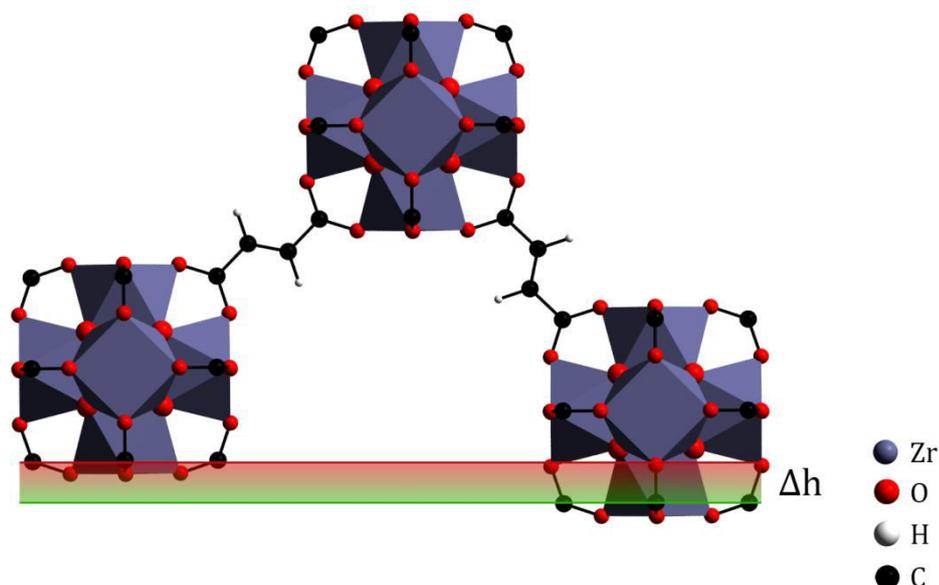


Abb. 38: Der Linker kann im Gerüst in zwei kristallographisch verschiedenen Orientierungen eingebaut werden. Der sich ergebende Unterschied im Abstand der Carboxylatgruppen Δh wurde durch einen Farbverlauf gekennzeichnet.

Unter der Annahme, dass der Zr-fum MOF die UiO-Netzwerktopologie aufweist, enthält die Elementarzelle des Zr-fum MOF insgesamt zwölf Linker, die in jeweils zwei verschiedenen Anordnungen vorliegen können. Hieraus ergeben sich 2^{12} (4096) mögliche Strukturen. Ein automatisiertes Erzeugen dieser Strukturen, gefolgt von einer Kraftfeld-basierten Energieminimierung, ist durch den im Verhältnis zu quantenchemischen Methoden geringen Bedarf an Rechenzeit innerhalb weniger Tage möglich. Die Berechnungen wurden in Materials Studio unter Verwendung der Perl-Programmierschnittstelle durchgeführt. Der Untersuchung lag die im Folgenden vorgestellte Strategie zu Grunde (Abb. 39):

Zunächst wurde eine kubische Elementarzelle mit einer Gitterkonstante von $a = 17,909 \text{ \AA}$ in der Raumgruppe $P1$ erzeugt. Die Zr-IBUs wurden auf die gleiche Weise angeordnet wie in den MOFs der UiO-Reihe und über den Linker miteinander verbunden. Im Anschluss wurde eine Geometrieoptimierung der Struktur mit dem Universal-Kraftfeld durchgeführt, bei der die Gitterkonstanten ebenfalls freigegeben wurden. Für die Energieminimierung wurde der *smart*-Algorithmus verwendet (Konvergenzkriterien: Energie: $0,001 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, Kraft: $0,5 \text{ kcal}\cdot\text{\AA}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der *cut-off*-Abstand für Dispersionswechselwirkungen wurde auf $12,5 \text{ \AA}$ festgelegt.

Die weitere Strukturaufklärung wurde automatisiert durchgeführt. Im ersten Schritt wird die manuell erzeugte Startstruktur geladen, in der die Linker willkürlich angeordnet sind. Hierbei sind die Linker in einer der beiden möglichen Orientierungen in das Gerüst eingebaut. Anschließend werden die über eine Doppelbindung miteinander verknüpften Kohlenstoffatome identifiziert. Nun beginnt die iterative Erzeugung von 4096 Strukturen, die sich

durch die Orientierung der Linker unterscheiden. Hierzu wird am Beginn des Anweisungsblocks eine individuelle zwölfstellige Zahlenfolge generiert, aus der sich für jeden Linker eine Anweisung zum Ändern (1) oder Beibehalten (0) der aktuellen Orientierung ergibt. Durch Permutation werden genau 4096 Zahlenfolgen erhalten, die den möglichen Anordnungen der Linker im Gerüst entsprechen. Jede Zahlenfolge wird nur einmal erzeugt, sodass keine Strukturen doppelt generiert werden. Die Startstruktur wird anschließend in eine neue Datei kopiert und gespeichert. Schrittweise werden in dieser Struktur nun alle Doppelbindungen ausgewählt und die Orientierung des Linker abhängig von dem generierten Zahlencode entweder beibehalten oder geändert. Die erhaltene Struktur wird anschließend mit dem Universal-Kraftfeld geometrieoptimiert, dabei werden die gleichen Einstellungen wie bei der Geometrieoptimierung der Startstruktur verwendet. Im nächsten Schritt wird für die erzeugte Struktur nach einer Raumgruppe gesucht und das Ergebnis zusammen mit den erhaltenen Gitterkonstanten und den berechneten Energien in tabellarischer Form abgespeichert.

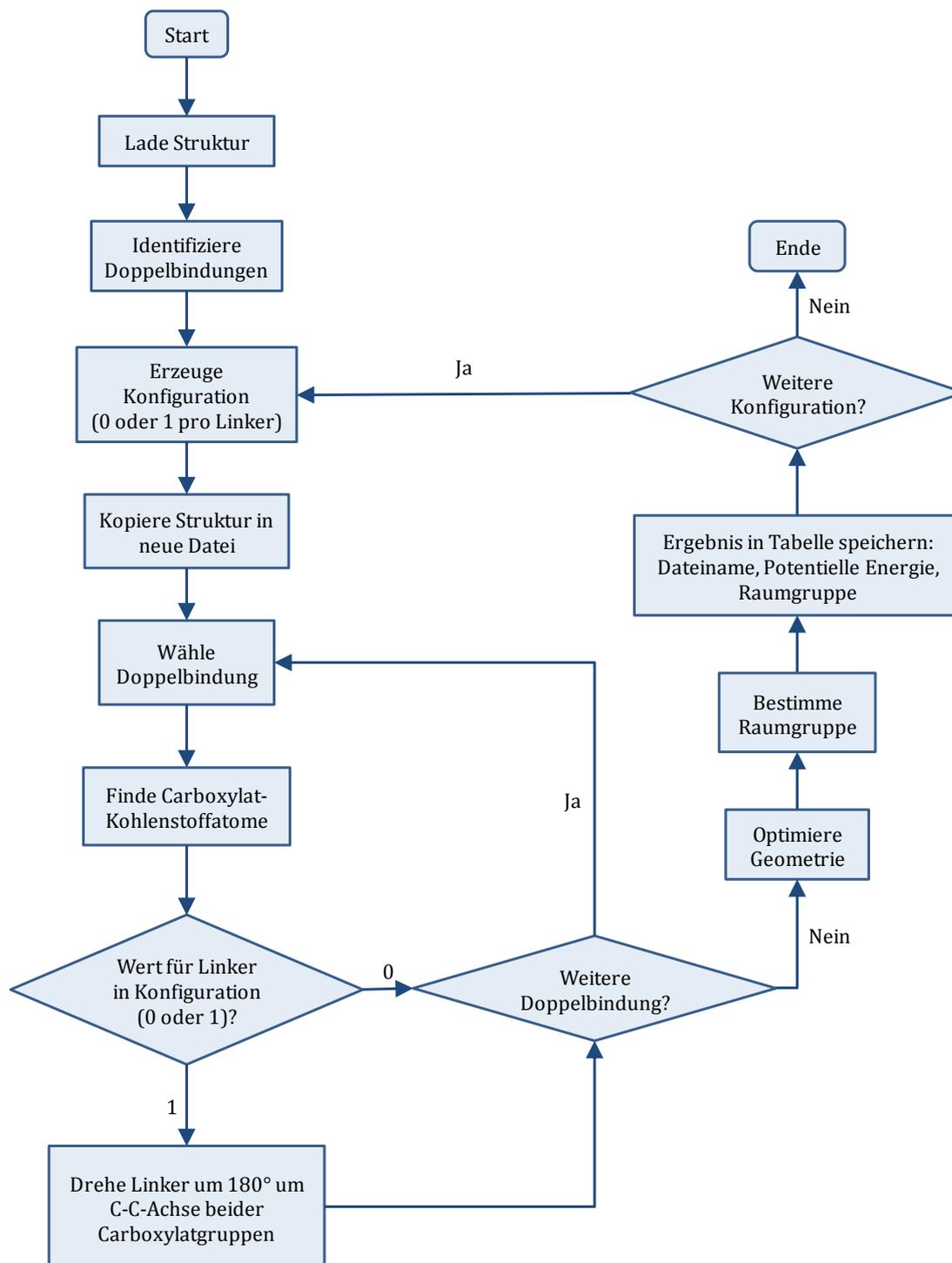


Abb. 39: Programmablaufplan des Perlskripts zur Erzeugung, Geometrieoptimierung und Analyse von Strukturen des Zr-fum MOF.

3.2.3 Modellierung der Strukturen verschiedener PIZOFs

Als Ausgangspunkt für die Bestimmung verschiedener Materialeigenschaften und die Simulation von Adsorptionsisothermen wurden zunächst Modelle für eine Auswahl an verschiedenen PIZOFs erstellt. Die Basis für die Simulationen stellten die aus Einkristalldaten gewonnen Strukturmodelle von PIZOF-1, PIZOF-2 und PIZOF-8 [91] dar (Abb. 40).

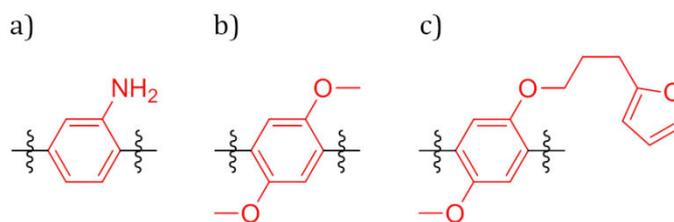


Abb. 40: Unterschiedliche Seitenketten von PIZOF-1 (a), PIZOF-2 (b) und PIZOF-8 (c).

Aufgrund der Flexibilität der Seitenketten und der daraus resultierenden Fehlordnungen war eine Bestimmung der Positionen der Atome der Seitenketten nur bei PIZOF-2 möglich.

Zur Modellierung der verschiedenen Kristallstrukturen wurden Kraftfeldmethoden verwendet. Die Strukturen wurden in Materials Studio unter Verwendung des *Forcite* Moduls simuliert. Im ersten Schritt wurde die Raumgruppe von $Fd-3m$ auf die translationsgleiche Untergruppe $Fd-3$ geändert, um die Seitenketten ohne Fehlordnung modellieren zu können. Im Anschluss wurden zum Ladungsausgleich Protonen an den μ^3 -Oxoanionen hinzugefügt, um die hydroxilierte Variante der aus der UiO-MOF-Reihe bekannten Zr-IBU zu erhalten. Anschließend wurde eine Geometrieoptimierung unter periodischen Randbedingungen mit dem Universal-Kraftfeld durchgeführt. Für die Energieminimierung wurde der *smart*-Algorithmus verwendet (Konvergenzkriterien: Energie: $2 \cdot 10^{-5}$ kcal·mol⁻¹, Kraft: 0,001 kcal·Å·mol⁻¹). Der *cut-off*-Abstand für Dispersionswechselwirkungen wurde auf 18,5 Å festgelegt. Die Gitterkonstanten wurden während der Simulation konstant gehalten. Da die Positionen der wesentlichen Strukturelemente bereits durch die Strukturaufklärung aus Einkristalldaten bekannt waren, wurden die entsprechenden Atompositionen im Simulationsverlauf nicht verändert. Einzig die Positionen der Seitenkettenatome und der Atome des angrenzenden Phenylrings wurden über Kraftfeldmethoden optimiert. Die so erhaltenen hochsymmetrischen Strukturen wurden durch Modelle mit einfacher Translationsymmetrie (Raumgruppe $P1$) ergänzt. Diese Strukturen wurden durch Molekulardynamik-Simulationen erhalten, aus deren Trajektorie in vordefinierten Zeitabständen Modelle kopiert und einer Geometrieoptimierung unterworfen wurden. Diese Simulationstechnik wird als *Quenched Dynamics* bezeichnet. Für die PIZOF-Strukturmodelle wurden *Quenched Dynamics*-Simulationen im kanonischen Ensemble mit dem Universal-Kraftfeld bei einer Temperatur von 500 K (ANDERSEN-Thermostat [92]) durchgeführt. Es wurde in 1 fs Zeitschritten gerechnet, eine Dauer von 10^7 Simulationsschritten (10 ns) vorgegeben und jeweils nach 10^4 Simulationsschritten eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Wie bei den zuvor durchgeführten Geometrieoptimierungen wurden auch in Rahmen dieser Simulation die Gitterkonstanten und die Positionen der wesentlichen Strukturbestandteile nicht verändert, ausschließlich die zentralen Phenylringe des Linkers, sowie die

angebundenen Seitenketten waren nicht fixiert. Die auf diesem Weg erzeugten Strukturen können dem Anhang entnommen werden (Anhang A17).

3.2.4 Modellierung verschiedener Zirconium-basierter MOFs

Im Rahmen der Arbeit wurden Strukturvorschläge für verschiedene Zirconium-basierte Metall-organische Gerüstverbindungen auf der Basis von experimentellen Daten erstellt. In der Regel ergab die Synthese dieser Substanzen keine Einkristalle, die für eine direkte Lösung der Struktur über entsprechende Methoden geeignet waren. In diesen Fällen wurden die Röntgen-Pulverdiffraktogramme indiziert und auf Basis bereits bekannter Zr-MOFs eine Reihe von Modellen konstruiert. Diese wurden anschließend mit dem Universal-Kraftfeld (UFF) optimiert und die berechneten mit den experimentell erhaltenen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen verglichen, um die Güte des Strukturvorschlags zu überprüfen. Für die Energieminimierung wurde der *smart*-Algorithmus verwendet (Konvergenzkriterien: Energie: $2 \cdot 10^{-5}$ kcal·mol⁻¹, Kraft: 0,001 kcal·Å·mol⁻¹). Der *cut-off*-Abstand für Dispersionswechselwirkungen wurde auf 18,5 Å festgelegt. Die Gitterkonstanten wurden während der Simulation üblicherweise konstant gehalten. Wenn die verwendeten Linker und die vermutete Raumgruppe auf eine Fehlordnung innerhalb des Systems schließen ließen, wurde diese durch entsprechende strukturelle Anpassungen berücksichtigt. Die auf diesem Weg erzeugten Strukturen können dem Anhang entnommen werden (Anhang A17).

3.3 Simulation von Materialeigenschaften

Auch die Untersuchung verschiedener Eigenschaften der modellierten Materialien war ein Schwerpunkt der Arbeit. Die eingesetzten Kraftfeld-basierten Simulationsmethoden wurden durch quantenchemische Berechnungen ergänzt. Die durchgeführten Berechnungen wurden häufig durch den Einsatz selbstentwickelter Skripte in den Programmiersprachen Perl [83] und Python [86] unterstützt.

3.3.1 Berechnung von Porenweitenverteilungen

Die Porenweitenverteilung stellt eine wichtige Kenngröße für poröse Materialien dar und bietet die Möglichkeit einen Einblick in die Beschaffenheit eines Porensystems zu gewinnen. Die Berechnung der Porenweitenverteilung (*pore size distribution*, PSD) eines Strukturmodells ermöglicht einen direkten Vergleich mit den experimentell erhaltenen Daten. Diese Methode kann zum Beispiel Hinweise auf die Zugänglichkeit bestimmter Porentypen geben oder auf durch Defekte hervorgerufene und somit statistisch verteilte Poren innerhalb der Realstruktur.

In der Arbeit wurde das Programm PSDSolv von S. BHATTACHARYA und K. E. GUBBINS verwendet [93]. Üblicherweise werden Strukturmodelle durch die Analyse eines regelmäßigen Rasters mittels Monte Carlo Methoden untersucht [82]. Das Programm PSDSolv basiert dagegen auf einem anderen Ansatz: Auch hier wird ein Raster verwendet, allerdings ist die Maschenweite deutlich größer als bei Monte Carlo-Ansätzen. An jedem Punkt des Rasters wird der kleinste Abstand zu einem Gerüstatom mittels Optimierungsmethoden maximiert, sodass das nächstgelegene Maximum des Porendurchmessers gefunden wird. Auf diese Art verkürzt sich die insgesamt benötigte Zeit zur Berechnung einer diskreten Porenweitenverteilung.

3.3.2 Berechnung von Porendurchmessern

Um den Durchmesser von Poren in Strukturmodellen direkt zu bestimmen, ohne den Umweg über die zeitintensive Berechnung einer Porenweitenverteilung gehen zu müssen, wurde ein Programm mit der Skriptsprache Python entwickelt (Abb. 41), welches Ansätze von S. BHATTACHARYA und K. E. GUBBINS aufnimmt [93]. Zunächst wird ein beliebiger Startpunkt a vorgegeben um zum Punkt c zu gelangen, der den Mittelpunkt der Pore kennzeichnet. Das durch einen Optimierungsalgorithmus [94] zu lösende Problem besteht darin, den Abstand zu allen Atomen zu messen und den geringsten Abstand r im Verlauf der Rechnung zu maximieren. Wird dieser Punkt erreicht, entspricht dies bei guter Wahl eines Startpunkts der Mitte der Pore. Ein Vorwissen über die Struktur ist also nötig.

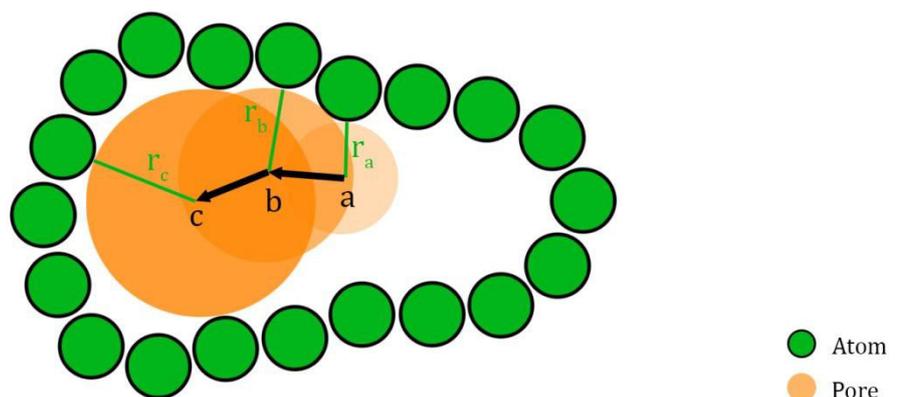


Abb. 41: Veranschaulichung des Optimierungsverfahrens zur Bestimmung des Porendurchmessers in einer Pore. Das Optimierungsverfahren läuft in dem gezeigten Beispiel über drei Schritte von Punkt a zu c zur Maximierung des geringsten Abstands zu den Atomen des Systems. Dieser Abstand entspricht dem Radius der Pore, die an diesem Punkt gefunden wurde (r_a , r_b , r_c).

Diese Methode wurde zur Berechnung der meisten in der Arbeit genannten Porendurchmesser verwendet. Die Zeitersparnis gegenüber Methoden, die Strukturen systematisch nach Poren absuchen, wird durch das Nutzen des

Vorwissens des Anwenders über die untersuchte Struktur erzielt. In der Regel lassen sich die ungefähren Positionen der Porenmitten durch das Betrachten der Struktur abschätzen. Wird dieser Wert als Ausgangspunkt der Optimierung gewählt, sind häufig nur wenige Iterationsschritte nötig, um den Porendurchmesser zuverlässig und exakt zu bestimmen.

3.3.3 Berechnung von Oberflächen und freien Volumina

Aus experimentell erhaltenen Isothermen können mittels der BET-Methode [95] entweder die spezifischen Oberflächen, oder mit Hilfe der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie [96] die freien Porenvolumina eines porösen Materials bestimmt werden. Diese beiden Kenngrößen sind auch über Berechnungen mittels Monte Carlo-Methoden an Modellsystemen zugänglich [97]. Für die im Rahmen der Arbeit verwendeten Strukturmodelle wurde der hierfür in Materials Studio integrierte Algorithmus verwendet. Dieser kann anschaulich durch das Rollen eines Solvensatoms über die Atome eines Gerüsts beschrieben werden. Wird der Radius des Solvensatoms dabei berücksichtigt, wird die Solvensoberfläche erhalten (Abb. 42), welche mit der experimentell bestimmten Oberfläche verglichen werden kann. Die VAN DER WAALS-Oberfläche beschreibt die Oberfläche aller Atome des Systems, mit Ausnahme der sich überlappenden Bereiche.

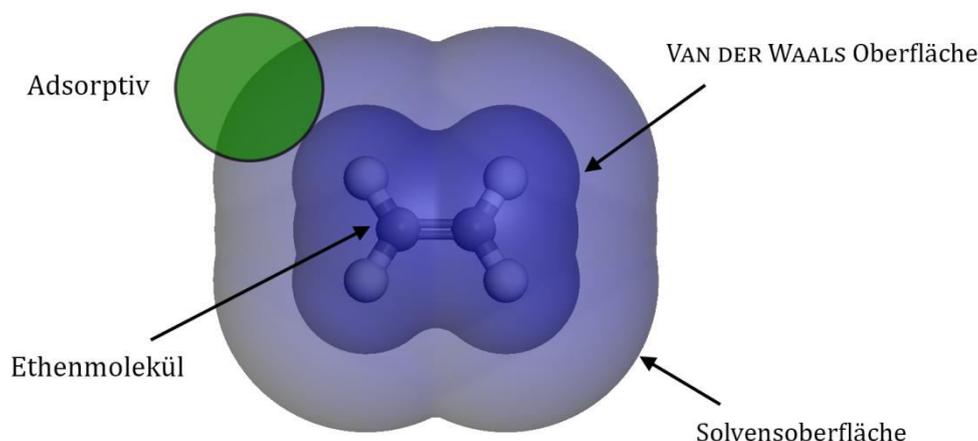


Abb. 42: Veranschaulichung des Algorithmus zur Bestimmung der VAN DER WAALS-Oberfläche und der Solvensoberfläche.

Die Solvensoberfläche ergibt sich durch die Berücksichtigung des Adsorptivradius bei der Bestimmung der Oberfläche. Die zugängliche Solvensoberfläche (*accessible solvent surface*) beschreibt die kummulative Oberfläche der für das Adsorptiv zugänglichen Bereiche der Struktur. Da viele Metall-organische Gerüstverbindungen über eine ausgeprägte Gerüstflexibilität verfügen, die bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt werden kann, weichen die erhaltenen zugänglichen Solvensoberflächen häufig erheblich von den experimentellen Vergleichswerten ab.

3.3.4 Molekulardynamik-Simulationen an PIZOFs

Um die strukturelle Flexibilität der an die PIZOF-Linker angebotenen Seitenketten semi-quantitativ beschreiben zu können, wurde eine Simulationsstrategie auf PIZOFs angewendet, die Moleküldynamik-Berechnungen mit statistischen Methoden kombiniert. Ähnliche Ansätze wurden beispielsweise zur Beschreibung des Konformationsraums größerer Moleküle verwendet [98] [99]. Zunächst wurden die bereits erstellten Modelle von PIZOF-2, -5, -7, -10, -11, - und -22 aus der Strukturdatenbank entnommen. Bei einer Temperatur von 500 K wurden anschließend Moleküldynamik-Simulationen im kanonischen (*NVT*) Ensemble (*ANDERSEN*-Thermostat) mittels des Universal-Kraftfelds durchgeführt. Die Simulationen wurden in 1 fs Zeitschritten gerechnet und eine Dauer von 10^7 Simulationsschritten (10 ns) vorgegeben. Um eine Verzerrung der Zirconium-basierten IBU durch das verwendete Universal-Kraftfeld zu verhindern, wurden die kristallographischen Positionen der zu der IBU gehörenden Zirconium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatome im Simulationsverlauf nicht verändert. Bis auf die zentralen Phenylringe und die angebotenen Seitenketten wurden die restlichen Atome der Linker ebenfalls auf ihren kristallographischen Positionen fixiert. Der erste Schritt der Auswertung bestand in dem Auslesen der erzeugten Trajektorie mittels eines entwickelten Perl-Skripts, welches auf die von Materials Studio zur Verfügung gestellte Programmierschnittstelle zurückgreift. Dabei wurden ausschließlich Atome berücksichtigt, die sich innerhalb eines Radius von 9,5 Å ausgehend von der Mitte einer der Poren mit dem Durchmesser von 19 Å befinden (Abb. 42). Die erhaltenen Koordinaten wurden in einer Textdatei abgespeichert.

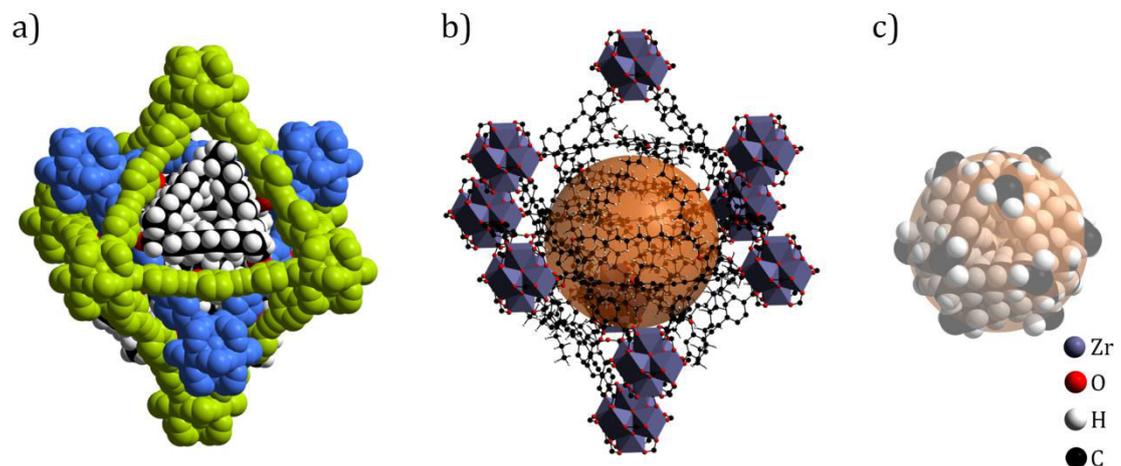


Abb. 43: Schematische Darstellung zur Auswahl der Seitenkettenatome im Bereich einer Pore mit einem Durchmesser von 19 Å am Beispiel von PIZOF-11: Strukturausschnitt mit Hervorhebung der verschiedenen Netze in blau und grün (a) Strukturausschnitt mit eingezeichneter Pore (b) Innerhalb der Pore befindliche Seitenkettenatome (c).

Die erzeugten Textdateien wurden über ein Python-Skript ausgewertet. Der Porenraum wird über ein dreidimensionales Gitter mit definierter Maschenweite in einzelne Zellen aufgeteilt. Die in der Trajektorie enthaltenen Strukturen werden nacheinander in das Gitter projiziert und die einzelnen Atome abhängig von ihrer Position und von ihrem VAN DER WAALS-Radius verschiedenen Zellen zugeordnet. Abhängig von dem Volumenanteil des Atoms, der das Zellvolumen erfüllt, wird der Zelle ein bestimmter Wert zugewiesen. Diese Werte werden im Verlauf der Auswertung der verschiedenen Strukturen der Trajektorie aufsummiert und sind proportional zu der Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom im Simulationsverlauf mit dem durch die Zelle definierten Volumenelement überlappt. Am Ende des Skriptdurchlaufs wird das berechnete Raster gespeichert und die Ergebnisse über Kontourdiagramme grafisch aufbereitet (Abb. 43). Ein Versuch die Flexibilität der verschiedenen Seitenketten zu beschreiben wurde über ein Anpassen der Ergebnisse an Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen und ein Berechnen der Varianz unternommen. Je größer die Varianz, umso größer ist der für die Substituenten erreichbare Porenraum.

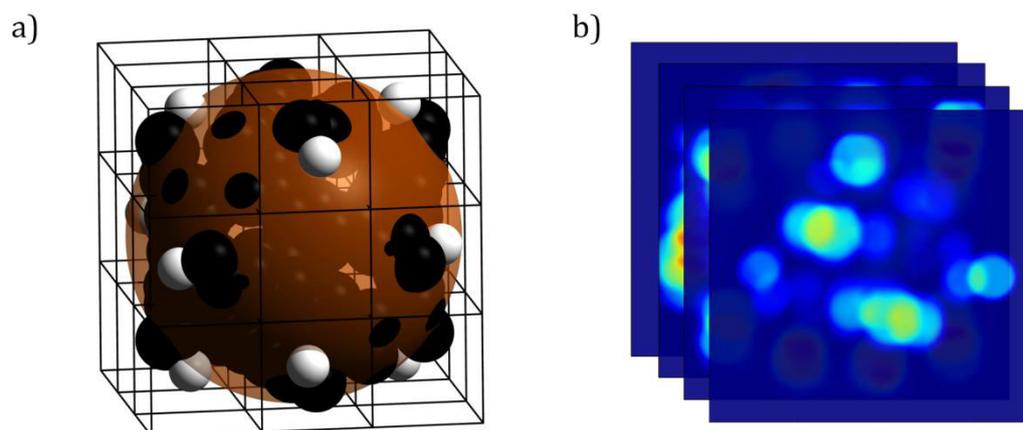


Abb. 44: Schematische Darstellung der Auswertung der Moleküldynamik-Trajektorien: Projektion eines Strukturausschnitts in ein dreidimensionales Gitter (a) Kontourdiagramme der über den Simulationsverlauf gemittelten Dichte im Porenraum (b).

Es wurden 2000 Strukturausschnitte pro Moleküldynamik-Simulation zur Erzeugung eines Dichteprofiles verwendet. Es wurde eine Maschenweite von 0,4 Å bei einer Seitenlänge von 40 Å vorgegeben (entspricht 10^6 Zellen pro Gitter).

3.3.5 Berechnungen zur Stabilität der PIZOFs

Abhängig vom sterischen Anspruch der an die Phenylringe des Linkers angebotenen Substituenten und dem jeweiligen Substitutionsmuster kann das Einnehmen energetisch günstiger Konformationen der Seitenketten im PIZOF-Gerüst erschwert sein. Durch eine Kombination von Kraftfeldrechnungen und

quantenchemischen Methoden wurden mögliche Auswirkungen sterischer Wechselwirkungen auf die Stabilität verschiedener PIZOFs untersucht.

Die für die Berechnungen benötigten Strukturmodelle von PIZOF-2 und -9 wurden aus der Strukturdatenbank entnommen. Die Kristallstruktur von PIZOF-20 wurde entsprechend dem in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Protokoll modelliert. Da der Linker von PIZOF-20 an vier Stellen mit Methoxygruppen ausgestattet ist (Abb. 42), wurde die Struktur in Raumgruppe *F*23 erzeugt.

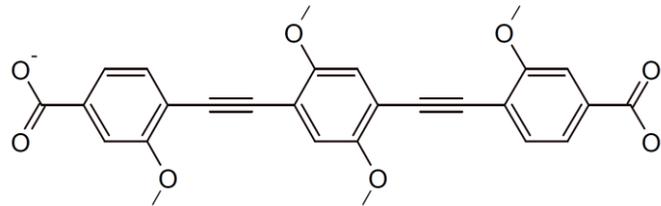


Abb. 45: Vierfach mit Methoxygruppen substituierter Linker von PIZOF-20.

Alle Geometrieoptimierungen und Molekulardynamik-Simulationen wurden in Materials Studio (*Forcite* Modul) unter periodischen Randbedingungen mit dem Universal-Kraftfeld durchgeführt (18,5 Å *cut-off* für Dispersionswechselwirkungen, Extrapolation der Potentiale nach *cut-off*-Abstand über kubische Splines). Die Gitterkonstanten wurden im Verlauf der Simulationen konstant gehalten. Um eine Verzerrung der Zirconium-basierten IBU durch das verwendete Kraftfeld zu verhindern, wurden die kristallographischen Positionen der zu der IBU gehörenden Zirconium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatome im Simulationsverlauf nicht verändert. Es wurden verschiedene Simulationsstrategien getestet und die gefundenen Strukturen im jeweiligen Energieminimum gegenübergestellt:

- Geometrieoptimierung der verschiedenen Strukturen unter Einhaltung der vorgegebenen Raumgruppensymmetrie
- Geometrieoptimierung der verschiedenen Strukturen ohne Vorgaben durch Raumgruppensymmetrien (Raumgruppe *P*1)
- *Quenched Dynamics*-Simulation im kanonischen Ensemble mit einer Schrittweite von 1 fs, einer Temperatur von 500 K (ANDERSEN-Thermostat) für eine Gesamtdauer von 0,5 ns ($5 \cdot 10^5$ MD-Schritte) und einer Geometrieoptimierung nach jeweils 10^4 MD-Schritten.

Bei der Auswertung der Simulationsergebnisse wurde das Hauptaugenmerk auf die Torsionswinkel zwischen den Carboxylatgruppen und dem jeweils angrenzenden äußeren Phenylring der Linker gelegt (Abb. 43).

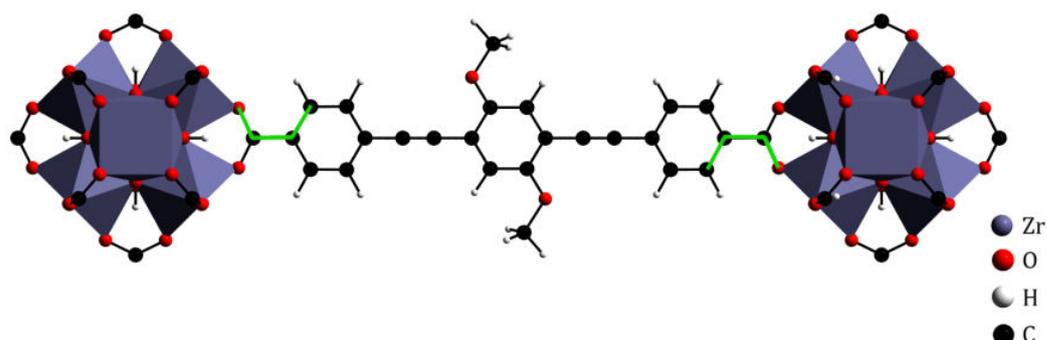


Abb. 46: Exemplarischer Strukturausschnitt (PIZOF-2) mit in grün hervorgehobenen Torsionswinkeln zwischen äußeren Phenylringen und angrenzenden Carboxylatgruppen.

In den erhaltenen Strukturdateien wurden mit einem selbstentwickelten Perlskript alle Carboxylat-Phenyl-Torsionswinkel identifiziert und gespeichert. Am Ende des Skriptdurchlaufs wurde der Mittelwert der gespeicherten Torsionswinkel berechnet und ausgegeben.

Um die erhaltenen Torsionswinkel mit einem Energiebetrag zuordnen zu können, wurde das in Abb. 43 gezeigte Modell vereinfacht und anschließend mit verschiedenen Torsionswinkeln quantenchemische Berechnungen auf DFT-Niveau durchgeführt. Diese Berechnungen orientieren sich an bereits publizierten Untersuchung an ähnlichen Systemen [100]. Zunächst wurden die Zirconium-basierten IBUs durch einen Lithium-basierten-Komplex ersetzt (Abb. 44). Diese Vereinfachung wurde bereits bei anderen Studien erfolgreich angewendet [101] [12].

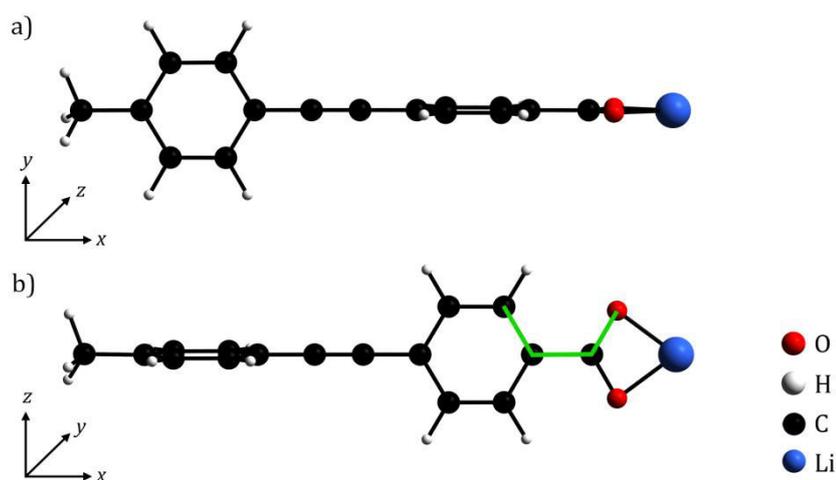


Abb. 47: Strukturmodell zur Berechnung der sich aus Verdrehung des ersten Phenylrings gegenüber der benachbarten Carboxylatgruppe ergebenden Energiedifferenz (in zwei unterschiedlichen Ansichten a und b). Der schrittweise geänderte Torsionswinkel wurde in grün hervorgehoben.

Diese Struktur wurde anschließend mittels des Softwarepakets Gaussian geometrieoptimiert. In der erhaltenen Minimumstruktur wurde in einem zweiten Rechenschritt der Torsionswinkel zwischen einem Carboxylat und äußersten Phenylring in 10°-Schritten von 0° auf 90° geändert. Zu jedem Torsionswinkel wurde mittels einer Einzelpunktrechnung die Energie bestimmt und die Differenz zur Energie der Minimumstruktur berechnet. Über die so erhaltenen Werte konnte die sich durch sterische Wechselwirkungen ergebende Destabilisierung der verschiedenen PIZOF-Strukturen energetisch näherungsweise beschrieben werden. Die Berechnungen wurden auf DFT-(Hybridfunktional B3LYP, Basissatz 6-31+G*) und HARTREE FOCK-Niveau (Basissatz 6-31+G*) durchgeführt. Die gleiche Simulationsstrategie wurde in Materials Studio unter Verwendung des Universal-Kraftfelds wiederholt (Einzelpunktrechnungen), um die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen den mittels Kraftfeldmethoden errechneten Daten gegenüberstellen zu können.

3.3.6 Berechnung von Atomladungen

Einige der Adsorptive, die für Adsorptionsuntersuchungen an in der Arbeit beschriebenen Metall-organischen Gerüsten verwendet wurden, haben ein Quadrupolmoment. Die sich daraus ergebenden elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Adsorbens machen eine Berechnung der Atomladungen für die Modelle der untersuchten Gerüste notwendig.

Die populärste und nach derzeitigem Stand genaueste Methode zur Berechnung von Atomladungen basiert auf quantenchemischen Simulationsmodellen. Als grundlegende Vereinfachung wurde die Simulation nicht mit einem periodischen Modell durchgeführt, sondern an einem isolierten Cluster, der aus zwei über einen Linker verknüpften Zr-IBUs besteht. Hierfür wurde aus dem vorliegenden periodischen Modell ein entsprechender Strukturausschnitt kopiert und exportiert. Bis auf den die beiden IBUs verbindenden Linker wurden die restlichen Linkermoleküle durch Benzoatnionen ersetzt (Abb. 47). Diese Vorgehensweise wurde bereits erfolgreich an anderen Zirconium-basierten Metall-organischen Gerüsten getestet [10] und für diese Arbeit auf die Software Gaussian übertragen. Der für die Ladungsberechnung benötigte Cluster wurde automatisch über ein Perl-Skript, welches eine in Materials Studio implementierte Programmierschnittstelle nutzt, aus dem vorgegebenen periodischen Strukturmodell erzeugt.

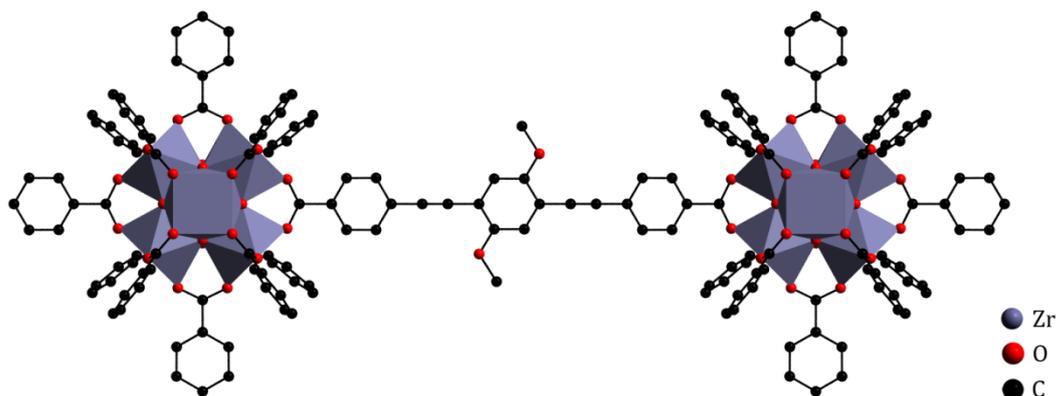


Abb. 48: Beispiel eines für die Berechnung von Atomladungen verwendeten Clusters (hier PIZOF-2, Illustration ohne Protonen).

Bevor das Skript gestartet werden kann, muss manuell ein Kohlenstoffatom in der Ausgangsstruktur über ein vorangestelltes „_“ in der Bezeichnung markiert werden, das mit dem ersten Atom der Seitenkette verknüpft ist. Der Durchlauf des Skripts (Abb. 42) beginnt mit dem Laden der vorgegeben PIZOF-Struktur und dem Erzeugen einer leeren Strukturdatei. Anschließend wird das zuvor manuell markierte Atom identifiziert und die von diesem Punkt über 15 Bindungen erreichbaren Atome in die neue Strukturdatei kopiert. Um die an den Cluster koordinierenden Benzoatanionen zu vervollständigen, werden im folgenden Anweisungsblock fehlende Kohlenstoff- und Wasserstoffatome ergänzt. Abschließend werden die Atome automatisch über Bindungen miteinander verknüpft. Die auf diesem Weg erzeugten Modellstrukturen konnten nun zur Ladungsberechnung in Gaussian geladen werden. Details zu den Berechnungen sowie die verwendeten Strukturen sind dieser Arbeit angefügt (Anhang A6).

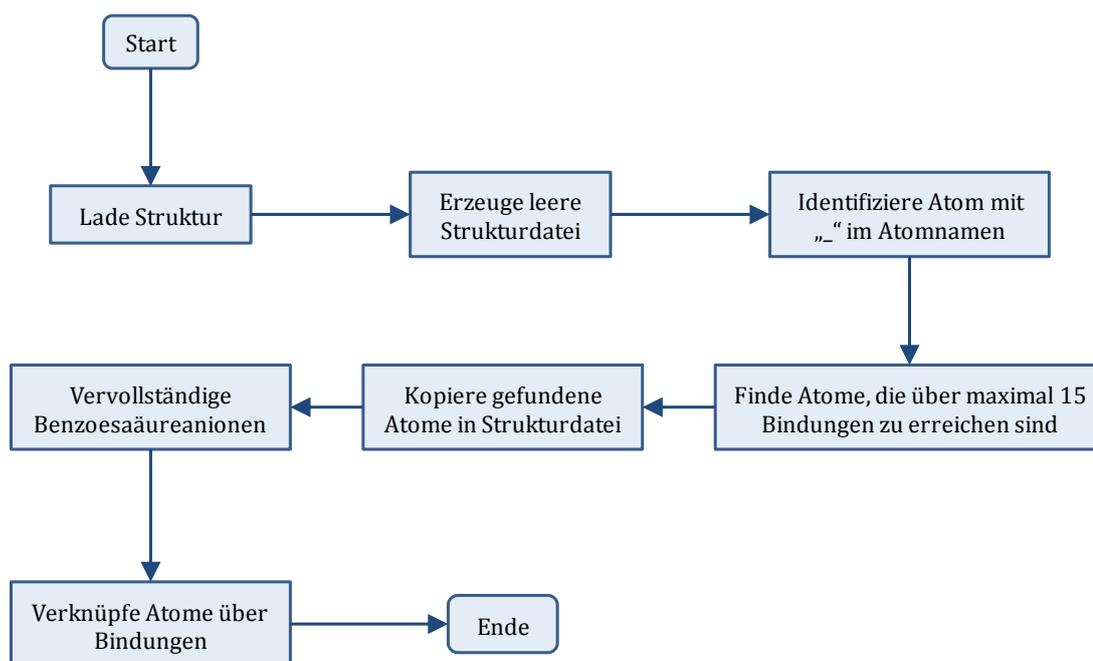


Abb. 49: Vereinfachter Programmablaufplan des Skripts zu Generierung von einfachen Clustern aus vorgegebenen periodischen PIZOF-Strukturen.

Im Rahmen der quantenchemischen Berechnungen wurden die Zirconiumatome durch den LANL2DZ-Basissatz [102] (Verwendung von *effective core potentials*) und die restlichen Gerüstatome durch den 6-31G*-Basissatz beschrieben. Die Berechnung der Atomladungen erfolgte mithilfe des MERZ-SINGH-KOLLMAN-Schemas, bei dem die Ladungen der Atome über einen *Fitting*-Prozess so angepasst werden, dass sie das molekulare elektrostatische Potential möglichst genau reproduzieren [103] [104].

Die so erhaltenen Atomladungen wurden durch ein Skript auf die periodische Struktur übertragen, über die in der Raumgruppe $Fd-3$ äquivalenten Lagen gemittelt und ausgeglichen.

3.4 Simulation von Adsorptionsisothermen

Die Simulation von Adsorptionsisothermen wurden mit Hilfe der Software MCCC'S Towhee im GIBBS-Ensemble durchgeführt. Die Selektivitäten bei der Adsorption von Gasgemischen wurde mit Materials Studio (*Sorption* Modul) bestimmt. Zunächst wurden die gewählten Adsorptivmodelle hinsichtlich ihrer Fähigkeit, thermodynamische Daten der reinen Phasen zu reproduzieren, untersucht. Die Erzeugung von Eingabedateien für MCCC'S Towhee sowie die Auswertung der Ergebnisse wurde durch speziell für diese Aufgaben entwickelte Python-Skripte realisiert. Im Folgenden werden die verfolgten Simulationsansätze und die verwendeten Programme näher beschrieben.

3.4.1 Validierung der Adsorptivmodelle

Zur Validierung der in den Simulationen verwendeten Adsorptivmodelle wurden die Dichten der jeweiligen reinen Phasen in einem ausgewählten Druck- und Temperaturbereich simuliert und mit Referenzdaten verglichen. Die überprüften Parametersätze beschreiben die Adsorptive über LENNARD JONES Potentiale in der 12-6-Form (Gl. 21). Wenn die untersuchten Adsorptive ein Multipol-Moment aufwiesen, wurde dies in den Modellen über Punktladungen angenähert. Die Simulationen wurden mit der Software MCCC'S Towhee im isotherm-isobarem (*NPT*) Ensemble unter periodischen Randbedingungen durchgeführt. Der *cut-off* für die LENNARD JONES Potentiale wurde auf 12,5 Å festgelegt, darüber hinaus wurden die Wechselwirkungen mit kubischen Splines angenähert. Elektrostatische Wechselwirkungen wurden durch das COULOMBSche Gesetz (Gl. 25) beschrieben und ihre Wirkung über die Grenzen der Simulationszelle hinaus durch die EWALD-Summation angenähert. Üblicherweise bestand eine Simulation aus $3 \cdot 10^6$ Monte Carlo-Schritten. Die Erzeugung der Eingabedateien und die sich an die Simulation anschließende Auswertung der Ergebnisse wurde über Python-Skripte durchgeführt (Abb. 50). Die Referenzdaten wurden über das Pythonmodul der Software CoolProp erhalten [105]. Über diese Datenbank kann auf die thermophysikalischen Daten der reinen Phasen von 114 Substanzen und verschiedener Substanzgemische zugegriffen werden. Zunächst werden über Variablendefinitionen die Simulationsparameter und Dateipfade zur Erzeugung der Eingabedateien festgelegt. Über einen Parameter wird ein Druckbereich und die Anzahl der in diesem Intervall durchzuführenden Simulationen festgelegt. Anschließend beginnt die schrittweise Generierung von den Eingabedateien für jedes vorgegebene Druck/Temperatur-Wertepaar. Um eine Startkonfiguration zu erhalten, die nahe den zu erwartenden Gleichgewichtswerten, wird über CoolProp die bei dem vorgegebenen Druck/Temperatur-Wertepaar zu erwartende Dichte berechnet. Die Seitenlänge der kubischen Simulationszelle wird automatisch skaliert, sodass bei der vorgegebenen Anzahl an Molekülen bzw. Atomen die errechnete Dichte erreicht wird. Die Kraftfelddatei wird entsprechend der gewählten Atomtypen erstellt. Alle Kraftfeldparameter sind in einer SQLite-Datenbank [106] abgelegt, auf die durch Python zugegriffen wird. Eine Strukturdatei muss nicht erstellt werden, da die vorgegebene Anzahl an Atomen bzw. Molekülen gleichmäßig in dem zur Verfügung stehenden Volumen verteilt werden. Die auf diesem Weg erstellten Dateien und Ordner wurden anschließend auf einen Computer oder Rechencluster übertragen und dort mit MCCC'S Towhee ausgeführt. Bei der Untersuchung molekularer Gase wie Stickstoff wurden im Gegensatz zu atomaren Gasen wie Argon auch Rotationen im Simulationsverlauf verwendet.

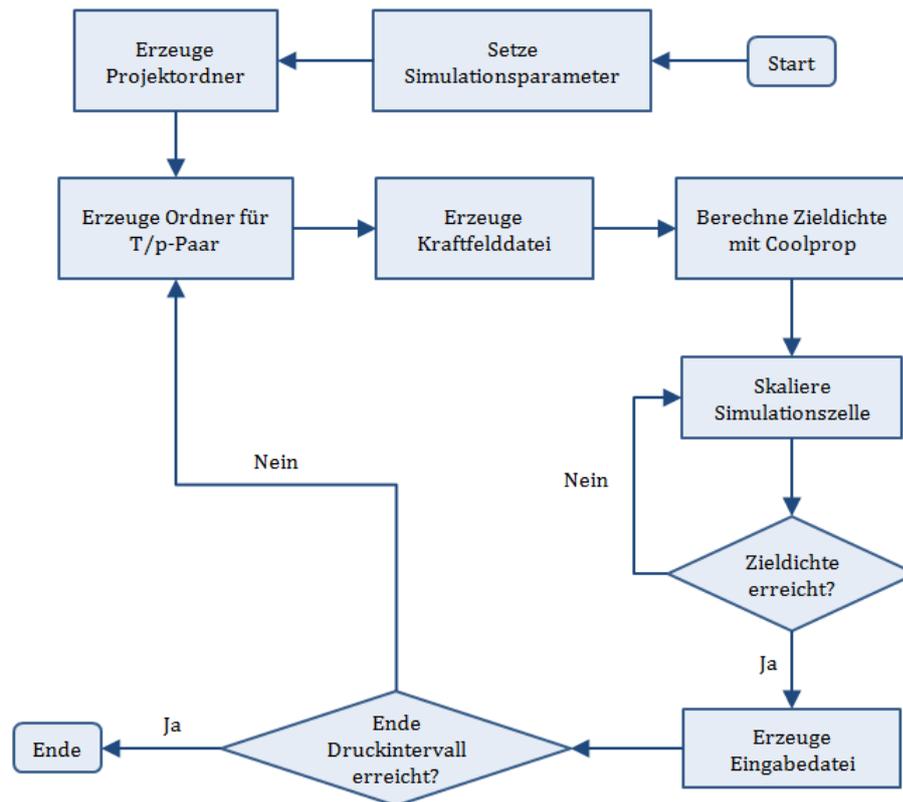


Abb. 50: Programmablaufplan des Skripts zur Erzeugung der Eingabedateien für Simulationen zur Validierung der verschiedenen Adsorptivmodelle.

Nach dem Abschluss der Simulationen wurden die erzeugten Ausgabedateien heruntergeladen und mit einem Python-Skript ausgewertet. Dieses öffnet nach dem Festlegen des Dateipfades zum Projektverzeichnis nacheinander in den Unterverzeichnissen abgelegte Ausgabedateien, liest diese aus und speichert die entsprechenden Daten. Es werden ausschließlich Ergebnisse berücksichtigt, die nach dem Erreichen einer als Punkt der Gleichgewichtseinstellung festgelegten Anzahl an Simulationsschritten berechnet wurden. Über das Volumen der Simulationszelle, sowie die Anzahl und Masse der Teilchen im System berechnet das Skript für jeden Zeitpunkt der Simulation eine Dichte. Aus diesen Werten wird ein Durchschnitt für jeden Druck innerhalb des vorgegebenen Intervalls berechnet und schließlich über die Datenbank der Software CoolProp mit entsprechend gewählten Referenzdaten verglichen.

3.4.2 Simulation von Adsorptionsisothermen mittels Monte Carlo Methoden

Die Simulation von Adsorptionsisothermen wurde mit der Software MCCC'S Towhee (Version 7.0.6 und 7.1.0) durchgeführt. Die Berechnungen wurden im GIBBS-Ensemble bei konstanter Teilchenzahl, konstanter Temperatur und konstantem Druck (*NPT*) durchgeführt. Es werden ausschließlich VAN DER WAALS- und elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt. Die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen werden über LENNARD JONES Potentiale in der 12-6-

Form (Gl. 21) beschrieben. Die Parameter der Gerüstatome wurden dem DREIDING Kraftfeld entnommen [55]. Da das DREIDING Kraftfeld nicht alle Übergangsmetalle beschreiben kann, wurden die entsprechenden Parameter dem Universal-Kraftfeld entnommen [50]. Dieses Vorgehen ist bei der Simulation von Adsorptionsisothermen für Metall-organische Gerüste etabliert [107] [108] [10]. Der Parametersatz kann dem Anhang entnommen werden (Anhang A1). Eine Simulationszelle enthält das Modell des Adsorbens, eine zweite Simulationszelle das Adsorptiv als reine Phase. Teilchen des Adsorptivs können zwischen den Zellen ausgetauscht werden. Während das Volumen der Simulationszelle, welche das Adsorbens enthält, während der Simulation konstant gehalten wird, wird das Volumen der Simulationszelle, welche das Adsorptiv als reine Phase enthält, im Simulationsverlauf verändert um einen konstanten Druck zu gewährleisten. Es wurden folgende Monte Carlo-Schrittarten (*trial moves*) in den Simulationen verwendet:

- Isotrope Volumenänderung (*isotropic volume move*)
- Transfer eines Teilchens aus einer Simulationszelle in eine andere (*configurational-bias 2 box molecule transfer move*)
- Entfernen eines Teilchens aus einer Simulationszelle und Einfügen des Teilchens an einer anderen Position in derselben Simulationszelle (*configurational-bias single box molecule reinsertion move*)
- Translation eines Moleküls (*center-of-mass molecule translation move*)
- Rotation eines Moleküls (*rotation about the center-of-mass move*)

Bei einatomigen Adsorptiven wie Argon wurden keine Rotationsschritte verwendet. Die Wahrscheinlichkeit, mit der die genannten Monte Carlo Bewegungen im Simulationsverlauf durchgeführt werden, kann durch eine Gewichtung beeinflusst werden. Das Verhältnis der einzelnen Gewichte untereinander beeinflusst die zum Erreichen eines Gleichgewichts nötige Zahl an Simulationsschritten und wurde im Rahmen der Arbeit, in Abhängigkeit des untersuchten Systems, in einem Bereich von 2,5 bis $10 \cdot 10^6$ Simulationsschritte variiert (Anhang A14).

Die Simulation einer Adsorptionsisotherme besteht aus einer Reihe von Simulationen bei verschiedenen Drücken und gleicher Temperatur. Die Eingabedateien für die Simulationen wurden mit einem in Python entwickelten Skript mit grafischer Benutzeroberfläche erzeugt (Abb. 51). Nach dem Starten des Skripts erscheint zunächst eine Benutzeroberfläche, über die der Anwender die Parameter für die durchzuführende Simulation festlegen kann. Um Einstellungen erneut verwenden zu können, steht eine Datenbankschnittstelle zur Verfügung, über die Parametersätze abgespeichert werden können. Werden die Einstellungen auf der Benutzeroberfläche bestätigt, beginnt das Skript mit der Erzeugung der nötigen Dateien. Zunächst wird ein Hauptordner für das Projekt erstellt, in dem anschließend für jeden Druck in dem zuvor definierten Intervall ein Unterordner angelegt wird. Die Strukturen der verschiedenen

Adsorbentien liegen in Form von XML-Dateien (*extensible markup language*) vor und werden von dem Skript eingelesen. Das Hinzufügen neuer Adsorbentien ist über ein Perl-Skript aus Materials Studio möglich, welches eine XML-Datei erzeugt, die in den Strukturordner des Skripts kopiert werden kann. Im folgenden Schritt werden die aus quantenchemischen Berechnungen erhaltenen Atomladungen ausgeglichen. Hierzu wird die Ladung des Gerüsts bestimmt und eine dem Betrag nach gleich große Ladung mit gegensätzlichen Vorzeichen gleichmäßig auf alle Gerüstatome verteilt. In der Regel war die auszugleichende Ladung kleiner als $10^{-3} e$ pro Elementarzelle. Der Mindestabstand von Atomen in MCCCSTowhee beträgt 1 Å. Werden in der Struktur kürzere Bindungen gefunden, wird eine Warnung ausgegeben und der entsprechende Abstand auf 1.001 Å skaliert. Anschließend werden den Atomen der Adsorptiv- und Adsorbensstruktur Atomtypen aus dem gewählten Kraftfeld zugewiesen. Für das Erzeugen der Kraftfelddatei werden im nächsten Schritt die in einer SQLite-Datenbank abgelegten Kraftfeldparameter für alle in dem zu simulierenden System vorkommenden Atomtypen ausgelesen. Anschließend wird die Dichte des ausgewählten Adsorptivs als reine Phase im vorgegebenen Zustand (Druck und Temperatur) aus der CoolProp-Datenbank ausgelesen. Auf der Benutzeroberfläche wurde durch den Anwender zuvor vorgegeben, wie viele Teilchen des Adsorptivs sich in der als Reservoir verwendeten Simulationszelle befinden. Die Größe der Elementarzelle wird nun so skaliert, dass bei der vorgegebenen Teilchenzahl die Referenzdichte aus der Datenbank erreicht wird. Durch das Anpassen des Volumens der Elementarzelle wird bereits zu Beginn der Simulation ein Druck nahe der Vorgabe erreicht, sodass keine zusätzlichen Simulationsschritte zur Druckeinstellung nötig sind. Abschließend wird die Eingabedatei zur Simulation der Adsorption bei einem Druck aus dem vorgegebenen Druckintervall erzeugt. Ist das Ende des Druckintervalls erreicht, werden im Projektverzeichnis Dateien zum parallelen Starten der Rechnungen erzeugt, bevor das Skript mit dem Ausgeben einer Zusammenfassung der durchgeführten Berechnungen beendet wird.

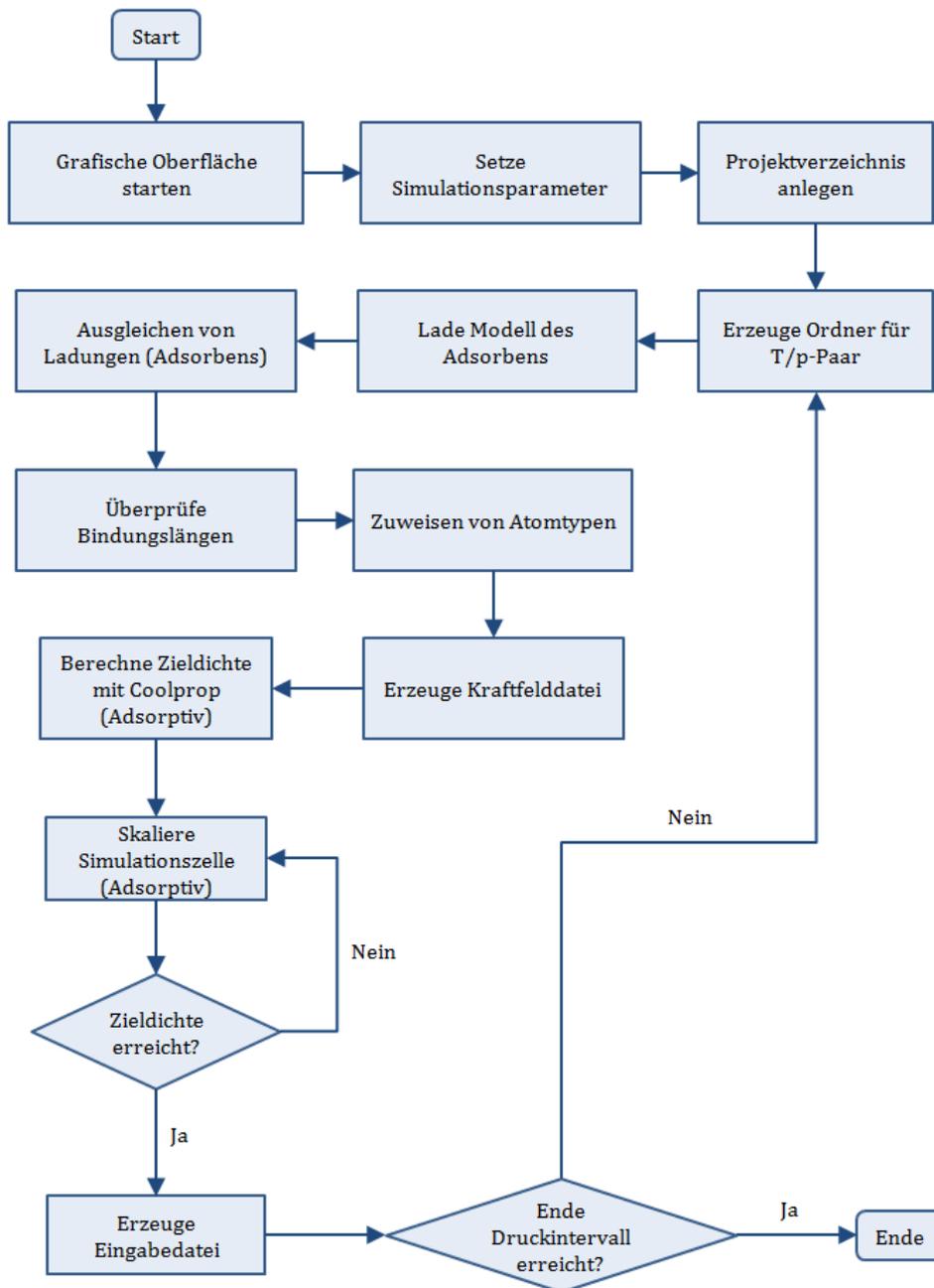


Abb. 51: Vereinfachter Programmablaufplan des Python-Skripts zur Erzeugung von Eingabedateien für die Simulation von Adsorptionsisothermen.

Abhängig von dem gewählten Druckbereich wurden Simulationen für bis zu 48 verschiedene Drücke pro Isotherme durchgeführt. Die gewählte Schrittzahl war von dem gewählten Adsorptiv abhängig. Jede Berechnung eines Punktes der Isotherme wird auf einer separaten CPU durchgeführt, sodass die zur Berechnung der kompletten Isotherme nötige Rechenzeit minimiert wird. Die Simulationen wurden in der Regel auf dem Clustersystem der Leibniz Universität IT Services durchgeführt.

3.4.3 Automatisierte Auswertung

Eine manuelle Auswertung der aus den Simulationen für eine Adsorptionsisotherme erhaltenen Ausgabedateien ist sehr zeitaufwändig. Durch die Entwicklung eines entsprechenden Skripts in der Programmiersprache Python konnte der zeitliche Aufwand deutlich verringert werden (Abb. 50). Eine grafische Benutzeroberfläche vereinfacht die Bedienung der Software, sodass der Zeitbedarf weiter reduziert wird. In einer Abfolge von Dialogfenstern kann der Anwender zunächst Einstellungen für die Auswertung festlegen (u.a. Projektverzeichnis, Druckintervalle, Art der zu erstellenden Diagramme) und experimentelle Daten aus Textdateien laden, die zuvor durch Analysesoftware wie ASiQWin von Quantachrome Instruments erzeugt wurden. Nach dem Starten der Auswertung öffnet das Skript schrittweise alle Unterordner im Projektverzeichnis, die Ergebnisse im Bereich des zuvor definierten Druckintervalls enthalten. In jedem Verzeichnis befindet sich eine Datei mit der Bezeichnung „out“, in der das Ergebnis der jeweiligen Berechnung zusammengefasst ist. Das Skript öffnet die „out“-Datei in jedem Verzeichnis und liest die Simulationsdaten aus. Anschließend werden die gewonnenen Daten formatiert, zwischengespeichert und ein Diagramm erstellt, das die Entwicklung der Beladung in der Simulationszelle des Adsorbens über den Simulationsverlauf zeigt. Für die Umrechnung der Beladung der Simulationszellen in adsorbiertes Gasvolumen pro Gramm Adsorbens bei Standardbedingungen ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ @ STP) wurde die Näherung des idealen Gases verwendet (Anhang A15). Wurde das Ende des festgelegten Druckintervalls erreicht, werden die zwischengespeicherten Ergebnisse zusammengefasst und in Form eines Diagramms, das experimentelle Daten und berechnete Isotherme gegenüberstellt, sowie einer CSV-Datei (*comma separated values*) ausgegeben.

Abhängig von dem untersuchten System wurden im Anschluss weitere im Rahmen der Arbeit entwickelte Python-Skripte zur Analyse der Simulationsergebnisse verwendet (Anhang A16).

Der Anteil der Adsorbatteilchen, die sich bei einem gegebenen Druck im Bereich der Monolage befinden, wurde nach einem von SNURR et al. [109] beschriebenen Ansatz identifiziert. Dieses Skript verwendet die im Simulationsverlauf ausgegebenen Strukturen mit verschiedenen Beladungen (im *protein data bank* Dateiformat). Für jedes Adsorbatteilchen wird der geringste Abstand zu einem Atom des Adsorbens bestimmt. Ist dieser Abstand kleiner als die Summe der VAN DER WAALS-Radien des entsprechenden Gerüstatoms und des jeweiligen Adsorbatteilchens sowie einer voreingestellten Toleranz, wird das Adsorbatteilchen der Monolage zugerechnet. Die Ausgabe erfolgt als Diagramm in dem die Anzahl der Teilchen in der Monolage und die Gesamtbeladung gegen den Druck aufgetragen werden.

Die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat werden üblicherweise über die isostere Adsorptionswärme q_{st} ausgedrückt, welche die Änderung der inneren Energie (δU) bei der Adsorption einer infinitesimalen Menge an Gasteilchen (δN) bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstantem Volumen beschreibt. Für die Berechnung der isosteren Adsorptionswärme wurde ein Python-Skript verwendet, welches die Ausgabedateien von MCCCS Towhee öffnet und die Wechselwirkungsenergien zwischen Adsorbat und Adsorbens über den Verlauf der jeweiligen Simulation ausliest. Unter der Annahme idealen Verhaltens der Gasphase ergibt sich die isostere Adsorptionwärme näherungsweise [110] aus dem Erwartungswert der Wechselwirkungsenergie pro Teilchen (Gl. 53).

$$q_{st} = k_B T - \langle U/N \rangle \quad (53)$$

Die über diesen Ausdruck berechneten Energien werden durch das Skript in Textform abgespeichert und als Diagramm ausgegeben.

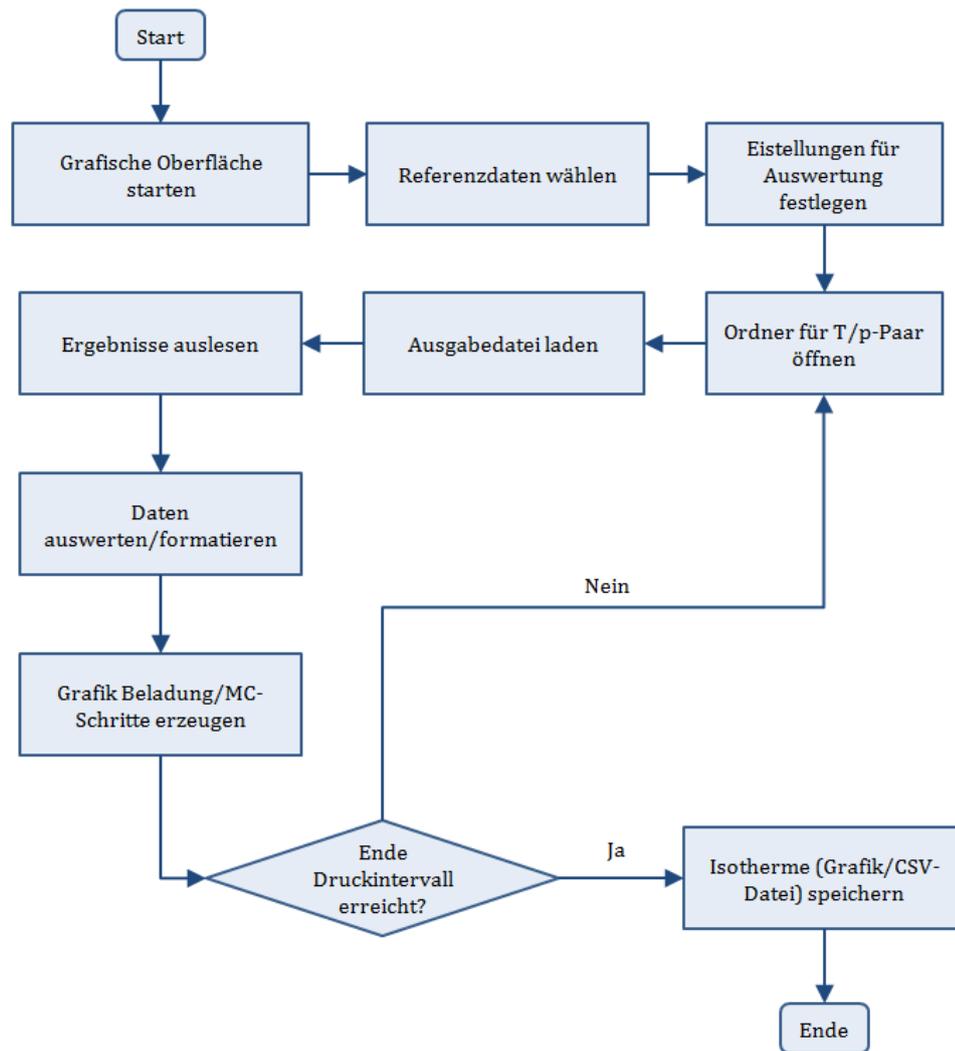


Abb. 52: Vereinfachter Programmablaufplan des Python-Skripts zur Auswertung von Simulationsergebnissen (Berechnung von Adsorptionsisothermen)

Um einen Überblick über die energetische Umgebung im Gerüst zu erhalten und die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens abschätzen zu können, wurden Kontourdiagramme des LENNARD JONES-Potentials berechnet. Diese Berechnung wurde über ein Pythonskript realisiert, in dem die verwendeten Kraftfelder in der gleichen Form wie in MCCC'S Towhee implementiert sind. Durch die Überlagerung der den Gerüstatomen zugeordneten LENNARD JONES-Potentiale wird für jeden Punkt in der Elementarzelle ein Potential erhalten. Zur Illustration wurde dieses Potential in Form eines Kontourdiagramms in der a,b -Ebene bei verschiedenen Werten für c für die verschiedenen untersuchten Materialien ausgegeben.

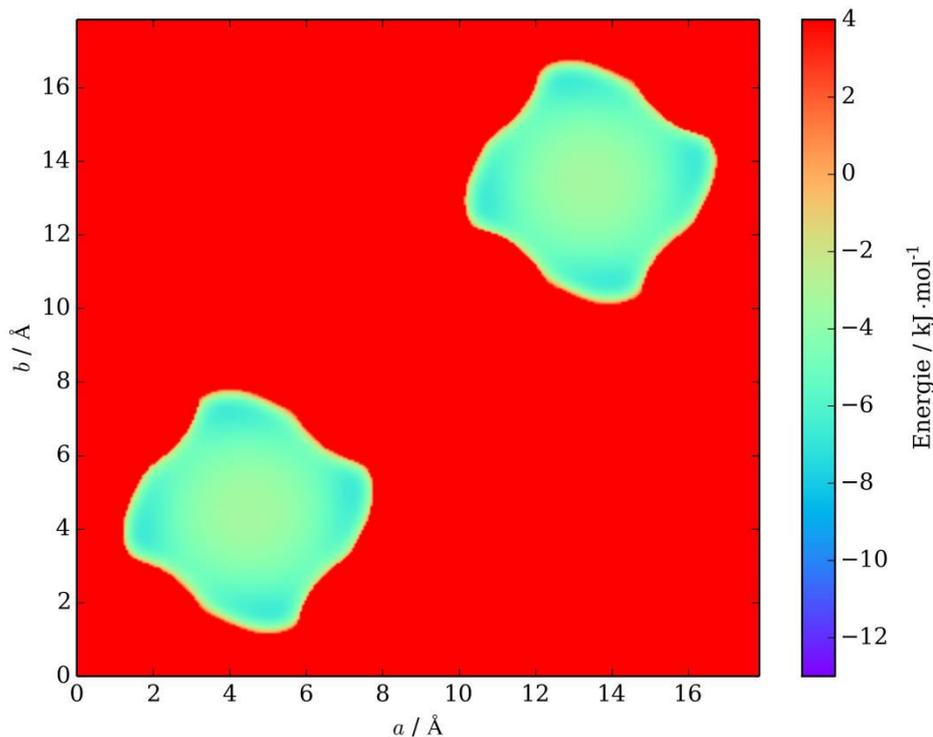


Abb. 53: Beispiel eines Kontourdiagramms als Illustration des LENNARD JONES-Potentials in der Elementarzelle des Zr-fum MOF in der a,b-Ebene bei $z = 0,25$.

3.4.4 Berechnung von Selektivitäten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch untersucht, ob Komponenten eines Gasgemisches bevorzugt durch eine modellierte Verbindung adsorbiert werden. Zum Einsatz kamen Monte Carlo-Simulationen im großkanonischen Ensemble (μVT) in Materials Studio (*Sorption* Modul). Die ein Modell des Adsorbens enthaltende Simulationszelle tauscht bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen Gasteilchen mit zwei Reservoirs aus, die implizit über vorgegebene Fugazitäten simuliert werden. Die bei diesen Berechnungen berücksichtigten Monte Carlo-Schritte waren Translation, Rotation, Einfügen eines Gasteilchens aus dem Reservoir und Entfernen eines Gasteilchens aus der Simulationszelle. Abhängig von den gewählten Modellen ergibt sich häufig die bevorzugte Adsorption einer Komponente aus dem Gasgemisch. Die Selektivität $S_{i,j}$ eines Adsorbens bezüglich einer Komponente i in Relation zu einer Komponente j ergibt sich aus der Zusammensetzung der Adsorbatphase x und der Zusammensetzung der Gasphase y (Gl. 54).

$$S_{i,j} = \frac{x_i/y_i}{x_j/y_j} \quad (54)$$

3.4.5 Weitere Untersuchungen zum Porensystem

Es stehen heute vielfältige Methoden zur Untersuchung des Porensystems von porösen Materialien zur Verfügung. Neben der Methode nach BRUNNAUER, EMMETT und TELLER [95] zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen sind vor allem Methoden aus dem Bereich der Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung von Porenweitenverteilungen und freien Volumina aus Physisorptionsdaten verbreitet. Die für die Berechnung von diskreten Porenweitenverteilungen über die nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) zur Verfügung stehenden Kernel wurden im Wesentlichen für zeolithische und kohlenstoffbasierte Systeme parametrisiert [111]. Es steht bisher kein für Metall-organische Gerüste parametrisierter Kernel zur Verfügung, sodass der Kernel „Ar at 87 K_zeolites/silica (cylindr. pore, NLDFT ads. branch model)“ verwendet wurde. Dieser Ansatz führt häufig zu Porenweitenverteilungen, die weitgehend im Einklang mit den jeweiligen Strukturmodellen stehen. Die Auswertung von Physisorptionsdaten Metall-organischer Gerüste ist Gegenstand der Forschung [112] [113]. Eine wenig aufwändige Methode, die einen Überblick über das untersuchte Porensystem erlaubt, basiert auf dem Adsorptionspotential ΔG_{Ads} (Gl. 55) [114] [115].

$$\Delta G_{Ads} = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (55)$$

Das halb-logarithmische Auftragen einer Adsorptionsisotherme bzgl. des Relativdrucks ergibt ein Diagramm, dessen stufenförmiger Verlauf Informationen über den Adsorptionsmechanismus enthält. Das Adsorptionspotential ist von Porenform und Porengröße abhängig, sodass jede Stufe dem Auffüllen eines bestimmten Porentyps zugeschrieben werden kann [116]. Das Auftragen der Ableitung $dV \cdot d \log(p/p_0)^{-1}$ gegen den Relativdruck vereinfacht das Identifizieren von einzelnen Stufen. Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene experimentell bestimmte Adsorptionsisothermen nach dieser Methode ausgewertet. Hierfür wurde ein in Python geschriebenes Skript verwendet, welche die Messdaten einliest und die beschriebenen mathematischen Operationen durchführt. Die modifizierten Isothermen werden schließlich in Diagrammform ausgegeben und können manuell ausgewertet werden.

3.5 Synthese Zirconium-organischer Gerüste

Die in dieser Arbeit über Modellierungsverfahren untersuchten Materialien wurden durch GESA ZAHN (Zr-fum MOF) und JANN LIPPKE (PIZOFs, Zr-PPPP MOF) synthetisiert. Das üblicherweise verwendete Syntheseprotokoll [17] [19] [117]

[118] wird im Folgenden kurz beschrieben: Nach dem Lösen eines Zirconiumsalzes, des Linkers und einer als Modulator dienenden Monocarbonsäure in Dimethylformamid (DMF) wurde die Reaktionsmischung üblicherweise 24-72 Stunden in einem verschlossenen Gefäß bei 120 °C behandelt. Das durch Zentrifugation erhaltene Produkt wurde mit Ethanol oder DMF gewaschen, im Vakuum getrocknet und anschließend durch eine 24 Stunden andauernde Soxhletextraktion mit Ethanol weiter aufgereinigt. Das Material wurde abschließend im Vakuum getrocknet.

3.6 Charakterisierung Zirconium-organischer Gerüste

Analysen der Proben mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurden an einem Diffraktometer (StadiP) des Herstellers Stoe in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Es wurde monochrome (Germanium-[111]-Monochromator) $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung verwendet. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit dem Programm WinXPow (Stoe) ausgewertet [117] [118].

Einkristalle von PIZOF-1, PIZOF-2 und PIZOF-8 wurden an einem Einkristall-Diffraktometer (Bruker KAPPA APEX II CCD, Graphitkristall-Monochromator) vermessen. Strukturlösungen wurden über das SHELXTL Softwarepaket durch die Anwendung direkter Methoden erhalten [19].

Es wurden Physisorptionsmessungen mit den Adsorptiven Argon, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid mit einem Autosorb Analysengerät von Quantachrome durch JANN LIPPKE und GEORG PLATZ durchgeführt. Methan-Sorptionsisothermen wurden an der Universität Hamburg durch SANDRA KÖNIG und UTA SAZAMA aufgenommen. Diese Messungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. MICHAEL FRÖBA durchgeführt. Die über Soxhlet-Extraktion aufgereinigten Proben wurden vor der Messung im Vakuum bei 80 °C behandelt (Zr-fum MOF bei 120 °C) um flüchtige Komponenten aus dem Material zu entfernen. Die Auswertung erfolgte mit der Software ASiQwin von Quantachrome. Zur Bestimmung der Porenvolumina wurde der letzte Punkt der aufgenommenen Isothermen verwendet, der nicht durch Kondensation des Adsorptivs in Bereiche interpartikulärer Zwischenräume beeinflusst wurde. Die Oberflächen wurden nach der Methode von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET) [95] bestimmt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit zusammengetragenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

4.1 Validierung der verwendeten Kraftfelder

Vor Beginn der Arbeiten wurden die zur Verfügung stehenden Kraftfelder hinsichtlich ihrer Eignung für die Modellierung von Strukturen und der Simulation von Materialeigenschaften geprüft. Für die Simulation von Strukturvorschlägen stand nur das Universal-Kraftfeld zur Verfügung. Hier wurde geprüft, inwieweit bekannte Strukturen mit dem gegebenen Parametersatz reproduziert werden können. Für die Simulation von Adsorptionsisothermen mussten zunächst Kraftfelder gefunden werden, die in der Lage sind, die Eigenschaften der reinen Adsorptivphasen zu beschreiben. Hierfür wurden Monte Carlo-Simulationen im isotherm-isobaren (*NPT*) Ensemble durchgeführt.

4.1.1 Validierung des Universal-Kraftfelds (UFF, *universal force field*)

Für die Modellierung von Zirconium-organischen Gerüsten mit molekularmechanischen Methoden standen ausschließlich im Universal-Kraftfeld alle nötigen Atomtypen zur Verfügung. Um die Eignung für Simulationen von Modellen Zirconium-basierter MOFs zu überprüfen, wurden die Strukturen des UiO-66 [16], UiO-68-NH₂ [119] und PIZOF-2 [19] in Materials Studio geladen und in Raumgruppe *P1* geometrioptimiert. Hierbei wurden auch die Gitterkonstanten zur Optimierung freigegeben. Die verwendeten Strukturmodelle stammten aus RIETVELD-Verfeinerungen von Röntgenpulverdaten (UiO-66) und Strukturösungen aus Einkristalldaten (UiO-68-NH₂, PIZOF-2).

Werden zunächst einzelne IBUs aus den experimentell erhaltenen Startstrukturen und der geometrioptimierten Modelle grafisch gegenübergestellt (Abb. 54), ist ersichtlich, dass die Verwendung des Universal-Kraftfelds zu einer Schrumpfung dieses Strukturbausteins führt.

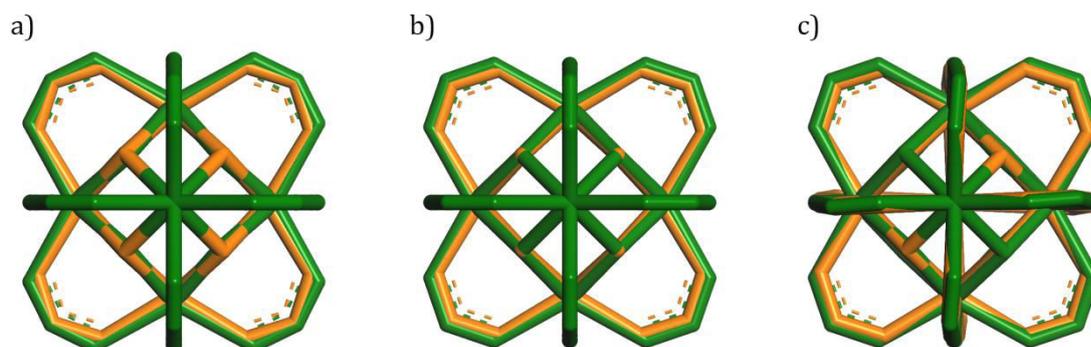


Abb. 54: Grafische Gegenüberstellung der aus experimentellen Daten erhaltenen Startstrukturen (grün) und der mit dem Universal-Kraftfeld optimierten IBUs (orange) von UiO-66 (a), UiO-68-NH₂ (b) und PIZOF-2 (c).

Um den Grad der Verzerrung zu beschreiben, wurden ausgewählte Bindungslängen, Atomabstände und Bindungswinkel vor und nach der Geometrieoptimierung vermessen (Abb. 52). Von besonderer Bedeutung sind die Bindungslängen zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe ($C_{\text{Carb}}-O_{\text{Carb}}$), Zirconiumatom und μ^3 -Sauerstoffatom ($Zr-O_{\mu^3}$), Zirconium- und Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe ($Zr-O_{\text{Carb}}$) sowie der Abstand zwischen zwei Zirconiumatomen ($Zr-Zr$). Die betrachteten Bindungswinkel erstrecken sich zwischen zwei benachbarten Carboxylatgruppen ($O_{\text{Carb}}-Zr-O_{\text{Carb}}$), beschreiben die Carboxylatgruppe ($O_{\text{Carb}}-C_{\text{Carb}}-O_{\text{Carb}}$) und befinden sich im Bereich der überkappten Flächen des Zirconium-Oktaeders ($Zr-O_{\mu^3}-Zr$).

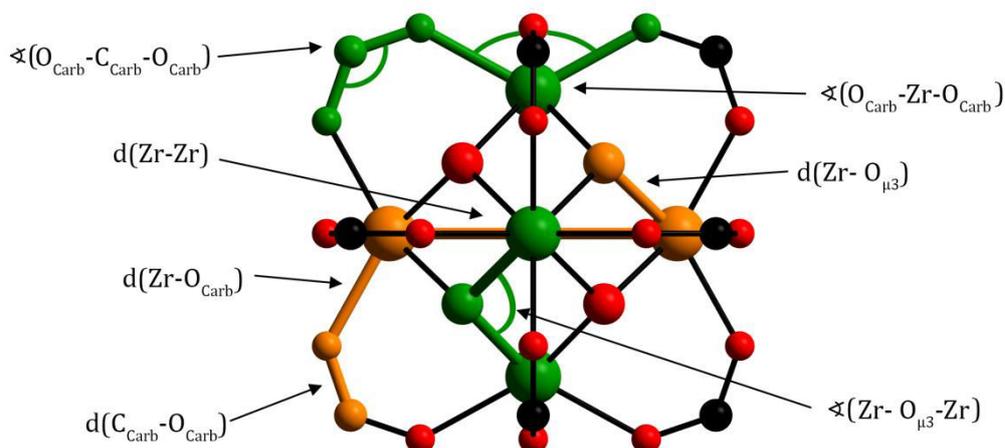


Abb. 55: Illustration der an den verschiedenen IBUs vermessenen Bindungsabstände (orange) und Bindungswinkel (grün).

Bereits beim Vergleich der Bindungslängen und Atomabstände der aus experimentellen Daten erhaltenen Strukturlosungen sind geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen MOFs zu erkennen. Während die Bindungslängen und Atomabstände des UiO-68-NH₂ und des PIZOF-2 fast identisch sind, ergeben sich für den UiO-66 geringfügige Abweichungen (Abb. 56).

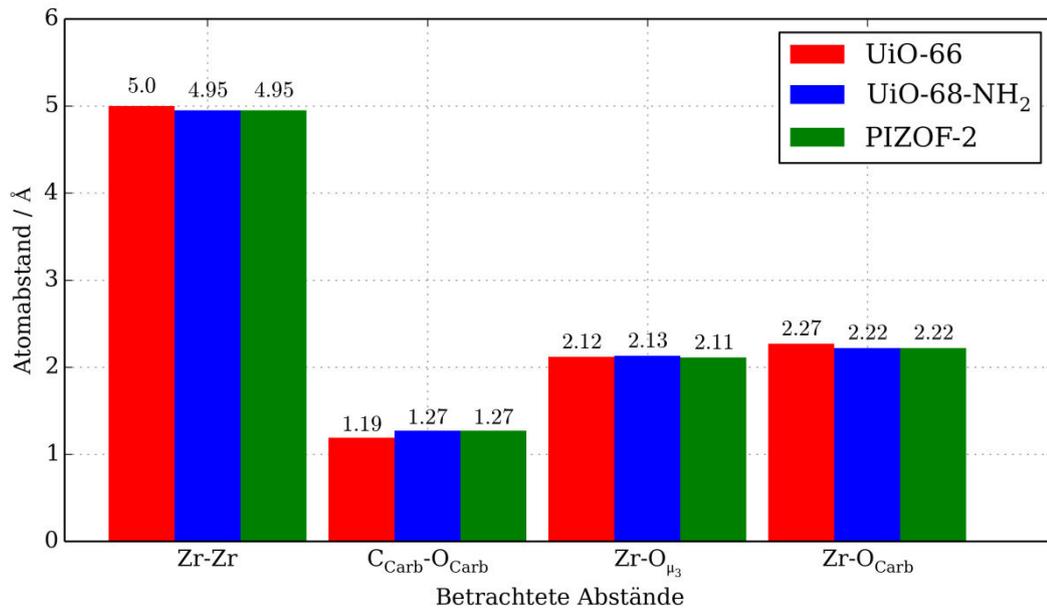


Abb. 56: Vergleich der Bindungslängen und Atomabstände der aus experimentellen Daten erhaltenen Strukturlösungen des UiO-66 (rot), UiO-68-NH₂ (blau) und des PIZOF-2 (grün).

Bei den geometrieoptimierten Strukturmodellen sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen hinsichtlich der beobachteten Abstände nahezu aufgehoben (Abb. 57).

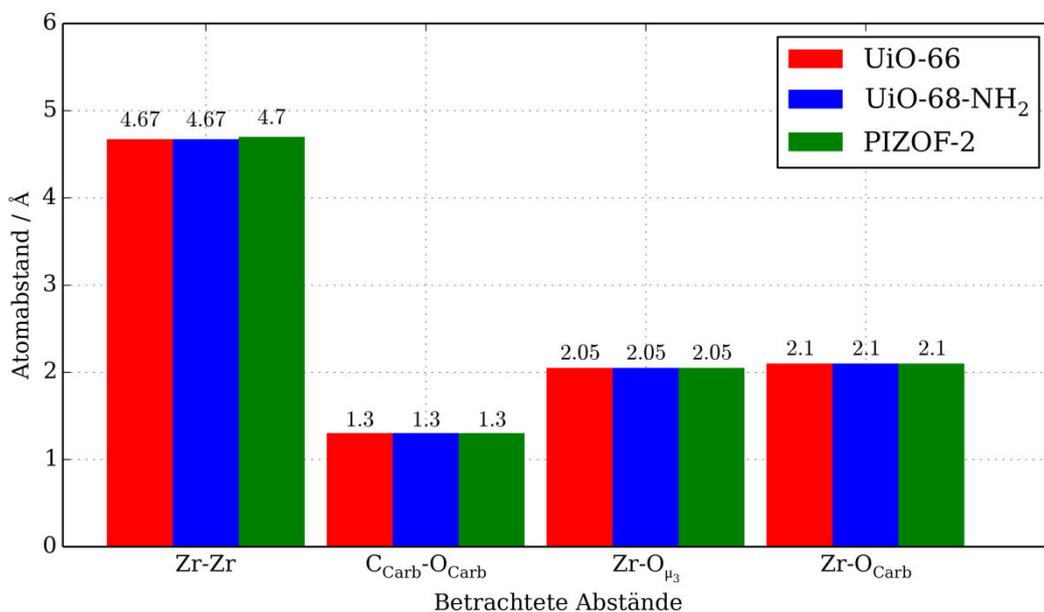


Abb. 57: Vergleich der Bindungslängen und Atomabstände nach der Geometrieoptimierung der Strukturen von UiO-66 (rot), UiO-68-NH₂ und des PIZOF-2 (grün).

Während sich der gemessene Zirconiumatomabstand (Zr-Zr) von der Strukturlösung zum geometrieoptimierten Modell hin durchschnittlich um

5,9 % reduziert, nimmt die Länge der kovalenten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung der Carboxylatgruppe um 4,7 % zu. In einem ähnlichen Umfang reduziert sich die Länge der Zirconium-Sauerstoffbindung ($\text{Zr-O}_{\mu 3}$) um 3,4 %, während die Länge der Bindung zwischen einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe und einem Zirconiumatom um 6,7 % zunimmt. Die Gleichgewichtsbindungsabstände werden im Universal-Kraftfeld über die kovalenten Radien der an der Bindung beteiligten Elemente (r_i , r_j), eines Terms, der die Bindungsordnung berücksichtigt (r_{BO}) und eines Terms, der sich auf die Elektronegativitätsunterschiede bezieht (r_{EN}), berechnet (56).

$$r_{ij} = r_i + r_j + r_{BO} - r_{EN} \quad (56)$$

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich für kovalente Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen in Carboxylatgruppen, die nicht durch Beiträge anderer Terme beeinflusst werden, eine Bindungslänge von 1,34 Å. Für Bindungen zwischen Zirconium- und Sauerstoffatomen ergibt sich nach dem gleichen Prinzip eine Bindungslänge von 2,03 Å. Diese Werte werden bei den betrachteten Bindungen in guter Näherung erreicht. Die beobachteten Abweichungen können durch den Einfluss anderer Kraftfeldterme erklärt werden.

Einen großen Einfluss auf die Struktur der zur Validierung verwendeten Verbindungen haben die Winkelterme der Kraftfelds. Zunächst wird bei einer Gegenüberstellung der aus Strukturlösungen erhaltenen Modelle (Abb. 58) erneut deutlich, dass die Struktur des UiO-66 sich hinsichtlich der beobachteten Bindungswinkel von den Strukturen des UiO-68-NH₂ und des PIZOF-2 unterscheidet.

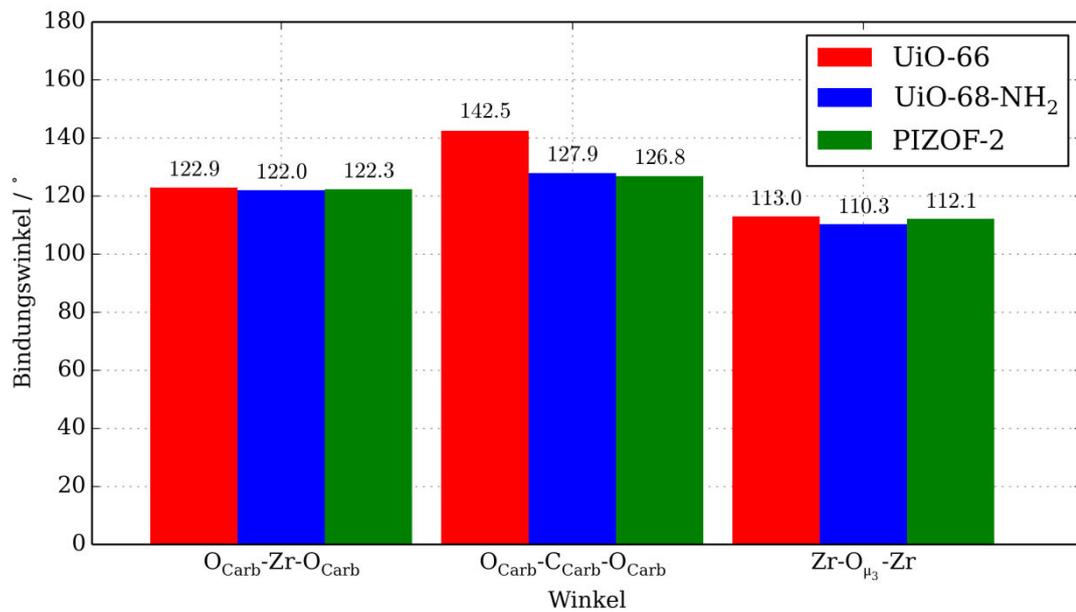


Abb. 58: Gegenüberstellung der verschiedenen Bindungswinkel des UiO-66 (rot), UiO-68-NH₂ (blau) und PIZOF-2 (grün).

Nach den Geometrieoptimierungen zeigen sich bei den Bindungswinkeln deutlichere Abweichungen von den experimentell erhaltenen Daten als bei den Bindungslängen und Atomabständen (Abb. 59).

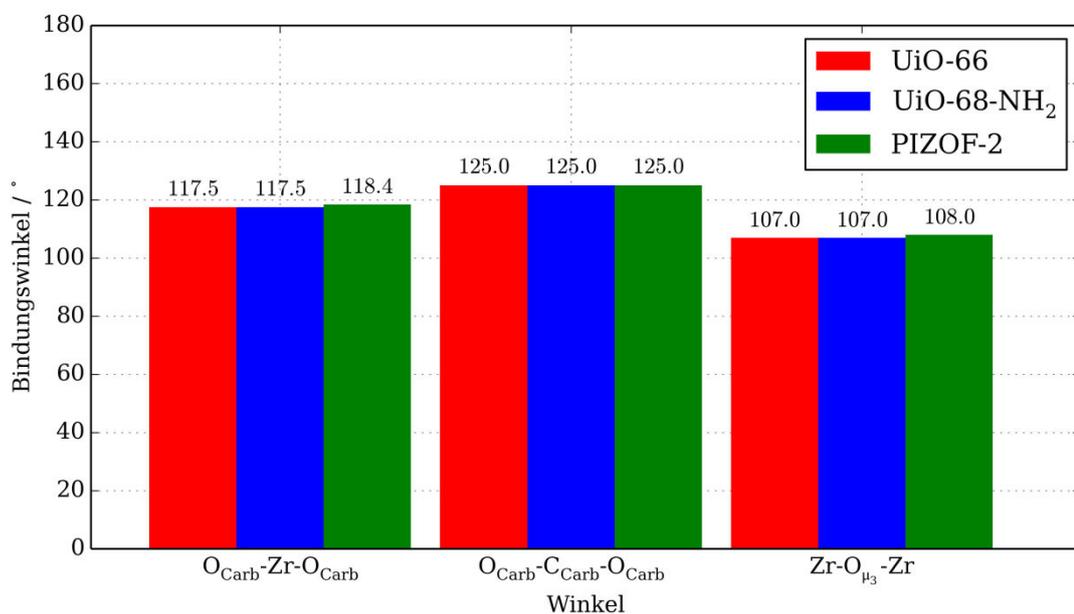


Abb. 59: Vergleich verschiedener Bindungswinkel, die sich nach einer Geometrieoptimierung der Strukturen von UiO-66 (rot), UiO-68-NH₂ (blau) und PIZOF-2 (grün) ergeben.

Im Durchschnitt reduzieren sich die Bindungswinkel der Carboxylatgruppen (O_{Carb}-C_{Carb}-O_{Carb}) im Verlauf der Geometrieoptimierungen um 5,9 %, die Winkel zwischen zwei benachbarten Carboxylatgruppen verringern sich um 3,9

% und die Bindungswinkel, die zwischen zwei Zirconiumatomen und einem μ^3 -Oxoanion aufgespannt werden ($\text{Zr-O}_{\mu^3}\text{-Zr}$), nehmen um 4,2 % ab. Eine manuelle Berechnung der Gleichgewichtswinkel ergibt Werte von 120° ($\text{O}_{\text{Carb}}\text{-C}_{\text{Carb}}\text{-O}_{\text{Carb}}$), 180° ($\text{O}_{\text{Carb}}\text{-Zr-O}_{\text{Carb}}$) und $109,47^\circ$ ($\text{Zr-O}_{\mu^3}\text{-Zr}$). Diese Winkel weichen erheblich von den Simulationsdaten ab. Dieser Unterschied wird vor allem durch direkte und indirekte Kopplungen mit anderen Kraftfeldtermen erzeugt. Die über die verschiedenen Verknüpfungen erzeugten Koordinationsgeometrien werden durch das Verknüpfungsmuster und damit über die Bindungsterme bereits in hohem Maß vorgegeben, so dass die Beiträge der Winkelterme zu verhältnismäßig geringen Abweichungen bezüglich der messbaren Bindungswinkel führen. Die bereits bei den Strukturlösungen zu beobachtenden Unterschiede zwischen Bindungslängen, Atomabständen und Bindungswinkeln zwischen dem UiO-66 und dem UiO-68-NH₂ bzw. PIZOF-2 lassen sich wahrscheinlich auf die verwendeten Methoden zurückführen. Während die Strukturen des UiO-68-NH₂ und des PIZOF-2 durch direkte Methoden aus Einkristalldaten erhalten wurden, musste beim UiO-66 auf die RIETVELD-Verfeinerung zurückgegriffen werden. Dieser Ansatz ist bei großen Streukontrasten zwischen den im Gerüst vorkommenden Elementen (z.B. Kohlenstoff und Zirconium) problematisch, wenn keine ausreichende Auflösung über einen großen Winkelbereich erreicht werden kann.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten der aus Simulation und Strukturlösung erhaltenen Modelle zeigt, dass sich die beobachteten Änderungen im Bereich der IBU auch auf die Dimensionen der Elementarzellen auswirken (Abb. 57). Beim UiO-66 verringert sich die Gitterkonstante a gegenüber den experimentellen Daten um 1,9 %, bei UiO-68-NH₂ reduziert sich der entsprechende Wert um 1,1 % und bei PIZOF-2 ist eine Abnahme um 0,6 % zu beobachten.

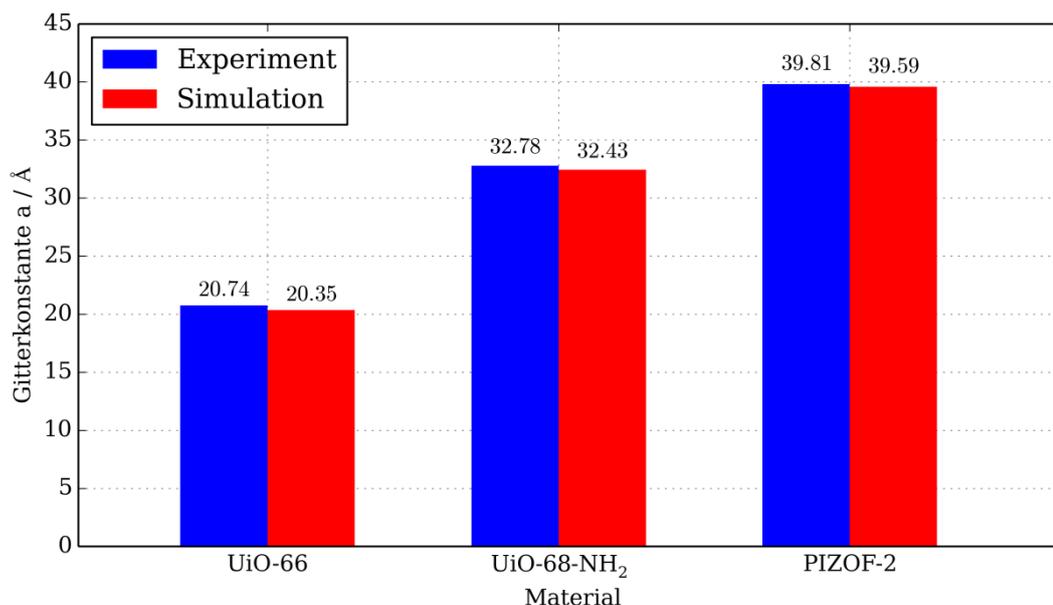


Abb. 60: Vergleich zwischen den Gitterkonstanten der Strukturlösung (blau) und der Geometrieoptimierung (rot) von UiO-66, UiO-68-NH₂ und PIZOF-2.

Im Hinblick auf die vergleichsweise einfachen Algorithmen, über die der Parametersatz des Universal-Kraftfelds berechnet wurde, ist das Maß an Übereinstimmung zwischen den Strukturlösungen und den geometrieoptimierten Modellen bemerkenswert gut. Diese gute Anwendbarkeit wird auch dadurch unterstrichen, dass das Universal-Kraftfeld bereits zuvor erfolgreich bei Simulationen verschiedener Zirconium-basierter Verbindungen eingesetzt wurde [120] [121] [122] [123]. Die durchgeführte Validierung zeigt, dass das Universal-Kraftfeld für die Modellierung von Zirconium-organischen Gerüsten, die auf der $Zr_6O_4(OH)_4(O_2C)_{12}$ -IBU basieren, geeignet ist. Die zu erwartenden Abweichungen müssen bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

4.1.2 Validierung der Adsorptivmodelle

4.1.2.1 Argon

Argon wurde in Physisorptionsexperimenten für die Charakterisierung aller im Rahmen der Arbeit untersuchten Metall-organischen Gerüste verwendet. Zur Beschreibung der Wechselwirkungen im Rahmen von Simulationsstudien sind LENNARD JONES-Potentiale in der 12-6 Form geeignet [124] [125] [126]. Ein von ROWLEY, NICHOLSON und PARSONAGE beschriebenes Modell (ϵ : 119,8 K, σ : 3,405 Å) hat sich bei der Simulation von Adsorptionsisothermen von Metall-organischen Gerüsten [127] [128] [73] und anderen porösen Materialien [129] [130] [131] als besonders geeignet erwiesen [132]. Der für die Validierung gewählte Temperatur- und Druckbereich orientiert sich an den Messparametern der

Physisorptionsmessungen, die bei 87,45 K und üblicherweise von 10^{-4} kPa bis zum entsprechenden Sättigungsdampfdruck von Argon bei der gegebenen Temperatur gemessen wurden. Um die Fähigkeit des Modells, die thermodynamischen Eigenschaften von Argon in dem gewählten Druck- und Temperaturbereich abbilden zu können, zu überprüfen, wurden Monte Carlo-Simulationen im isotherm-isobaren (NPT) Ensemble durchgeführt. Von 10^{-4} kPa bis 1000 kPa wurden logarithmisch skaliert 30 Einzelrechnungen durchgeführt und die aus den Simulationen erhaltenen durchschnittlichen Dichten den Referenzdaten aus der CoolProp Datenbank [105] gegenübergestellt. Die Simulationszelle enthielt dabei jeweils 400 Argonatome. Die Simulationsergebnisse zeigen über den gesamten Druckbereich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Referenzdaten (Abb. 61, Abb. 62). Die durchschnittliche Abweichung von den Referenzdaten beträgt 0,2 %. Die sich ergebende Standardabweichung ist so gering, dass sie hinter den Datenpunkten verschwindet.

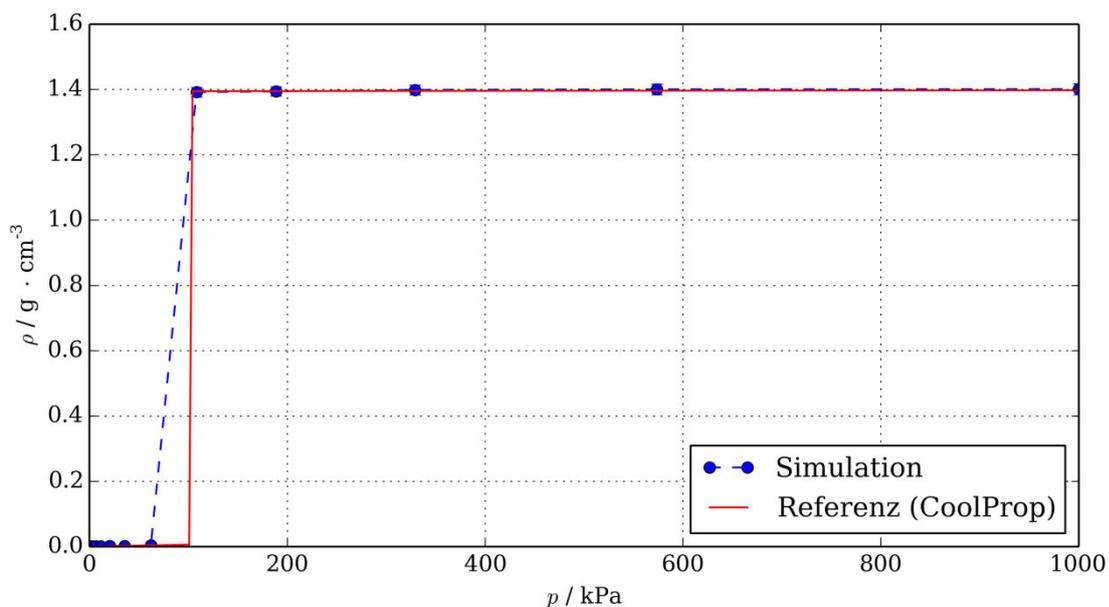


Abb. 61: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Argon mit Referenzdaten (lineare Darstellung).

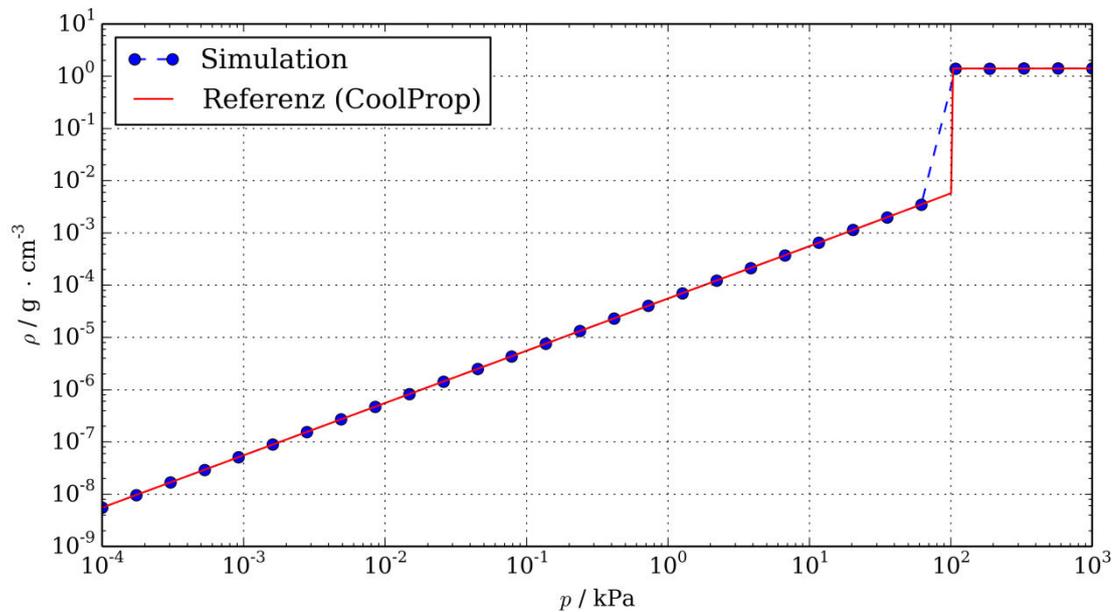


Abb. 62: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Argon mit Referenzdaten (logarithmische Darstellung).

4.1.2.2 Stickstoff

Zur Simulation von Stickstoff-Adsorptionsisothermen wurde ein von JEFFREY J. POTOFF und J. ILJA SIEPMANN entwickeltes Modell basierend auf LENNARD JONES 12-6 Potentialen verwendet (ϵ : 36,0 K, σ : 3,31 Å) [133]. Der Abstand zwischen den Stickstoffatomen beträgt 1,1 Å. Im Rahmen der Studien, die in der Publikation beschrieben werden, sollte ein Modell entwickelt werden, welches die kritischen Parameter und die Dampfdruckkurve von Stickstoff möglichst gut wiedergibt. Für die Parametrisierung wurden Monte Carlo-Simulationen im großkanonischen (μVT) Ensemble verwendet. Das Quadrupolmoment von Stickstoff [134] wurde in dem Modell durch das Platzieren von Punktladungen von jeweils $-0.482 e$ an den Stickstoffatomen und $+0.946 e$ am Schwerpunkt des Moleküls reproduziert (Abb. 61). Für die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Adsorptiv Stickstoff durchgeführten Rechnungen wurde der Parametersatz des populären TraPPE (*transferable potentials for phase equilibria*) Kraftfelds verwendet [135].

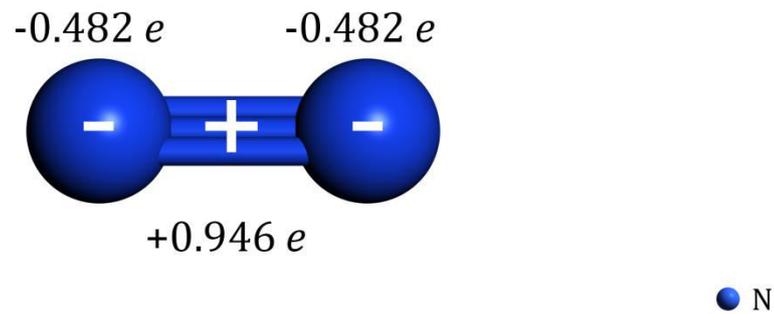


Abb. 63: Darstellung des verwendeten Modells zur Simulation von Stickstoff. Die eingetragenen Ladungen reproduzieren das Quadrupolmoment.

Zur Validierung wurde die Dichte von reinem Stickstoff mit dem beschriebenen Modell in einem am Adsorptionsexperiment orientierten Druck- und Temperaturbereich simuliert. Es wurden Monte Carlo-Simulationen im isotherm-isobaren (NPT) Ensemble durchgeführt und 30 Punkte in einem Druckintervall von 10^{-4} kPa bis 1000 kPa bei 77,45 K berechnet. Die Simulationszelle enthielt dabei jeweils 400 Stickstoffmoleküle. Über den gesamten Druckbereich wird die Referenzdichte (CoolProp Datenbank) sehr gut wiedergegeben (Abb. 64, Abb. 65). Während die Abweichung der Dichte in der Gasphase durchschnittlich bei 0,1 % liegt, weicht die simulierte Dichte der flüssigen Phase im Durchschnitt um 0,4 % von den Referenzdaten ab. Die sich ergebende Standardabweichung ist so gering, dass sie hinter den Datenpunkten verschwindet.

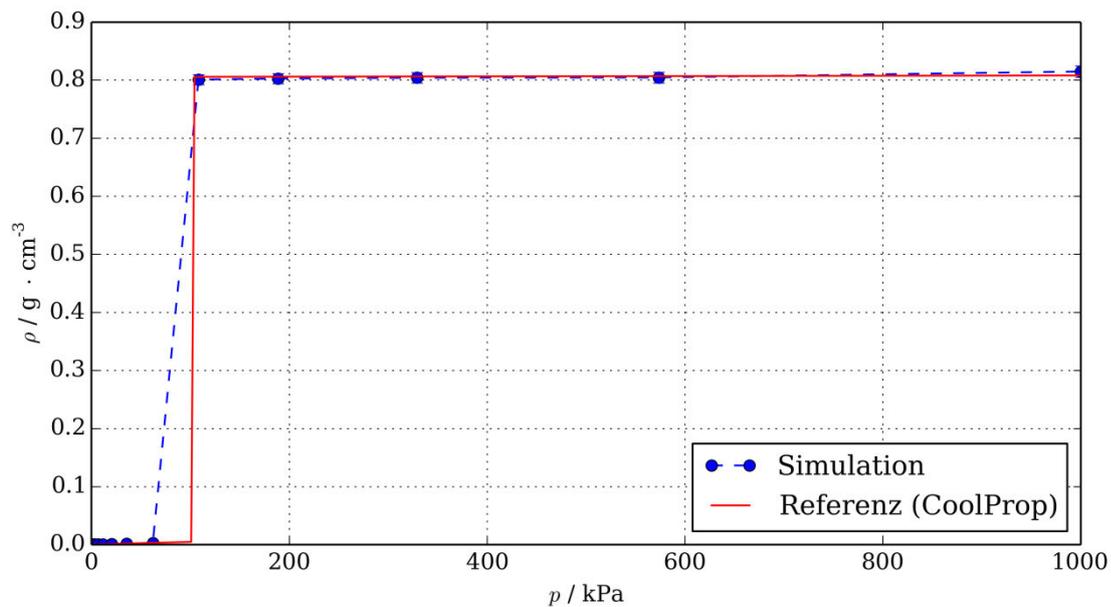


Abb. 64: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Stickstoff mit Referenzdaten (lineare Darstellung).

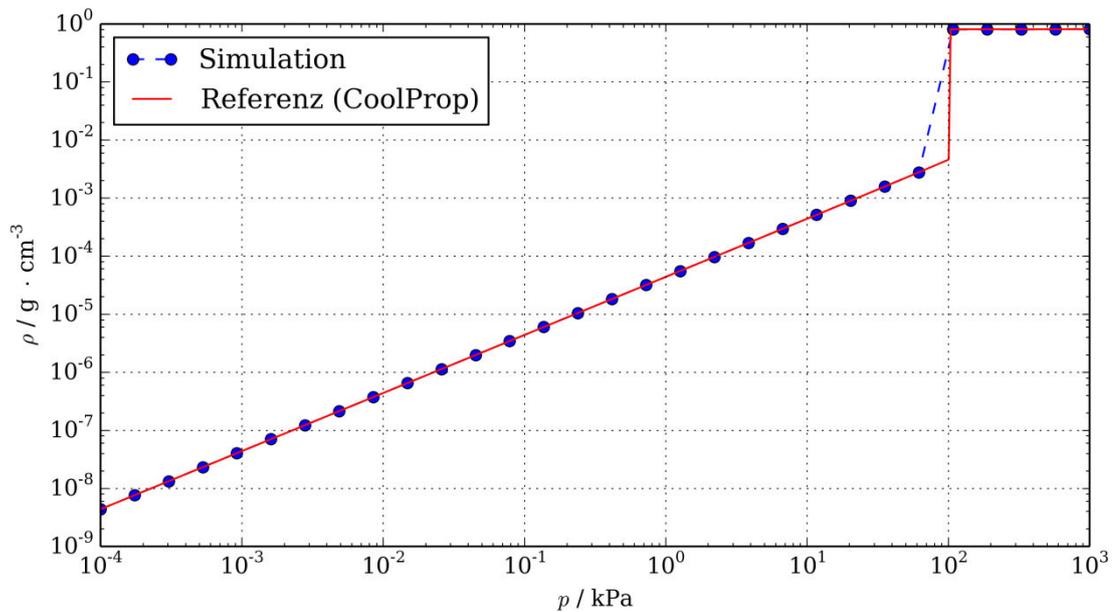


Abb. 65: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Stickstoff mit Referenzdaten (logarithmische Darstellung).

4.1.2.3 Kohlenstoffdioxid

Für die Simulation von Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen wurde ebenfalls auf ein Modell aus dem TraPPE Kraftfeld zurückgegriffen. Der Parametersatz wurde im Rahmen der gleichen Studie wie das in dieser Arbeit verwendete Stickstoff-Modell entwickelt [133]. Es wurden LENNARD JONES 12-6 Potentiale verwendet, um die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen, die von dem Kohlenstoffatom (ϵ : 27,0 K, σ : 2,8 Å) und den Sauerstoffatomen (ϵ : 79,0 K, σ : 3,04 Å) ausgehen, zu beschreiben. Die durch das Quadrupolmoment hervorgerufenen Wechselwirkungen werden durch Punktladungen am Kohlenstoffatom (+0,7 e) und den Sauerstoffatomen (-0,35 e) approximiert. Der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand des linearen Moleküls beträgt 1,16 Å (Abb. 64).

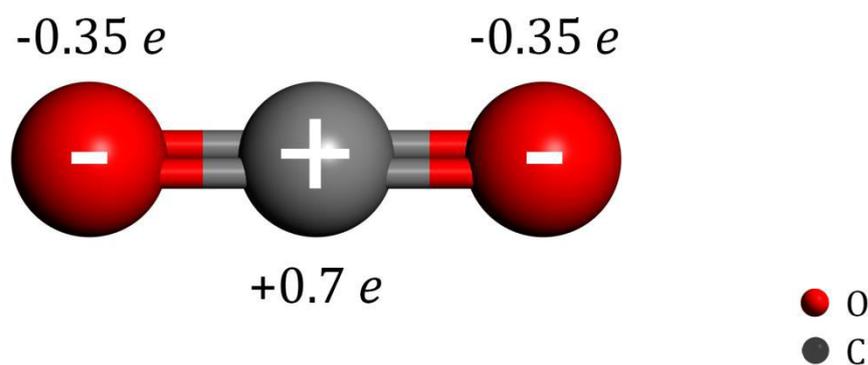


Abb. 66: Kohlenstoffdioxid-Modell mit gekennzeichneten Ladungen zur Approximierung des Quadrupolmoments aus dem TraPPE Kraftfeld.

Zur Beschreibung des Systems wurden Monte Carlo-Simulationen im großkanonischen (μVT) Ensemble durchgeführt. Im Gegensatz zu anderen Parametersätzen, die ausschließlich zur Reproduktion von Dampfdruckkurven reiner Phasen entwickelt wurden [136] [137], wurde dieses Modell in einer Weise parametrisiert, dass auch binäre Mischungen mit Alkanen beschrieben werden können. Zur Berechnung von Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen und Selektivitäten aus binären Mischungen mittels Monte Carlo-Simulationen ist dieser Parametersatz für Metall-organische Gerüste [138] [139] [140] [141] [142] und andere poröse Materialien [143] [144] bereits häufig erfolgreich eingesetzt worden.

Für die Validierung des Modells wurden Monte Carlo-Simulationen im isotherm-isobaren (NPT) Ensemble bei 273,15 K durchgeführt (Abb. 67). Es wurden 30 Punkte in einem Druckintervall von 3 bis 100 kPa simuliert. Die Simulationszelle enthielt jeweils nur 200 Kohlenstoffdioxidmoleküle, wodurch sich die Standardabweichung im Vergleich zu den Simulationen mit Argon und Stickstoff erhöht. Die Verringerung der Molekülzahl pro Simulationszelle gegenüber den Berechnungen mit Argon und Stickstoff war nötig, da die Simulationszelle bei einer Beladung mit 400 Molekülen bei der gewählten Temperatur für die Software zu große Ausmaße annahm. Die durchschnittliche Abweichung vom Referenzwert im beobachteten Intervall beträgt 0,1 %.

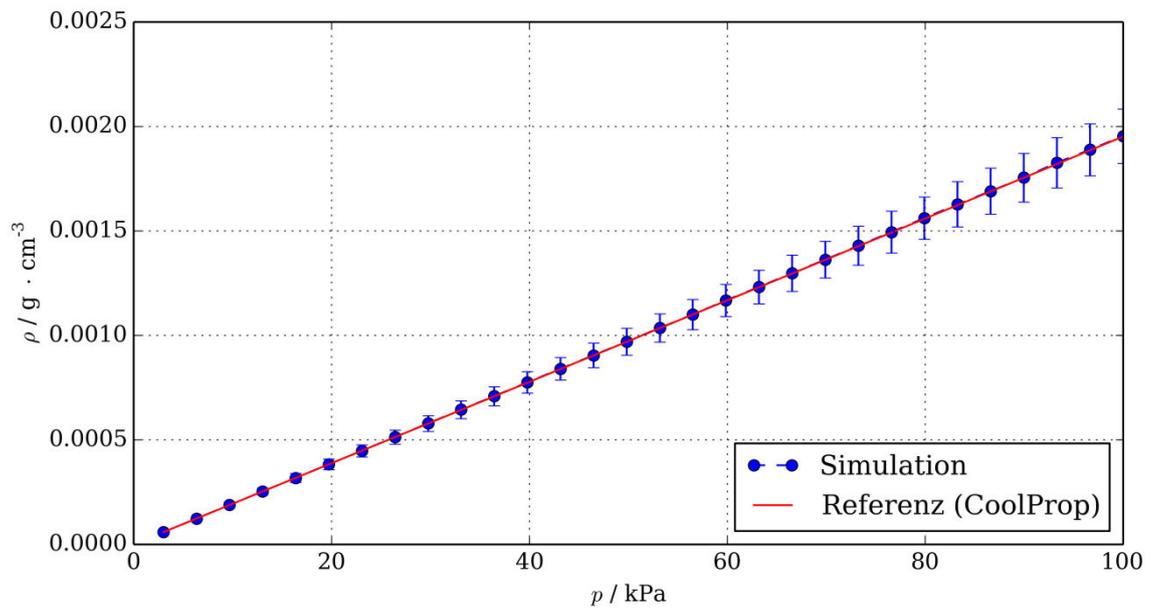


Abb. 67: Vergleich der aus Simulationsdaten erhaltenen Dichte mit Referenzdaten aus der CoolProp-Datenbank (lineare Auftragung).

4.1.2.4 Methan

Zur Simulation der Adsorption von Methan durch verschiedene Zirconiumorganische Gerüste wurde auf ein Modell aus dem TraPPE UA Kraftfeld [145] zurückgegriffen. Dieses Kraftfeld wurde parametrisiert, um die Dampfdruckkurven und kritischen Parameter von verschiedenen Alkanen einschließlich Methan zu reproduzieren. Im Rahmen des so genannten *united atom* Ansatzes werden Methylen- und Methylgruppen der Alkane durch jeweils ein Pseudoatom beschrieben, dem ein spezifischer Lennard Jones 12-6 Parametersatz zugewiesen wird. Für Methan wurden Parameter aus dem OPLS Kraftfeld (*optimized potentials for liquid simulations*) entnommen [146] und im Rahmen der Studie von Martin et al. erneut mittels Monte Carlo-Simulationen im GIBBS-Ensemble validiert und angepasst (ϵ : 148,0 K, σ : 3,75 Å). Das beschriebene Modell reproduziert die kritischen Parameter in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Zur Validierung dieses Parametersatzes wurden Monte Carlo-Simulationen im isotherm-isobaren (*NPT*) Ensemble bei 298,15 K in einem Druckbereich von 1 kPa bis 100 kPa durchgeführt (Abb. 68). Dieser Temperatur- und Druckbereich wurde auch bei den Physisorptionsmessungen verwendet. Die Simulationszelle enthielt jeweils 200 Methanmoleküle, wodurch sich die Standardabweichung im Vergleich zu den Simulationen mit Argon und Stickstoff erhöht. Die Verringerung der Molekülzahl pro Simulationszelle gegenüber den Berechnungen mit Argon und Stickstoff war nötig, da die Simulationszelle bei einer Beladung mit 400 Molekülen bei der gewählten Temperatur für die

Software zu große Ausmaße annahm. Die berechneten Dichten weichen im Durchschnitt um 0,1 % von den Referenzdaten ab.

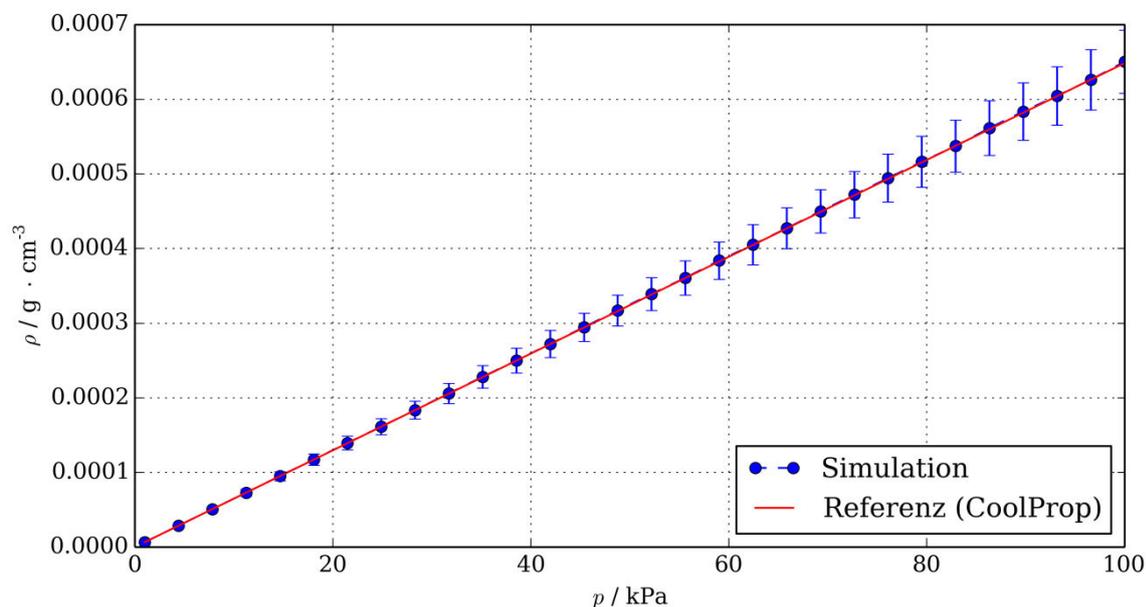


Abb. 68: Vergleich des aus Simulationsdaten erhaltenen Dichteverlaufs von Methan mit Referenzdaten (lineare Darstellung).

4.2 Zr-fum MOF

Dieses Kapitel ergänzt die Ausführungen aus Abschnitt 3.2.2, in dem bedingt durch die Simulationsstrategie ein Vorgriff auf dieses Kapitel notwendig war. Es wurden verschiedene kraftfeldbasierte Simulationsansätze zur Aufklärung der Struktur des Zr-fum MOF entwickelt. Basierend auf einer Simulationsstrategie, welche die verschiedenen Möglichkeiten der Anordnung des Linkers im Gerüst berücksichtigt, wurde ein Strukturvorschlag erarbeitet. Ergänzend zu Physisorptionsmessungen wurden Monte Carlo-Simulationen zur Aufklärung des Adsorptionsmechanismus durchgeführt. Weitere Modellierungsstudien lieferten Hinweise auf mögliche Anwendungen des Materials im Bereich der Gastrennung.

4.2.1 Struktur

Im experimentellen Teil der Arbeit wurde der zur Strukturlösung verwendete Simulationsansatz bereits ausführlich beschrieben (siehe Abschnitt 3.2.2). Im Folgenden wird auf die Entwicklung der verwendeten Methode und die erhaltenen Ergebnisse genauer eingegangen.

Das für den Zr-fum MOF in Röntgenpulverdiffraktogrammen beobachtete Reflexmuster legte strukturelle Ähnlichkeiten mit den bekannten Metallorganischen Gerüsten aus der UiO-Reihe nahe. Über eine Indizierung konnte die

zu Grunde liegende Struktur dem kubischen Kristallsystem zugeordnet werden ($a = b = c = 17,909 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 5744 \text{ \AA}^3$). Eine weitere Verfeinerung dieses Ergebnisses über die Raumgruppe $Fm-3m$, in der die Metall-organischen Gerüste der UiO-Reihe kristallisieren, war nicht möglich. Unter der Annahme, dass die Kristallstruktur des Zr-fum MOF und die Kristallstrukturen der UiO-MOFs die gleiche Topologie haben, wurde versucht, über Simulationen mittels Kraftfeldmethoden einen Strukturvorschlag zu erarbeiten. Die systematische Untersuchung aller denkbaren Linkeranordnungen ergab ein Strukturmodell in Raumgruppe $Pn-3$, über das sich alle Reflexe indizieren ließen (Abb. 69). Die Geometrie des Linkers wirkt sich durch eine Verkipfung der IBUs gegeneinander auf die Struktur aus.

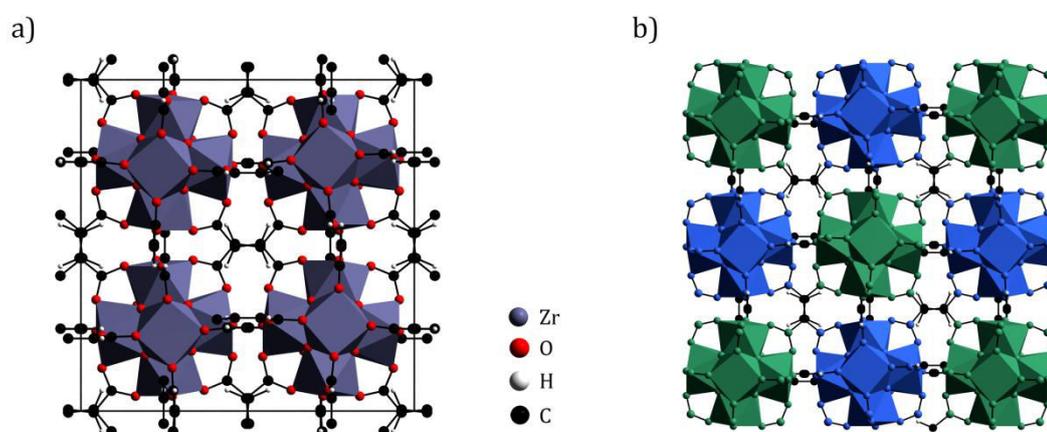


Abb. 69: Darstellung der Elementarzelle des Zr-fum MOF (a) Darstellung der Struktur des Zr-fum MOF (fcc -Topologie) mit unterschiedlicher farblicher Hervorhebung der gegeneinander verkippten IBUs (grün und blau) (b).

Die Gitterkonstanten wurden während der Geometrieoptimierung nicht verändert, sondern die aus der Indizierung des Diffraktogramms erhaltenen Werte beibehalten. Dieses Vorgehen war notwendig, da die Validierung des Universal-Kraftfelds gezeigt hat, dass es sonst zu einer Schrumpfung der IBU im Optimierungsprozess kommt. Werden die Gitterkonstanten während des Optimierungsprozesses freigegeben, reduziert sich die Seitenlänge der kubischen Elementarzelle von $17,909 \text{ \AA}$ auf $17,328 \text{ \AA}$. Dies entspricht einer Abnahme um 3%. Diese Schrumpfung wirkt sich allerdings nicht auf die Netzwerktopologie aus.

Der Zr-fum MOF ist ein mikroporöses Material. Das kontinuierliche Porensystem besteht aus drei Porentypen mit unterschiedlichen Durchmessern (Abb. 70): Eine oktaedrische Pore mit einem Durchmesser von $7,5 \text{ \AA}$ und zwei tetraedrische Poren mit Durchmessern von $4,8 \text{ \AA}$ und $5,4 \text{ \AA}$.

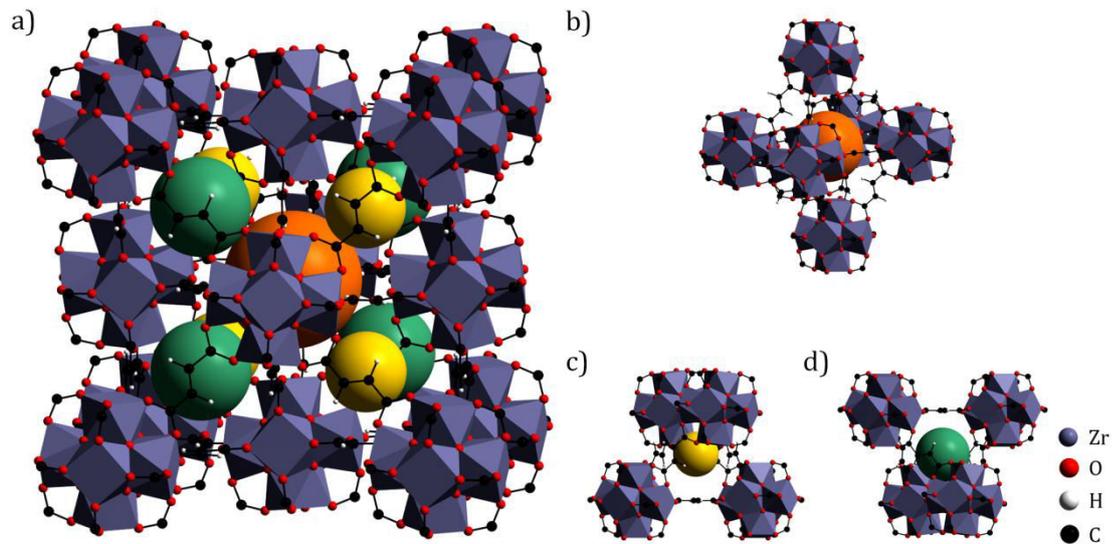


Abb. 70: Illustration des Porensystems des Zr-fum MOF (a), das durch oktaedrische Poren mit einem Durchmesser von 7,5 Å (b), tetraedrische Poren mit einem Durchmesser von 4,8 Å (c) und tetraedrische Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å (d) gebildet wird.

Das gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm stimmt gut mit dem für den Strukturvorschlag simulierten Diffraktogramm (Abb. 71) überein. Neben den Reflexpositionen werden auch die relativen Reflexintensitäten gut reproduziert. Das erzeugte Modell nähert die tatsächliche Kristallstruktur also bereits sehr gut an. Der im experimentellen Diffraktogramm bei etwa $14^\circ 2\theta$ auftretende Reflex fehlt im simulierten Diffraktogramm.

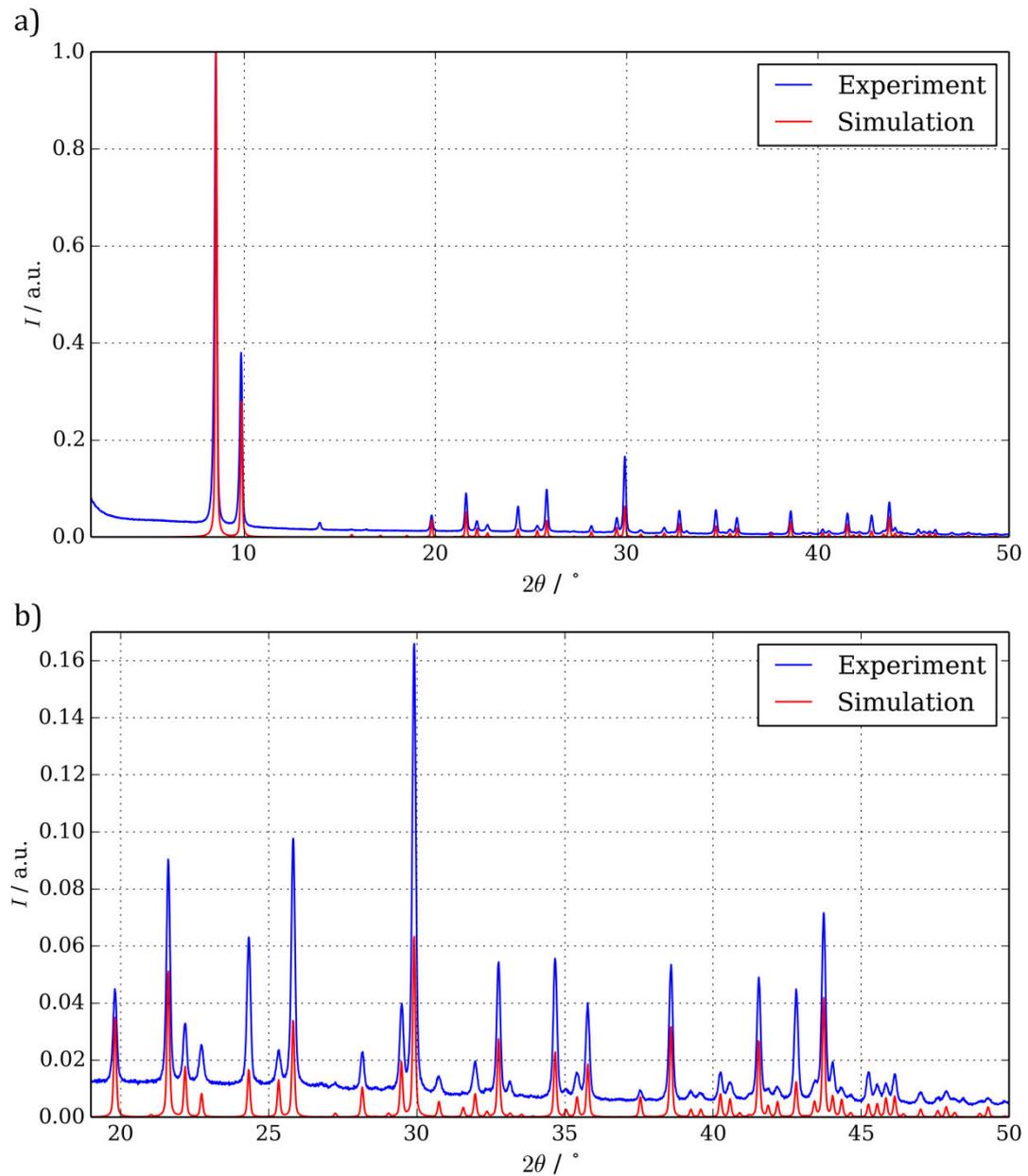


Abb. 71: Vergleich des experimentellen (blau) mit dem für die Struktur des Zr-fum MOF simulierten (rot) Röntgen-Pulverdiffraktogramms von 2 bis 50 $^{\circ}2\theta$ (a) und 19 bis 50 $^{\circ}2\theta$ (b).

Das Einbringen von Elektronendichte in die Mitten der Oktaederlücken der Struktur in Form von Chloratomen führt zum Auftreten des zuvor fehlenden Reflexes (Abb. 72). Vermutlich befinden sich in dem experimentell untersuchten Material noch Lösungsmittelreste, die durch das Einbringen von Chloratomen in das Modell im Hinblick auf die Simulation eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms näherungsweise beschrieben werden können. Dieser Ansatz stellt eine relativ ungenaue Näherung dar, so dass auch vorher nicht beobachtete Reflexe auftreten. Die Elektronendichte ist hier deutlich stärker lokalisiert, als in einem Modell, das fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle enthält.

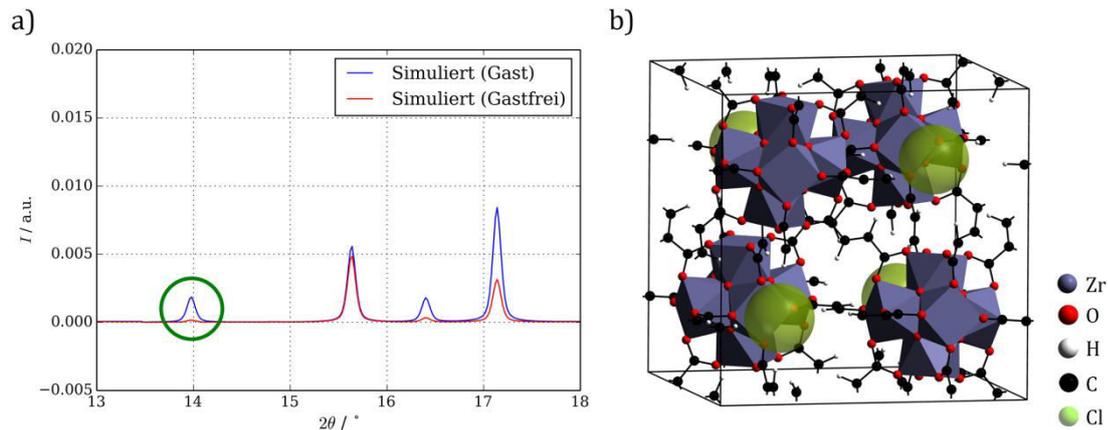


Abb. 72: Markierter Reflex, der bei etwa $14^\circ 2\theta$ auftritt, wenn die Anwesenheit von Gastmolekülen simuliert wird (a) Modell der Elementarzelle des Zr-fum MOF mit Chloratomen (grün), die Gastmoleküle simulieren (b).

FURUKAWA et al. waren später in der Lage, für die Strukturlösung geeignete Einkristalle des Zr-fum MOF zu synthetisieren und an einem Synchrotron weiter zu untersuchen [147]. Das in dieser Arbeit als MOF-801 beschriebene Material kristallisiert in der Raumgruppe $Pn-3$. Die Gitterkonstanten wurden mit $a = b = c = 17,8348 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,0^\circ$ bestimmt. Die aus Einkristalldaten gelöste Struktur und das über Kraftfeldmethoden entwickelte Strukturmodell stimmen nahezu überein. Diese Arbeiten demonstrieren die Eignung von auf Kraftfeldmethoden basierenden Simulationsansätzen zur Entwicklung von Strukturvorschlägen für Zirconium-organische Gerüste.

Für den Zr-fum MOF wurde aus einer Physisorptionsmessung mit Argon bei 87,45 K eine für mikroporöse Materialien charakteristische Typ I-Isotherme erhalten (Abb. 73). Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wurde ein in der BET-Auftragung linearer Bereich der Adsorptionsisotherme ausgewählt, der zuvor durch ein von ROUQUEROL et al. vorgeschlagenes Verfahren [148] identifiziert wurde. Für die Berechnung einer diskreten Porenweitenverteilung wurde ein Fit von in dem NLDFT-Kernel enthaltenen Modellisothermen an die experimentelle Isotherme durchgeführt (Fehler des Fittings: 0,41 %).

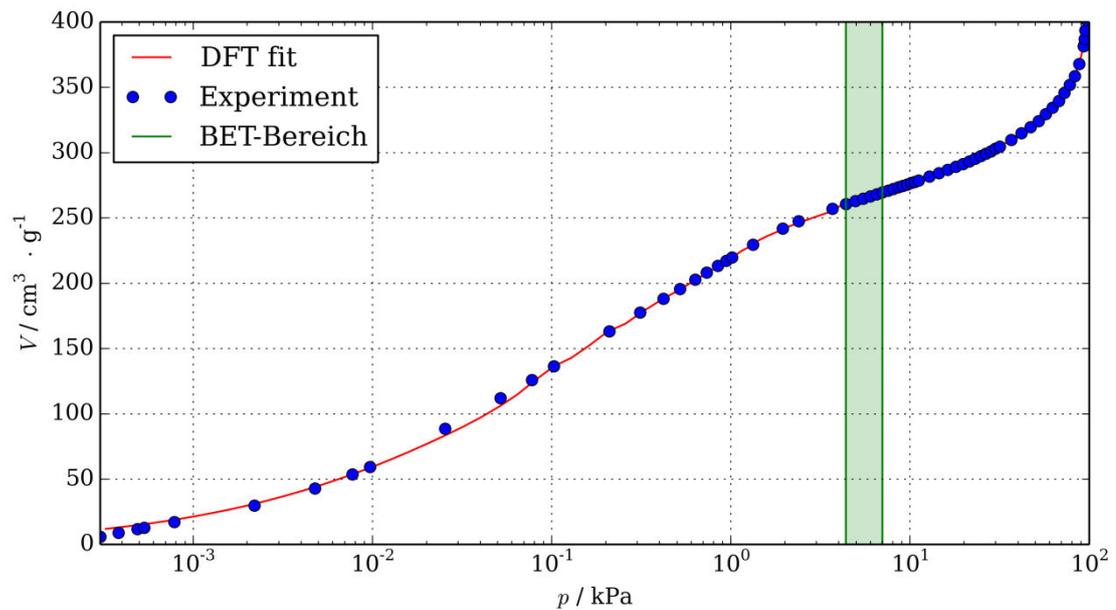


Abb. 73: Argon-Adsorptionsisotherme des Zr-fum MOF (blau) mit eingezeichnetem DFT-Fit (rot) und für die BET-Auswertung verwendetem Druckbereich (grün).

Aus der BET-Auswertung wurde eine Oberfläche von $967 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten, die im Vergleich mit BET-Oberflächen, die für andere Zirconium-organischen Gerüste mit längeren Linkern bestimmt wurden (UiO-66: $1400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, UiO-67: $2400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [119]), sinnvoll erscheint. Mittels Monte Carlo Methoden wurden die CONNOLLY- ($2006 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) und Solvensoberflächen ($1193 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) für das Strukturmodell des Zr-fum MOF berechnet. Die größere Übereinstimmung zeigt die Solvensoberfläche, für deren Berechnung auch der Radius des Adsorptivs berücksichtigt wird. In den durchgeführten Simulationen wird von einem idealen Kristall ausgegangen, während reale Kristalle defektreich sind, wodurch sich unterschiedliche Oberflächen ergeben können. Die Anwendung der BET-Methode zur Bestimmung von Oberflächen mikroporöser Substanzen ist problematisch, da dem Modell zugrunde liegende Annahmen und Vereinfachungen nur begrenzt gültig sind [113]. Berechnete BET-Oberflächen unterschieden sich häufig von den aus kristallographischen Daten erhaltenen Oberflächen und werden mittlerweile eher als materialspezifische Kennzahl interpretiert, die nicht zwangsläufig einer physikalisch sinnvollen Oberfläche entsprechen muss.

Die für das Strukturmodell berechnete diskrete Porenweitenverteilung weicht von den aus einem NLDFT-Modell erhaltenen Daten für die experimentell bestimmte Isotherme ab (Abb. 74). Das Strukturmodell enthält drei verschiedene Porentypen mit Durchmessern von $4,8 \text{ \AA}$, $5,4 \text{ \AA}$ und $7,5 \text{ \AA}$, die in der mit der Software PSDSolv berechneten Verteilung anhand der verschiedenen Maxima deutlich zu erkennen sind.

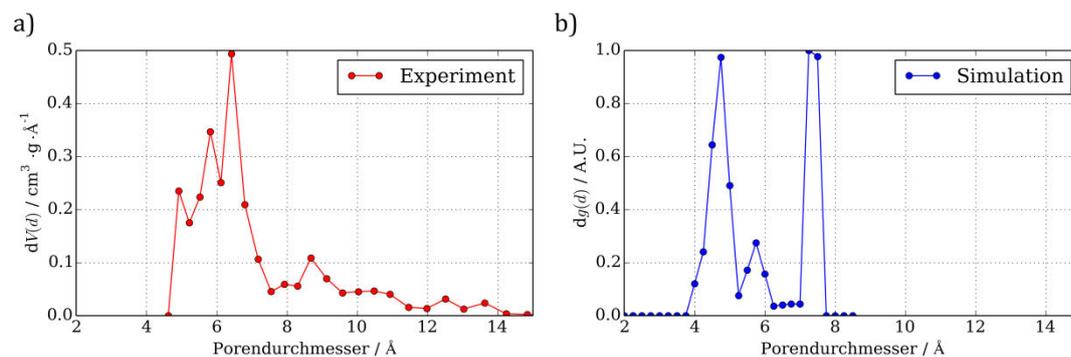


Abb. 74: Mittels DFT-Methoden aus experimentellen Daten berechnete Porenweitenverteilung (a) und für das Strukturmodell des Zr-fum MOF berechnete Porenweitenverteilung (b).

Die Unterschiede zwischen der direkt aus der Struktur berechneten Porenweitenverteilung und der über ein NLDFT-Modell erhaltenen Porenweitenverteilung lassen sich über die verschiedenen Berechnungsansätze erklären. Im NLDFT-Modell wird versucht, die experimentelle Isotherme durch Kombination der im Kernel hinterlegten theoretischen Isothermen zu reproduzieren. Die Berechnung dieses Isothermensatzes basiert auf einer Reihe von Vereinfachungen und Näherungen. Der jeweiligen Pore wird eine bestimmte Geometrie und Größe zugeordnet. Die Oberfläche dieser Modellpore ist homogen, und den Porenwänden wurde ein einheitliches Lennard-Jones-Potential zugeordnet, über das Wechselwirkungen mit dem Adsorbat beschrieben werden. Die durch heterogene Oberflächen hervorgerufenen spezifischen Wechselwirkungen, welche in Metall-organischen Gerüsten, aber auch zeolithischen Materialien auftreten, werden nicht berücksichtigt. Für jeden Porentyp, der durch den Kernel beschrieben wird, wurde eine Isotherme berechnet. Aus der Kombination dieser berechneten Isothermen wird die experimentelle Isotherme approximiert und schließlich die Porenweitenverteilung erhalten. Somit können kooperative Effekte, wie sie durch kontinuierliche Porensysteme entstehen, nicht abgebildet werden [111]. Die Simulation einer Porenweitenverteilung über Monte Carlo Methoden aus einer definierten Struktur wird ausschließlich unter geometrischen Gesichtspunkten berechnet. Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und dem Gerüst spielen keine Rolle. Die Porenweitenverteilung wird durch eine uniforme Verteilung zufälliger Positionen des Adsorbateilchens im untersuchten Gerüst erhalten. Das NLDFT-Modell verwendet also Annahmen der statistischen Thermodynamik zur Beschreibung der vielfältigen Effekte während der Adsorption eines Gases um die Geometrie des Porensystems beschreiben zu können. Die Monte Carlo Methoden, die zur Berechnung der Porenweitenverteilung, des freien Volumens und der Oberflächen verwendet wurden, berücksichtigen ausschließlich die Geometrie des Adsorbens und des Adsorbats. Angesichts der vielfältigen Vereinfachungen, die zur Berechnung von Porenweitenverteilung mittels NLDFT-Methoden benötigt werden, ist die

Übereinstimmung mit der direkt aus der Struktur berechneten Porenweitenverteilung bemerkenswert. Obwohl die derzeit verfügbaren NLDFT-Kernel nicht für Metall-organische Gerüste parametrisiert sind, zeigen die Ergebnisse aus Berechnungen mit für Zeolithen (zylindrische Porengeometrie) entwickelten Kernel gute Übereinstimmungen mit den entsprechenden Kristallstrukturen [112]. Das freie Porenvolumen ergibt sich aus der NLDFT-Methode zu $0,488 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Über die Solvensmethode berechnet sich das freie Volumen anhand des aus den Struktursimulationen erhaltenen Modells zu $0,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Diese Unterschiede lassen sich ebenfalls auf die bereits diskutierten Näherungen und Vereinfachungen des NLDFT-Modells zurückführen.

4.2.2 Simulation von Adsorptionsisothermen

Für den Zr-fum MOF wurden Physisorptionmessungen mit den Adsorptiven Argon, Methan und Kohlenstoffdioxid durchgeführt. Die aus den entsprechenden Experimenten erhaltenen Isothermen wurden nach dem in Abschnitt 3.4.5 erläuterten Verfahren ausgewertet und die erhaltenen Oberflächen und Porenweitenverteilung mit entsprechenden Simulationsergebnissen verglichen. Über Monte Carlo-Simulationen wurde versucht, die Adsorptionsmechanismen auf molekularer Ebene zu beschreiben.

Die verwendete Modelle zur Beschreibung der Adsorptive wurden zuvor durch Monte Carlo-Simulationen im isotherm-isobaren (*NPT*) Ensemble validiert. Zur Beschreibung der Wechselwirkungen mit dem Gerüst wurden Parameter aus dem Dreiding Kraftfeld (Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Wasserstoffatome) und dem UFF (Zirconiumatome) in Form von Lennard Jones 12-6 Potentialen verwendet. Diese Parameterkombination wurde bereits in anderen Studien erfolgreich eingesetzt [78] [10] [149]. Das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Gerüst kann durch ein Auftragen der sich überlagernden Lennard Jones Potentiale der Gerüst-atome in Abhängigkeit der Atomkoordinaten im Gerüst abgeschätzt werden. Für die Berechnungen wurde das Potential mit einem *cut-off* von $12,5 \text{ \AA}$ in einer Ebene durch die Mitten der Poren, die den Tetraederlücken und der Oktaederlücken entsprechen, bestimmt (Abb. 75).

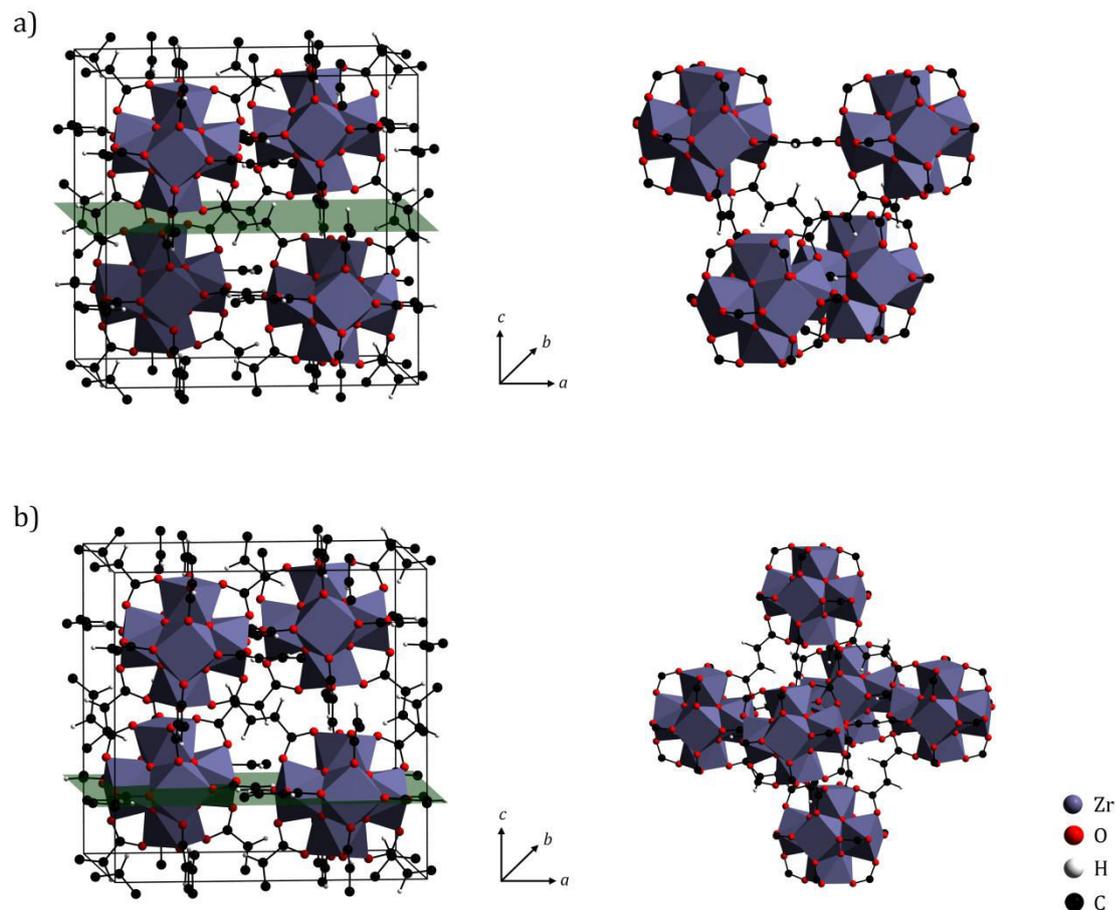


Abb. 75: Um die den Gerüstparametern zugewiesenen Potentiale zu illustrieren, wurden die Wechselwirkungsenergien in der Ebene (grün) der Tetraederlücken (a) und Oktaederlücken (b) berechnet.

Die roten Flächen in den sich ergebenden Potentialdiagrammen (Abb. 76) repräsentieren Bereiche innerhalb der Elementarzelle, in denen die Wechselwirkungsenergien durch überlappende repulsive Terme größer als $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sind. In diesen Bereichen sind keine Poren vorhanden. Für die drei verschiedenen Porentypen zeigt sich, dass die attraktiven Wechselwirkungen nahe der Porenwände besonders ausgeprägt sind. Im Falle der oktaedrischen Poren beträgt die günstigste Wechselwirkungsenergie $-6,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die tetraedrischen Poren stellen den Porentyp mit den potenziell stärksten Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorptiv dar. Die LENNARD JONES-Potentiale der umgebenden Gerüstatome summieren sich zu einer Wechselwirkungsenergie von $-8,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

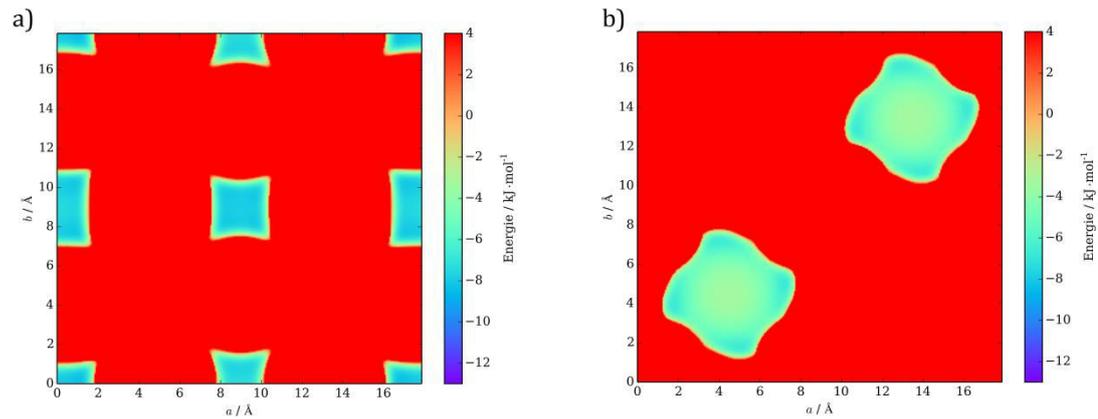


Abb. 76: Darstellung des durch die Lennard Jones-Potentiale der Gerüst-atome aufgespannten Potentials innerhalb der Elementarzelle des Zr-fum MOF in einer Ebene mit den Mitten der Tetraederlücken (a) und Oktaederlücken (b).

Bei niedrigen Drücken beginnt die Adsorption in den Poren mit den günstigsten Wechselwirkungsenergien. Im Falle des Zr-fum MOF lässt sich aus den berechneten Energiediagrammen ableiten, dass die Adsorption vermutlich in den Tetraederlücken entsprechenden Poren mit einem Durchmesser von $4,8 \text{ \AA}$ bzw. $5,4 \text{ \AA}$ beginnt. Im Anschluss sollten zunächst Adsorptionsplätze im Bereich der Ränder der den Oktaederlücken entsprechenden Poren mit einem Durchmesser von $7,5 \text{ \AA}$ durch das Adsorbat belegt werden. Die Porenfenster des Zr-fum haben Durchmesser, die im Bereich der kinetischen Durchmesser der zur Charakterisierung verwendeten Gase liegen. Dieser Umstand führt zu teilweise erheblichen Abweichungen zwischen experimentellen und aus Simulationen erhaltenen Daten, die im Folgenden diskutiert werden.

4.2.2.1 Argon

Die Argon-Adsorptionsisotherme für den Zr-fum MOF wurde mittels MCCCSTowhee in 10^7 Monte Carlo-Schritten berechnet. Dieser Wert hat sich in Voruntersuchung als geeignet zur Berechnung der Beladung und der anderen im Rahmen der Simulation bestimmten thermodynamischen Parameter erwiesen (Abb. 77).

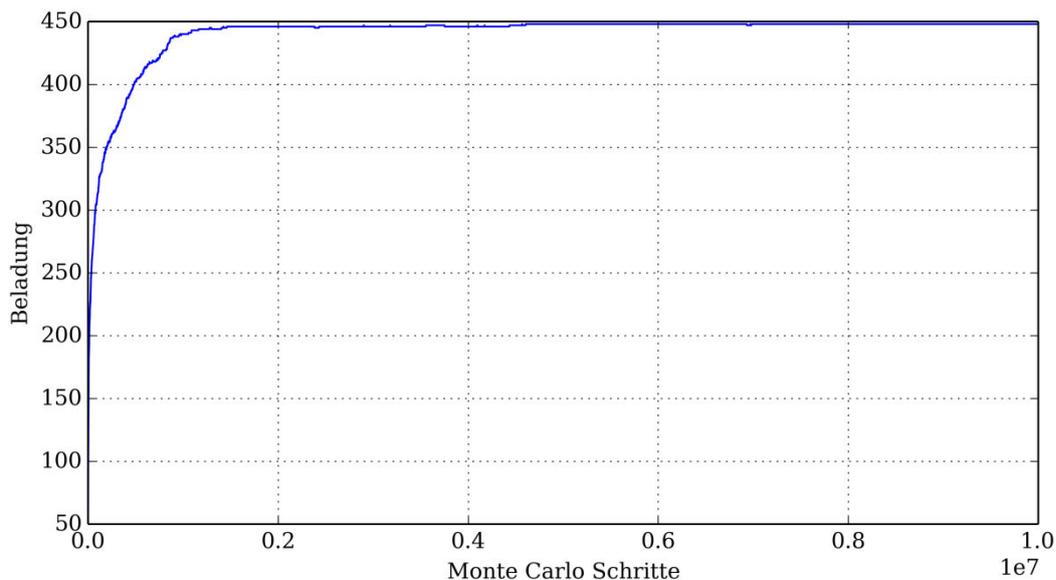


Abb. 77: Entwicklung der Beladung im Verlauf einer Monte Carlo-Simulation für Argon über 10^7 Rechenschritte bei einem Druck von 100 kPa für den Zr-fum MOF in einer $2 \times 2 \times 2$ Superzelle.

Es wurde das in Abschnitt 4.1.2.1 vorgestellte Modell zur Beschreibung der Argon-Argon-Wechselwirkungen verwendet. Die Gerüstatome wurden durch eine Kombination der Parameter aus dem Dreiding Kraftfeld (Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Wasserstoffatome) und dem UFF (Zirconiumatome) in Form von Lennard Jones 12-6 Potentialen beschrieben. Um Kraftfeldrechnungen mit dem validierten Potential zur Beschreibung der Argon-Argon-Wechselwirkungen durchführen zu können, müssen die Gitterparameter der Elementarzelle des Adsorbens mindestens doppelt so groß wie der gewählte *cut-off*-Abstand (12,5 Å) sein. Die Gitterparameter a , b und c weisen eine Länge von 17,909 Å auf, sodass eine $2 \times 2 \times 2$ Superzelle (SC) für die Simulation erzeugt wurde. Dieser Ansatz führt gleichzeitig zu einer erhöhten Genauigkeit durch eine bessere Statistik, da nun der Mittelwert der Beladungen mit Adsorbpartikeln über insgesamt 8 Elementarzellen des Zr-fum MOF gebildet werden kann. Ein Vergleich der aus der Simulation erhaltenen Adsorptionsisotherme mit der aus Physisorptionsmessungen erhaltenen experimentellen Adsorptionsisotherme (Abb. 78) zeigt, dass die Aufnahmekapazität des Materials bei 100 kPa durch die Modellierung unterschätzt wird. Obwohl das verwendete Potentialmodell bereits für die Simulation von Adsorptionsisothermen anderer Metallorganischer Gerüste erfolgreich eingesetzt wurde (siehe Abschnitt 4.2.3), treten häufig unterschiedlich stark ausgeprägte Abweichungen von experimentell bestimmten Daten auf. Das Modell zur Beschreibung der Argon-Argon-Wechselwirkungen wurde für die reine Phase des Adsorptivs parametrisiert. Die im Adsorptionsprozess auftretenden spezifischen Wechselwirkungen mit dem Adsorbens, die zum Beispiel auf die Polarisierbarkeit der wechselwirkenden Atome zurückzuführen sind, lassen sich in dem Modell nicht abbilden.

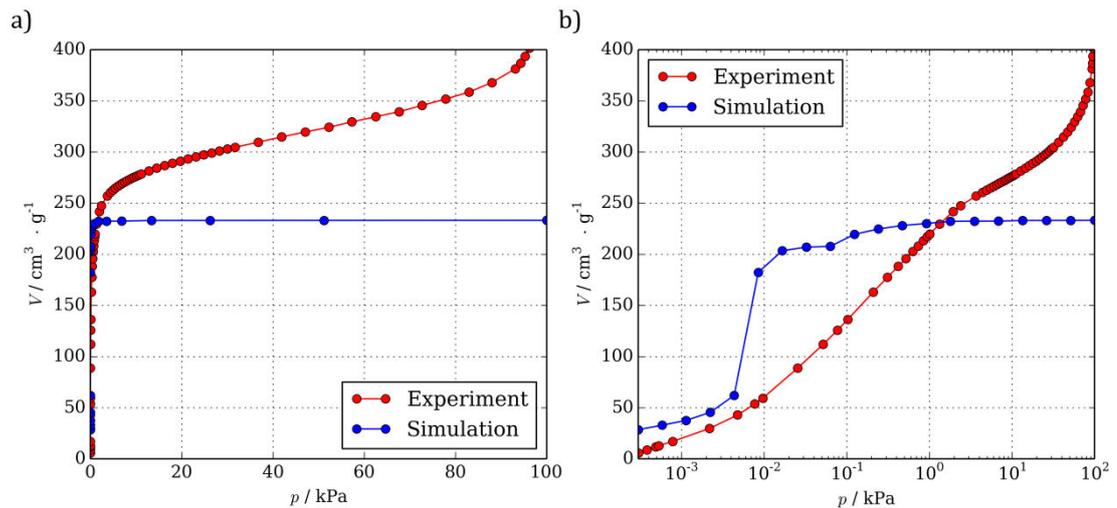


Abb. 78: Gegenüberstellung der aus der Simulation erhaltenen Argon-Adsorptionsisotherme (blau) des Zr-fum MOF mit der experimentell erhaltenen Isotherme (rot) in linearer Auftragung (a) und halb-logarithmischer Auftragung (b).

In dem Modell des Adsorbens wird von einem idealen Kristall ausgegangen, während reale Kristalle Defekte enthalten. Für den Zr-fum MOF sind unter anderem fehlende Linkermoleküle, der Ersatz von Linkermolekülen durch monodentate Liganden (zum Beispiel durch den Modulator) und amorphe Bereiche denkbar, in denen sich kein Gerüst aufbauen konnte. Des weiteren können Poren durch eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle blockiert sein (*pore blocking*). Diese Effekte können ebenfalls Einfluss auf den Verlauf der Isothermen haben. Die im Simulationsverlauf abgespeicherten Zwischenstände mit diskreten Koordinaten der Adsorptivteilchen können zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen werden (Abb. 79). Anfänglich wird Argon ausschließlich durch die tetraedrischen Poren mit einem Durchmesser von $4,8 \text{ \AA}$ und $5,4 \text{ \AA}$ aufgenommen. Bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}$ nimmt das adsorbierte Gasvolumen sprunghaft zu und erreicht schnell den Sättigungswert. In den Poren mit einem Durchmesser von $4,8 \text{ \AA}$ und $5,4 \text{ \AA}$ sind bei maximaler Beladung vier Argonatome in tetraederische Anordnung adsorbiert. Die Pore mit einem Durchmesser von $7,5 \text{ \AA}$ nimmt maximal sechs Argonatome in oktaedrischer Anordnung auf.

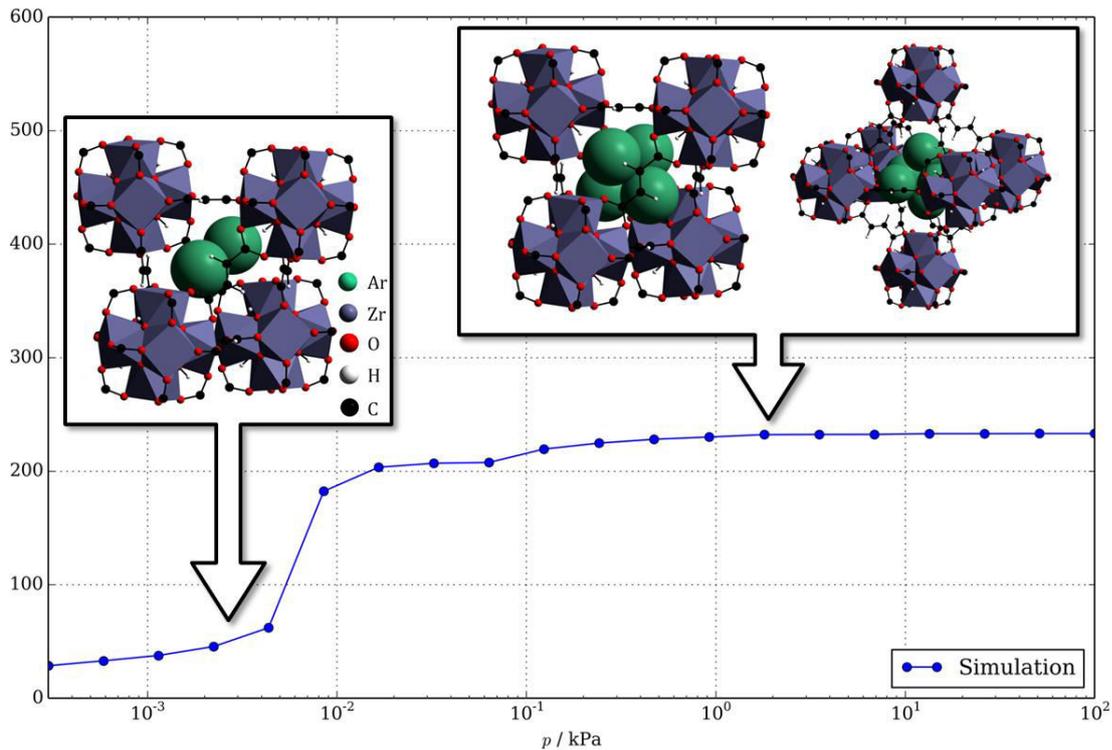


Abb. 79: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon im Zr-fum MOF anhand der simulierten Adsorptionsisotherme.

Die aus den Simulationen erhaltene isostere Adsorptionswärme (Q_{st}) nimmt bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ kPa leicht ab (Abb. 80). Dies entspricht der graduellen Füllung der tetraedrischen Poren. Ab der sprunghaften Volumenzunahme stabilisiert sich die isostere Adsorptionswärme auch durch Beiträge der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen mit den Wänden der oktaedrischen Pore bei $15,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Beim Cu-BTC/HKUST-1 [21] beträgt die isostere Adsorptionswärme von Argon im Verlauf von Monte Carlo-Simulationen in den kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ bzw. $4,8 \text{ \AA}$ etwa $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sobald zusätzlich die Poren mit einem Durchmesser von 11 \AA gefüllt werden, sinkt dort die isostere Adsorptionswärme im Durchschnitt auf etwa $11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [128].

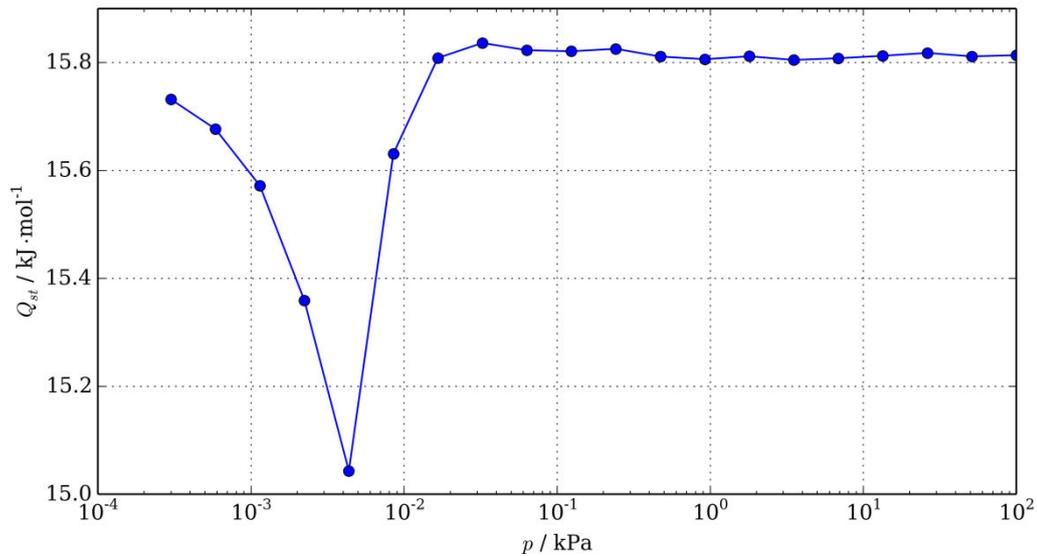


Abb. 80: Entwicklung der isosteren Adsorptionswärme im Verlauf der Adsorption von Argon durch den Zr-fum MOF.

Die sprunghafte Volumenzunahme ist vermutlich auf Eigenheiten der Simulationsmethode zurückzuführen: Im Verlauf der Monte Carlo-Simulation werden Argonatome an zufällig gewählten Positionen der Simulationszelle eingefügt. Basierend auf sich aus uniform verteilten Zufallszahlen ergebenden Ensemblemittelwerten werden schließlich die durchschnittlichen Beladungen der Simulationszelle bei vorgegebenen Drücken berechnet. Die Kinetik des Adsorptionsprozesses sowie die Diffusion der Argonatome durch das Gerüst spielen bei dieser Simulationsmethode keine Rolle. Bei Adsorbentien mit kleinen Porendurchmessern oder kleinen Porenfenstern kann der Einfluss dieser Prozesse auf die Adsorptionsisotherme nicht vernachlässigt werden. So ist beispielsweise die Untersuchung von Poren mit einem Durchmesser, der kleiner als $4,5 \text{ \AA}$ ist, mit den Adsorptiven Argon und Stickstoff aufgrund der eingeschränkten Diffusion problematisch [150]. Im Zr-fum MOF sind die kleinsten Poren mit einem Durchmesser von $4,8 \text{ \AA}$ nahe an diesem Grenzwert. In dem kontinuierlichen Porensystem sind die tetraedrischen und oktaedrischen Poren miteinander verbunden. Die Diffusionspfade durch das Gerüst führen durch beide Poren, so dass die kleinsten Porenfenster die Diffusion limitieren (Abb. 70).

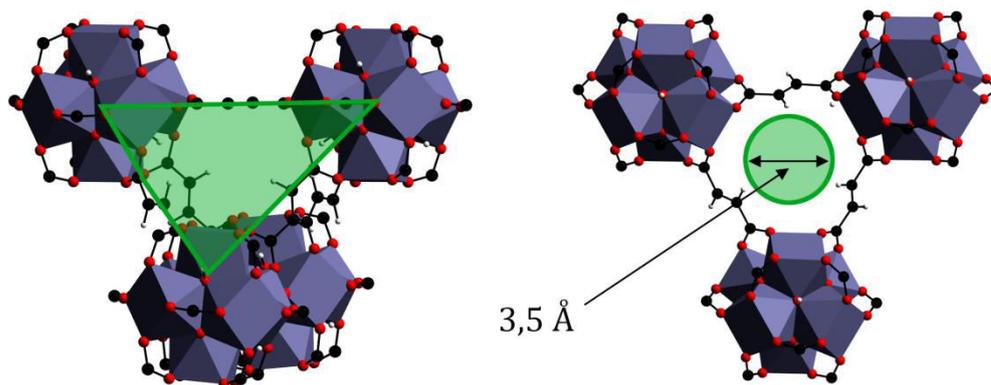


Abb. 81: Illustration der Porenfensters des Zr-fum MOF, die mit einem Durchmesser von 3,5 Å hinsichtlich der Diffusion durch das Gerüst den limitierenden Faktor darstellen.

Für den kinetischen Durchmesser von Argon wurde ein Wert von 3,4 Å angenommen [151]. Der aus der Struktur bestimmte Durchmesser des Porenfensters beträgt abzüglich der VAN DER WAALS-Radien der begrenzenden Atome 3,5 Å. Die Diffusion der Argonatome durch das Gerüst ist durch die ähnlichen Durchmesser des Adsorbats und der Porenfenster erschwert. Vermutlich tragen Gitterschwingungen (*breathing modes*) dazu bei, dass Argonatome durch das Gerüst diffundieren können. Die anorganischen Baueinheiten Metall-organischer Gerüste sind durch organische Linker verbunden, die aufgrund ihrer Flexibilität ausgeprägte Gitterschwingungen ermöglichen [152] [153] [154]. Aufgrund der ähnlichen Dimensionen des kinetischen Durchmessers von Argon und der Durchmesser der Porenfenster kann davon ausgegangen werden, dass der Diffusionsprozess erschwert ist. Die im Vergleich zur simulierten Isotherme geringere Steigung der experimentellen Adsorptionsisotherme deutet auf eine erschwerte Diffusion des Adsorbats im Gerüst hin.

4.2.2.2 Kohlenstoffdioxid

Bei der Simulation der Adsorption von Kohlenstoffdioxid in den Zr-fum MOF müssen die auf das Quadrupolmoment der CO₂-Moleküle zurückzuführenden Wechselwirkungen mit den Gerüstatomen berücksichtigt werden. Zur Bestimmung der Atomladungen im Gerüst wurden quantenchemische Berechnungen auf DFT-Niveau (Abschnitt 3.3.6) durchgeführt.

Generell gilt, dass aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte die Adsorption bei niedrigen Temperaturen bevorzugt ist. Die Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen wurden bei einer Temperatur von 298,15 K aufgenommen. Im Vergleich mit den für Argon bei 87,45 K durchgeführten Simulationen ist also bei Kohlenstoffdioxid mit der Aufnahme einer deutlich

geringeren Stoffmenge zu rechnen. Dies führt zu erheblich verkürzten Simulationszeiten bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands. Es hat sich im Verlauf der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen gezeigt, dass $5 \cdot 10^6$ Monte Carlo-Schritte ausreichend sind, um ein Gleichgewicht zu erreichen und die benötigten thermodynamischen Daten zu bestimmen (Abb. 82). Abgesehen von den über Punktladungen berücksichtigten elektrostatischen Wechselwirkungen wurden die vorgestellten Parametersätze verwendet (Abschnitt 3.4.2).

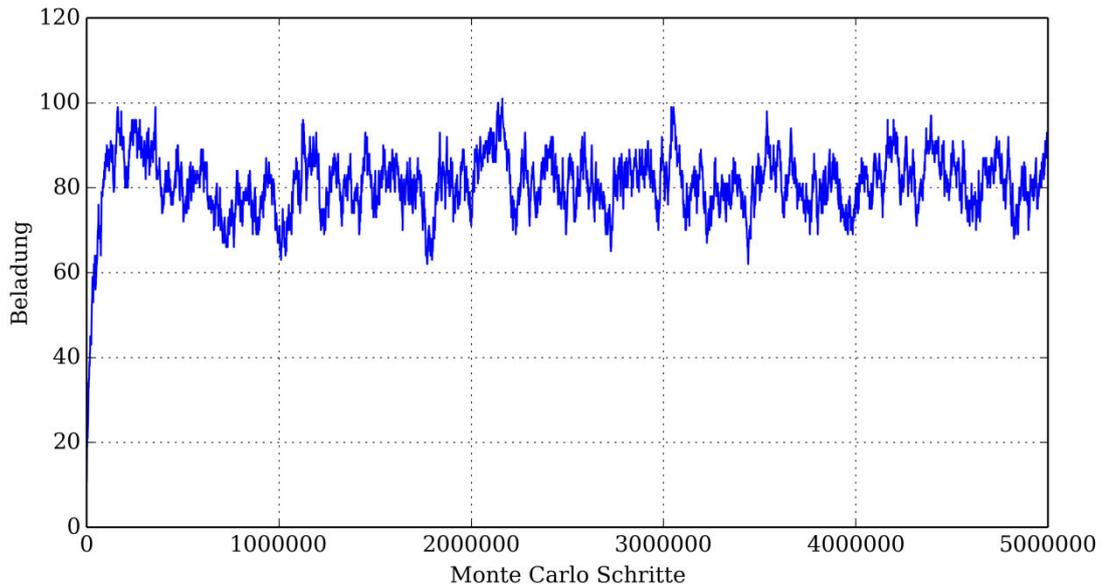


Abb. 82: Entwicklung der Beladung im Verlauf einer Monte Carlo-Simulation für Kohlenstoffdioxid über $5 \cdot 10^6$ Rechenschritte bei einem Druck von 100 kPa für den Zr-fum MOF in einer $2 \times 2 \times 2$ Superzelle.

Ein Vergleich der experimentell erhaltenen Adsorptionsisotherme mit der aus Physisorptionsmessungen erhaltenen Isotherme (Abb. 83) zeigt, dass die adsorbierten Volumina bis zu einem Druck von etwa 40 kPa gut übereinstimmen. Bei höheren Drücken wird das durch den MOF aufgenommene Gasvolumen um bis zu 30 % unterschätzt. Die im Simulationsverlauf abgespeicherten Zwischenstände zeigen, dass bei niedrigen Drücken bis hin zu etwa 50 kPa Kohlenstoffdioxid ausschließlich in den tetraedrischen Poren mit einem Durchmesser von $4,8 \text{ \AA}$ bzw. $5,4 \text{ \AA}$ adsorbiert wird. Es wird dabei maximal in einem Drittel aller Poren jeweils ein Kohlenstoffdioxid-Molekül adsorbiert. Erst bei höheren Drücken wird Kohlenstoffdioxid auch durch die oktaedrischen Poren mit einem Durchmesser von $7,5 \text{ \AA}$ aufgenommen. Hier sind allerdings selbst bei 100 kPa nur die Hälfte aller großen Poren mit jeweils maximal zwei Kohlenstoffdioxid-Molekülen belegt. Ab einem Druck von 40 kPa wird das adsorbierte Volumen im Vergleich zum Experiment durch die Simulation unterschätzt. Eine Ursache für diese Abweichung könnte der zur Beschreibung des Kohlenstoffdioxids verwendete Parametersatz sein. Üblicherweise werden zur Beschreibung von Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen Potentialmodelle verwendet, die die Eigenschaften der

reinen Phase in Simulationen abbilden. Bei der Adsorption in porösen Materialien mit hohem Mikroporenanteil sinkt allerdings die Bedeutung der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen im Vergleich zu den Wechselwirkungen mit dem Gerüst.

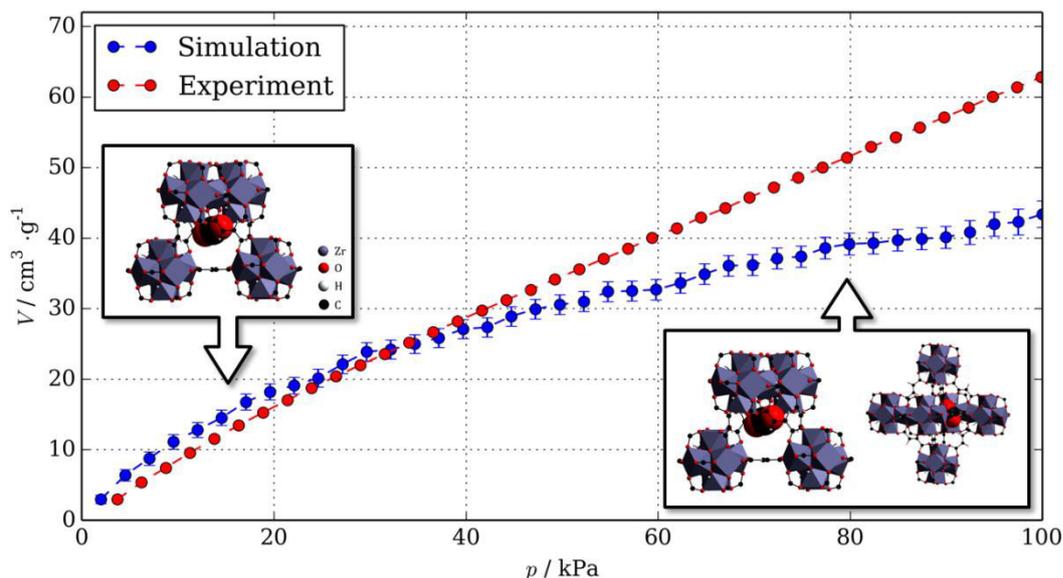


Abb. 83: Vergleich der experimentellen (rot) und der simulierten (blau) Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisotherme des Zr-fum MOF mit eingezeichneter Beladung bei verschiedenen Drücken.

Die zusätzliche Aufnahme eines Kohlenstoffdioxid-Moleküls pro Elementarzelle bedeutet bereits einen Unterschied in der Gasaufnahme von $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Schon ein geringer Fehler in der Beschreibung der Wechselwirkungen kann also zu bedeutenden Abweichungen von Referenzdaten führen. Auch Gitterschwingungen oder Defekte im Gerüst können sich auf die Kapazität der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze auswirken. Gerade durch das Fehlen einzelner Linker kann freies Porenvolumen entstehen, wodurch die Adsorption von zusätzlichen Kohlenstoffdioxidmolekülen ermöglicht wird. Dieses Phänomen wurde bereits bei anderen Zirconium-organischen Gerüsten untersucht [155].

Die isostere Adsorptionswärme (Q_{st}) nimmt im Verlauf der Aufnahme von Kohlenstoffdioxid in das Gerüst von $26,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $25,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab (Abb. 84). Bei niedrigem Bedeckungsgrad wurde für den UiO-66 eine isostere Adsorptionenthalpie von $26,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 303 K für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid bestimmt [10]. Die aus der Simulation für den Zr-fum MOF erhaltenen Adsorptionswärmen liegen also im Bereich der für den UiO-66 gemessenen Werte. Da die Poren des Zr-fum MOF ($4,5 \text{ \AA}$ bzw. $5,4 \text{ \AA}$ und $7,5 \text{ \AA}$) kleiner sind als die des UiO-66 ($7,2 \text{ \AA}$ und $8,3 \text{ \AA}$), sollten sich die isosteren Adsorptionswärmen deutlicher voneinander unterscheiden. Auch dieser Umstand könnte auf zu schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens hindeuten.

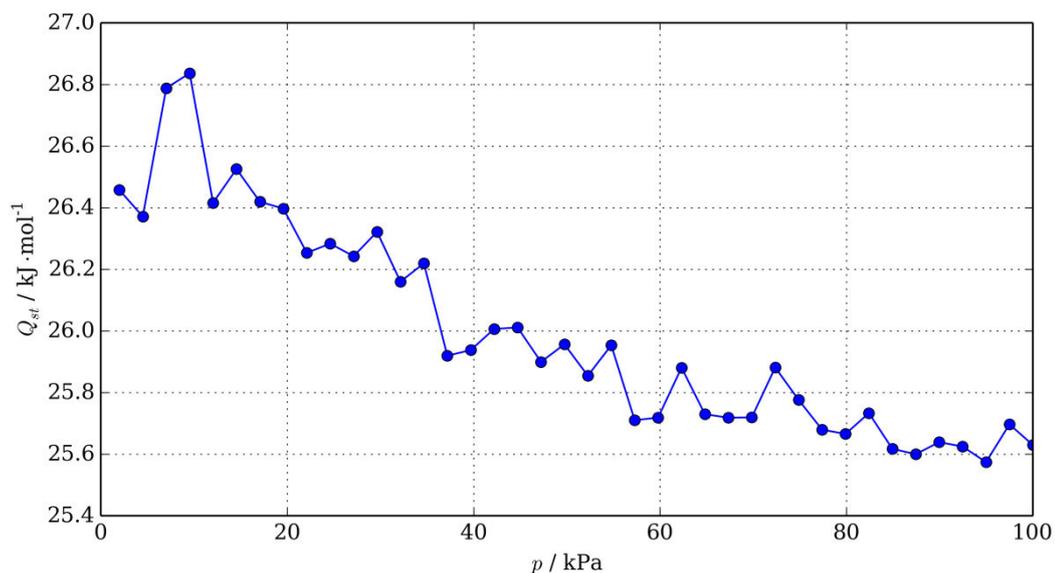


Abb. 84: Isostere Adsorptionswärme (Q_{st}) für die Adsorption von Methan in den Zr-fum MOF.

4.2.2.3 Methan

Die experimentell untersuchte Adsorption von Methan durch den Zr-fum MOF wurde mittels Monte Carlo-Methoden nachvollzogen um den Adsorptionsmechanismus zu untersuchen. Mit Ausnahme des Adsorptiv-Modells wurden bereits zuvor (Abschnitt 4.2.3.1) erfolgreich verwendete Parametersätze und Einstellungen eingesetzt. Um das Erreichen eines Gleichgewichts im Simulationsverlauf zu gewährleisten, sind bedingt durch die zu erwartende geringe Beladung bei 298,15 K bereits weniger als 10^6 Simulationsschritte ausreichend. Zur Verbesserung der Datenbasis für die abschließende statistische Auswertung der Simulationsergebnisse wurden die Berechnungen mit $5\cdot 10^6$ Monte Carlo-Schritten durchgeführt. Die Methanaufnahme wird durch die Simulation über den Bereich der gesamten Isotherme überschätzt (Abb. 85). Bei 100 kPa nimmt das Modell in der

Simulation $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ mehr Methan auf als das Material im Physisorptionsexperiment. Da die Adsorption ein exothermer Prozess ist, wird bei Raumtemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht deutlich weniger Gas adsorbiert als bei tieferen Temperaturen. Da Methan nicht über ein Multipol mit dem Gerüst wechselwirkt, wie es bei Kohlenstoffdioxid der Fall ist, sind die Adsorptionswärmen deutlich geringer. Dies führt dazu, dass die oktaedrischen Poren in dem untersuchten Druckbereich kein Methan aufnehmen. Die Adsorption findet ausschließlich in den tetraedrischen Lücken statt, die jeweils maximal ein Methanmolekül aufnehmen können. Während bei 20 kPa durchschnittlich ein Methanmolekül pro Elementarzelle adsorbiert wird, sind es bei 100 kPa fünf Methanmoleküle. Bei diesen Druck enthalten drei tetraedrische Poren kein Adsorbat. Da die Aufnahme von einem Methanmolekül pro Elementarzelle einem Gasvolumen von $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ entspricht, ist das System also Änderungen am Parametersatz gegenüber besonders empfindlich. Das für die reine Phase entwickelte Methanmodell beschreibt die Adsorption im Zr-fum MOF also bis auf etwa ein Methanmolekül pro Elementarzelle genau.

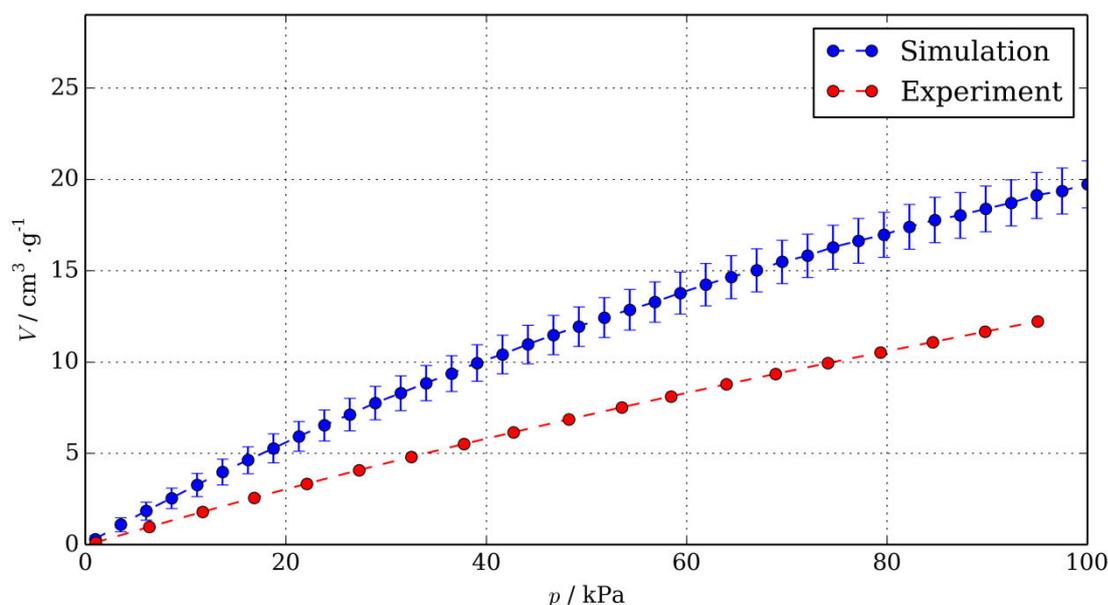


Abb. 85: Experimentelle und simulierte Methan-Adsorptionsisotherme des Zr-fum MOF.

Die nach Gl. 54 aus der Beladung und den Wechselwirkungsenergien berechneten isotheren Adsorptionswärmen (Q_{st}) im betrachteten Druckbereich betragen durchschnittlich $18,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Abb. 86). Für den Mg-MOF-74, dessen zylindrische Poren einen Durchmesser von $10,2 \text{ \AA}$ aufweisen, wurde experimentell eine isostere Adsorptionswärme von $18,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei niedrigem Bedeckungsgrad bestimmt [156]. Für Zeolith 13X (Porendurchmesser 8 \AA) wurde bei niedrigen Bedeckungsgraden eine isostere Adsorptionswärme von $18,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Methanaufnahme bestimmt [157]. Da jeweils nur ein Methanmolekül pro tetraedrischer Pore aufgenommen werden kann, sind die Adsorptionswärmen über weite Teile Isotherme konstant und können mit

Adsorptionswärmern bei geringem Bedeckungsgrad von anderen Materialien verglichen werden. Die für den Zr-fum MOF berechneten Adsorptionswärmern liegen knapp oberhalb der für Mg-MOF-74 und Zeolith 13X bestimmten Werte.

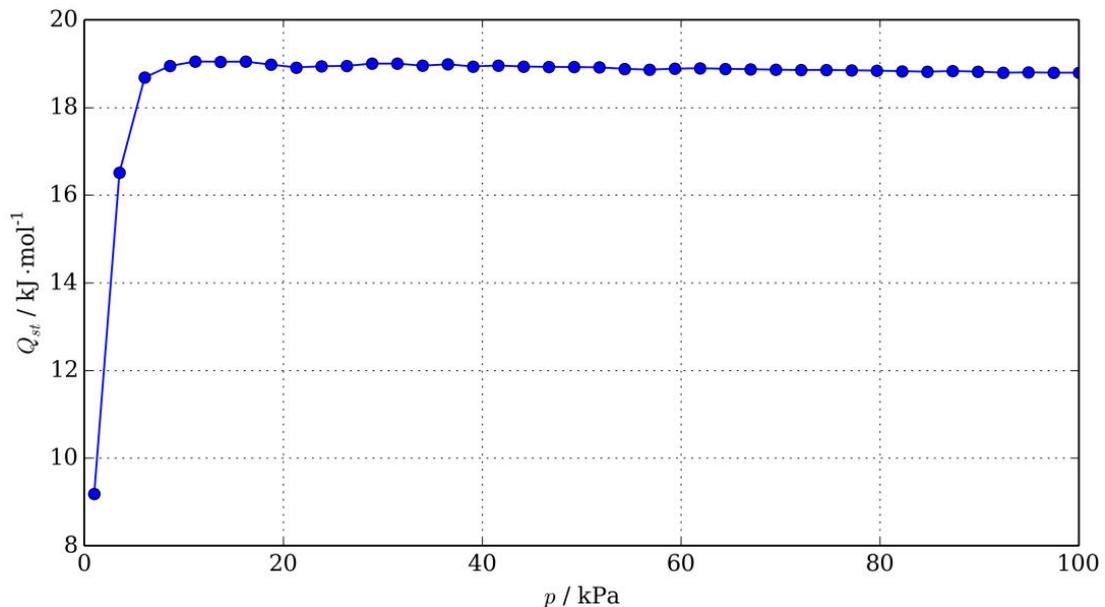


Abb. 86: Verlauf der isosteren Adsorptionswärme bei der Adsorption von Methan durch den Zr-fum MOF.

4.2.3 Selektivität

Die Simulation der Adsorption von Argon im Zr-fum MOF zeigte, dass die Größe des Porenfensters einen erheblichen Einfluss auf die Diffusion des Adsorbats durch das Material und damit auf den Verlauf der gemessenen Isotherme hat. Da der Durchmesser des Porenfensters im Bereich der kinetischen Durchmesser verschiedener Gase liegt, ist dieses Material prinzipiell interessant für Anwendungen im Bereich der Gastrennung. Die kinetischen Durchmesser von Methan und Kohlenstoffdioxid wurden mit 3,82 Å und 3,3 Å bestimmt [158]. Aufgrund dieses Unterschieds sollte die Diffusion von Kohlenstoffdioxid durch das Gerüst des Zr-fum MOFs relativ unproblematisch sein, während die Diffusion von Methan nur eingeschränkt möglich sein sollte. Die Auftrennung von Methan und Kohlenstoffdioxid aus Gasgemischen ist von großer ökonomischer und technischer Bedeutung [159]. Poröse Materialien können zur Gastrennung im Rahmen der Druckwechsel-Adsorption (*pressure swing adsorption, PSA*) verwendet werden. Bei diesem Verfahren wird ein Festbettreaktor, der ein poröses Material als Adsorbens enthält, unter erhöhtem Druck von dem aufzutrennenden Gasgemisch durchströmt. Die Auftrennung kann entweder durch Gleichgewichtsadsorption oder Molekularsiebwirkung erfolgen. Während die Gleichgewichtsadsorption auf der thermodynamisch bevorzugten Adsorption einer der Komponenten des Gasgemisches basiert, erfolgt die Auftrennung aufgrund der Molekularsiebwirkung durch die Poren des Materials, die aufgrund ihrer Größe für eine Komponente der Gasmischung

durchgängiger sind. Die Größe des Porenfenster des Zr-fum MOF würde bei einem Methan-Kohlenstoffdioxid-Gemisch zu einer Trennwirkung nach dem Prinzip eines Molekularsiebs führen. Um zu überprüfen, ob das Material potentiell auch eine Trennwirkung aufgrund von Gleichgewichtsadsorption besitzt, wurden Monte Carlo-Simulationen im großkanonischen (μVT) Ensemble bei 298,15 K mit $5 \cdot 10^6$ Monte Carlo-Schritten durchgeführt. Hierbei wurde ein Methan/Kohlenstoffdioxid-Gasgemisch mit einer 1:1 Zusammensetzung bei verschiedenen Drücken angenommen und der Zr-fum MOF hinsichtlich der selektiven Adsorption aus diesem Gasgemisch untersucht. Aus den Beladungen der Simulationszelle mit Methan und Kohlenstoffdioxid wurde für jeden Druck die Selektivität $S(CO_2/CH_4)$ hinsichtlich Kohlenstoffdioxid nach Gleichung 55 berechnet. Aus diesen Rechnungen wurden die in Tab. 7 aufgelisteten Selektivitäten erhalten (Abb. 87). Es zeigte sich, dass Kohlenstoffdioxid bei allen simulierten Drücken bevorzugt adsorbiert wird. Die Selektivität nimmt mit steigendem Druck ab.

Tab. 7: Berechnete Selektivitäten $S(CO_2/CH_4)$ für den Zr-fum MOF.

p / kPa	$S(CO_2/CH_4)$
1	6,22
10	5,93
100	5,05
1000	5,12
10000	3,99

Bereits in früheren Arbeiten wurden Monte Carlo-Simulationen im großkanonischen (μVT) Ensemble bei 303 K durchgeführt und die Selektivitäten $S(CO_2/CH_4)$ verschiedener vom UiO-66 abgeleiteten Zirconium-organischer Gerüste mit funktionalisierten Linkern bei 100 kPa und 1000 kPa berechnet [10]. Die geringste Selektivität hinsichtlich Kohlenstoffdioxid wurde dabei für den nicht-funktionalisierten UiO-66 berechnet ($S(CO_2/CH_4) = 9,4$ bei 100 kPa, $S(CO_2/CH_4) = 8,9$ bei 1000 kPa). Die Trennwirkung auf Basis der Gleichgewichtsadsorption ist für den Zr-fum MOF also weniger günstig als für den UiO-66.

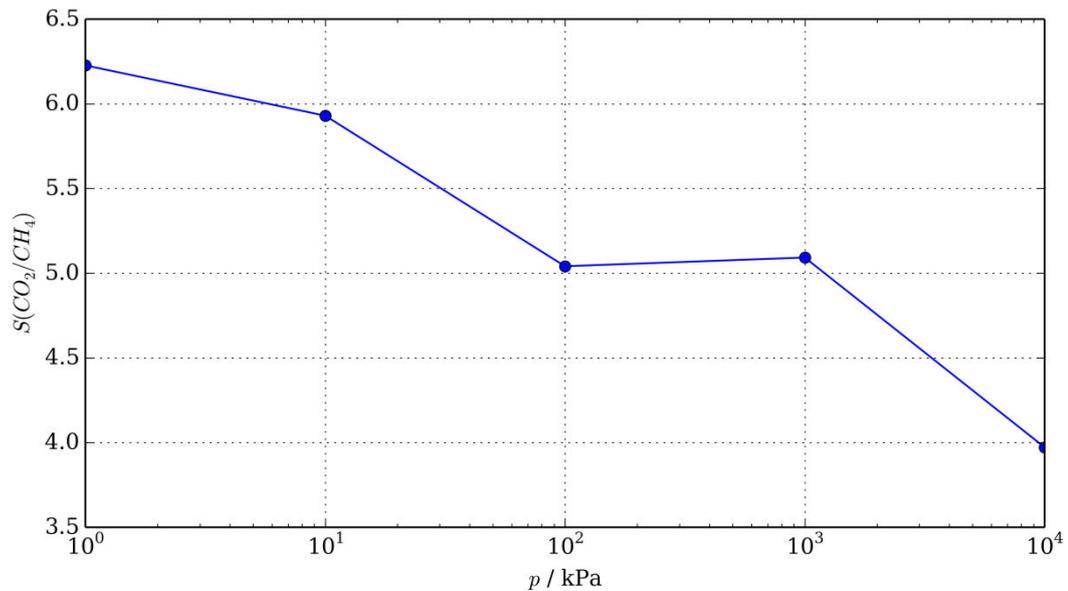


Abb. 87: Berechnete Selektivitäten $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ des Zr-fum MOF hinsichtlich von Kohlenstoffdioxid aus einem 1:1 Gemisch mit Methan bei verschiedenen Drücken.

Der Zr-fum MOF adsorbiert also bevorzugt Kohlenstoffdioxid aus Gemischen mit Methan. Aufgrund der aus den Simulationen gewonnenen Erkenntnisse wurden Methan- und Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen für das Material aufgenommen (Abb. 88). Die experimentellen Daten bestätigen die Simulationsergebnisse, nach denen der Zr-fum MOF bevorzugt Kohlenstoffdioxid aufnimmt, was sich im Vergleich zu Methan, in deutlich höheren Sättigungsvolumina im Verlauf des Adsorptionsexperiments zeigt.

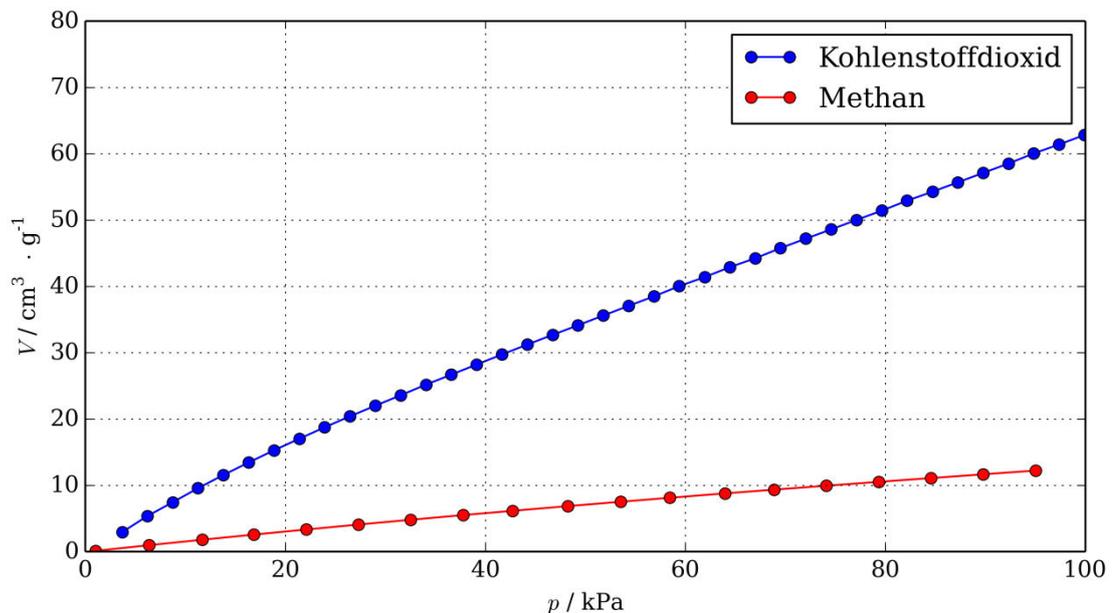


Abb. 88: Experimentelle Kohlenstoffdioxid- (blau) und Methan-Adsorptionsisothermen (rot) des Zr-fum MOF.

4.3 Zr-PPPP MOF

Bei den Zirconium-organischen Gerüsten aus der Reihe der UiO-MOFs, werden die anorganischen Baueinheiten über Terephthalsäure-Anionen (UiO-66), Biphenyldicarbonsäure-Anionen (UiO-67) und Terphenyldicarbonsäure (UiO-68) miteinander verknüpft. Eine Verlängerung der Terphenyldicarbonsäure um einen weitere Phenylring führt zu der Quarterphenyldicarbonsäure. Eine mit Methylgruppen funktionalisierte Variante dieses Linkers (Abb. 89) wurde für die Synthese des Zr-PPPP MOF durch JANN LIPKE verwendet.

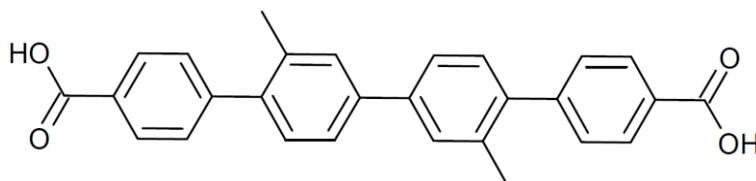


Abb. 89: Darstellung der Struktur des Linkers des Zr-PPPP MOF in protonierter Form.

Durch den Einsatz von Simulationstechniken wurde ein Strukturvorschlag erarbeitet und basierend auf diesem Modell Adsorptionsisothermen und verschiedene Materialeigenschaften simuliert.

4.3.1 Struktur

Im Rahmen der durchgeführten Synthesen konnten keine Einkristalle in ausreichender Qualität erhalten werden, um die Struktur direkt über Röntgenbeugungsmethoden lösen zu können. Ein aus der Röntgenpulverbeugung erhaltenes Diffraktogramm (Abb. 90) des Materials zeigte ein Reflexmuster, das Ähnlichkeiten mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der PIZOFs aufweist.

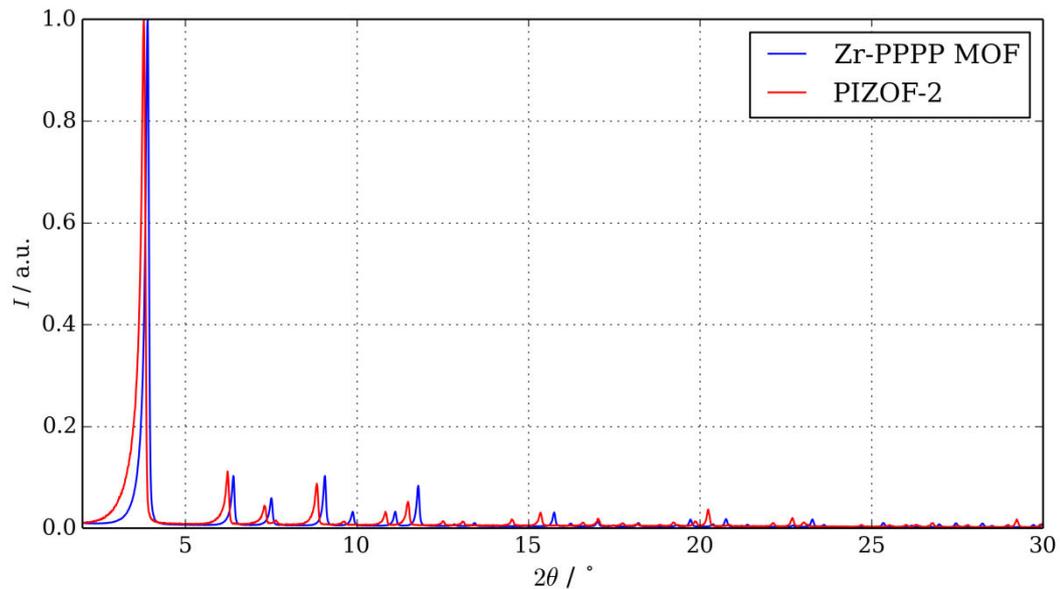


Abb. 90: Vergleich der experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Zr-PPPP MOF und des PIZOF-2.

Aufgrund dieser Ähnlichkeiten wurde bei der Modellbildung davon ausgegangen, dass es sich wie bei den PIZOFs um eine zweifach interpenetrierte Struktur handeln könnte. Die aus der Indizierung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms erhaltenen Gitterkonstanten wurden mit Raumgruppe $Fd-3m$, in der auch die PIZOFs kristallisieren, verfeinert (Gütezahl/*figure of merit*: $FOM = 246,5$). Die erhaltenen Gitterkonstanten ($a = b = c = 38,9082 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) stellten den Ausgangspunkt für die Modellierung der periodischen Struktur dar (Anhang A3). Neben Gerüstschwingungen werden durch thermische Energie auch Rotationen von funktionellen Gruppen um Bindungen induziert. Um die nach der BOLTZMANN-Statistik wahrscheinlichsten Konformationen des Linkers berücksichtigen zu können, wurden zunächst Moleküldynamik-Simulationen an einer vereinfachten Variante des Linkers durchgeführt. Hierbei wurden die Carboxylgruppen entfernt und die beiden äußeren Phenylringe in einer Ebene fixiert. Diese Konformation kann in erster Näherung als die im Gerüst energetisch günstigste Anordnung der äußeren Phenylringe angenommen werden [24]. Nach einer ersten Geometrieoptimierung der Struktur mit dem Universal-Kraftfeld (Konvergenzkriterien: Energie: $2 \cdot 10^{-5} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, Kraft: $0,001 \text{ kcal} \cdot \text{\AA} \cdot \text{mol}^{-1}$) wurde eine *Quenched Dynamics*-Simulation im kanonischen Ensemble mit einer Schrittweite von 1 fs, einer Temperatur von 500 K (ANDERSEN-Thermostat) über eine Gesamtdauer von 1 ns (10^6 MD-Schritte) mit Geometrieoptimierungen nach jeweils 10^4 MD-Schritten durchgeführt. Alle Konformere unterscheiden sich in ihrer Energie maximal um $0,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aus der Simulation ergeben sich vier Anordnungen, die aufgrund ihres geringen Energieunterschieds (wenigert als $10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) mit nahezu der gleichen Wahrscheinlichkeit nach der BOLTZMANN-Statistik auftreten (Abb. 91). Jeweils zwei der vier Konformationen unterscheiden sich lediglich um einen Winkel von

14,8° bezüglich der Methylgruppen. Aufgrund dieser Ergebnisse müssen mögliche Fehlorderungen im Strukturmodell berücksichtigt werden. Im Rahmen einer Vereinfachung wurde der Mittelwert der Atompositionen der einander ähnlichen Konformationen gebildet und eine sich aus diesen Mittelwerten ergebende Struktur erzeugt.

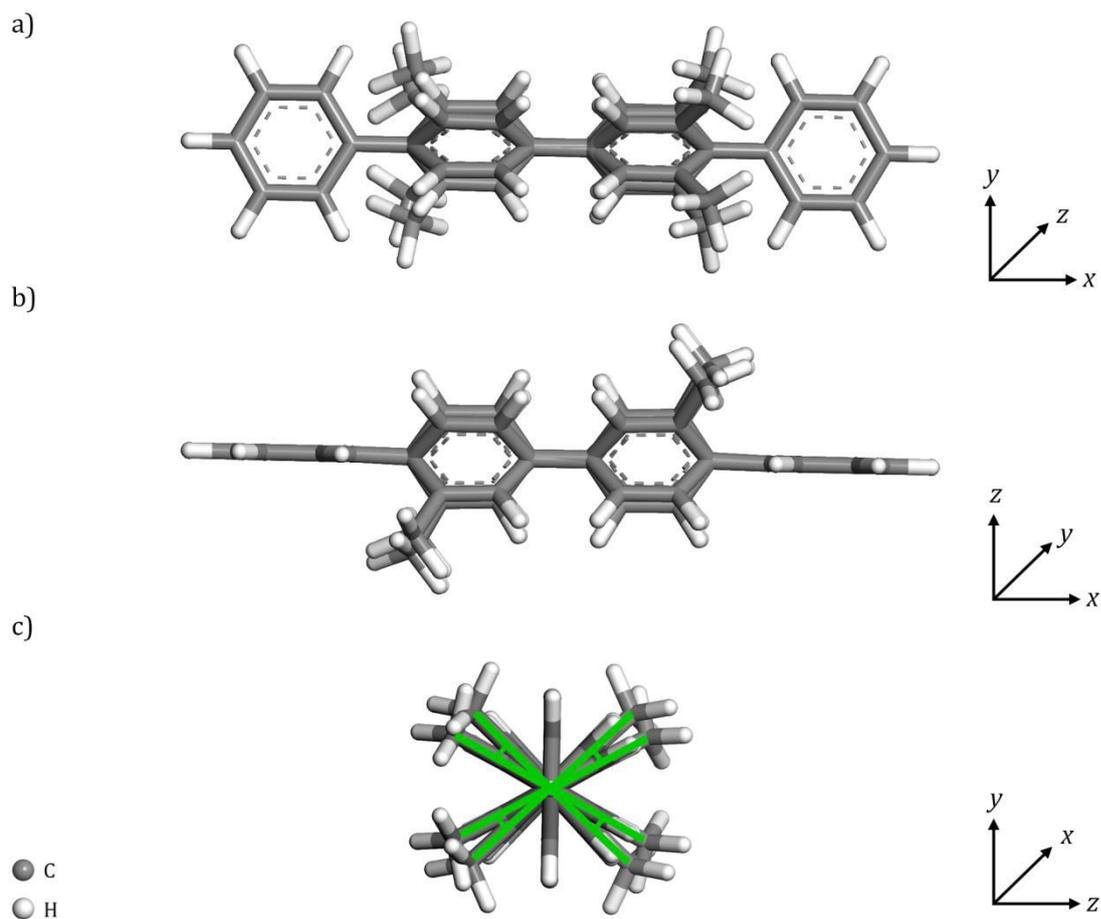


Abb. 91: Überlagerung der vier energetisch günstigsten Konformere des Linkers des Zr-PPPP MOF in zwei verschiedenen Ansichten (a und b) sowie Darstellung der Methylgruppen, die sich um einen Winkel von 14,8° unterscheiden (c, Winkel grün eingefärbt).

Die vier energetisch günstigsten Konformere wurden damit auf zwei Anordnungen reduziert. Das so konstruierte Modell des Linkers kann auf zwei verschiedene Arten in das Gerüst eingebaut werden, die hinsichtlich ihrer BOLTZMANN-Wahrscheinlichkeit äquivalent sind. Deswegen wurde zusätzlich eine Spiegelebene senkrecht zur Verbindungsachse der Phenylringe eingeführt. Für die Simulation der Beugungsdiagramme wurden die Wasserstoffatome wegen des geringen Streuvermögens entfernt. Abhängig von der Wahrscheinlichkeit jeder möglichen Anordnung wurden den Atomen Besetzungszahlen zugewiesen. Den in der Ebene der äußeren Phenylringe liegenden Kohlenstoffatomen wurden Besetzungszahlen von 1, den oberhalb und unterhalb dieser Ebene liegenden Atomen, die Bestandteil von Phenylringen sind, wurden Besetzungszahlen von 0,5 und den

Kohlenstoffatomen der Methyl-Funktionen Besetzungszahlen von 0,25 zugewiesen (Abb. 92). Die sich ergebende Struktur wurde zum Aufbau des Zr-PPPP MOF verwendet.

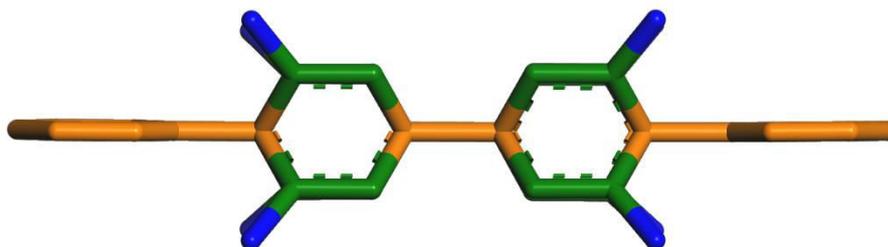


Abb. 92: Besetzungszahlen, die für die Linkerstruktur des Zr-PPPP MOF verwendet wurden: 1 (orange), 0,5 (grün) und 0,25 (blau).

Für die periodische Struktur wurde zunächst eine kubische Elementarzelle mit den aus der Indizierung erhaltenen Gitterparametern erzeugt. Anschließend wurden acht $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ IBUs der aus Einkristalldaten gelösten Struktur des PIZOF-2 kopiert und an den gleichen kristallographischen Koordinaten in die neue Struktur eingefügt. Die anorganischen Baueinheiten wurden über die aus den Moleküldynamik-Simulationen erhaltenen und angepassten Linkermoleküle verbunden. Für die erhaltene Struktur wurde die Raumgruppe *Fd-3m* gefunden. Der von DR. MICHAEL WIEBCKE unternommene Versuch, die erhaltene Struktur mittels RIETVELD-Methoden weiter zu verfeinern, schlug aufgrund des im Vergleich zu den Zirconiumatomen geringen Elektronendichtekontrasts der Kohlenstoffatome fehl. Es wurden unrealistische Bindungsabstände im Bereich der Linker beobachtet. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter, welche die Abweichungen hinsichtlich der Bindungsabstände kompensieren sollen, wurden als Näherung aus der Verfeinerung übernommen. Es wird eine gute Übereinstimmung zwischen dem für den Strukturvorschlag simulierten und dem experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramm beobachtet (Abb. 93). Die gute Übereinstimmung der relativen Intensitäten auch bei größeren Beugungswinkeln zeigt, dass das Strukturmodell die tatsächliche Kristallstruktur mit hoher Genauigkeit annähert, was die getroffenen Annahmen in Bezug auf die Struktur des Linkers im Nachhinein rechtfertigt.

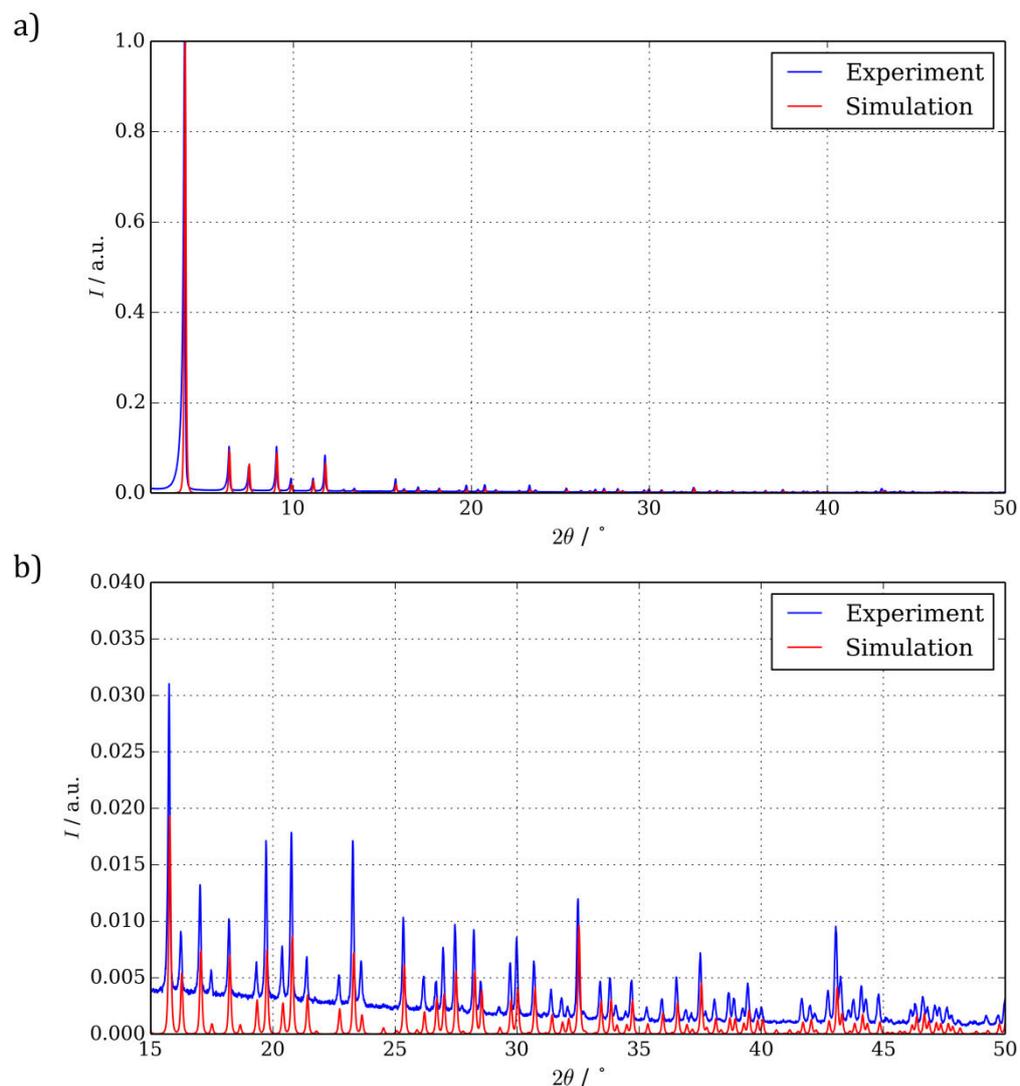


Abb. 93: Vergleich des experimentellen (blau) mit dem für den Strukturvorschlag simulierten (rot) Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Zr-PPPP MOF. Darstellung des Bereichs von 2 bis 50° 2θ (a) und 15 bis 50° 2θ (b).

Die Struktur enthält zwei verschiedene Porentypen, deren Durchmesser von $6,4 \text{ \AA}$ und $12,7 \text{ \AA}$ (Abb. 94) mittels des in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Skripts berechnet wurden. Die kleine Pore wird durch die äußeren Phenylringe der einander durchdringenden Netze zwischen den IBUs gebildet. Die große Pore entspricht der Oktaederlücke eines der beiden Netze mit *fcc*-Topologie und wird durch Linker des jeweils anderen Netzes begrenzt. Die beiden Netze sind nicht miteinander verbunden. Im Gegensatz zu den Linkern der PIZOFs sind die verknüpfenden Dicarboxylate im Strukturmodell des Zr-PPPP MOF nicht durch Dispersionswechselwirkungen in Richtung der benachbarten IBUs gebogen, obwohl dies aufgrund des ähnlichen Strukturaufbaus zu erwarten wäre. Dies ist vermutlich auf das verwendete Kraftfeld zurückzuführen, welches aufgrund seines generellen Charakters nicht in der Lage ist derartige Konformationen zu simulieren.

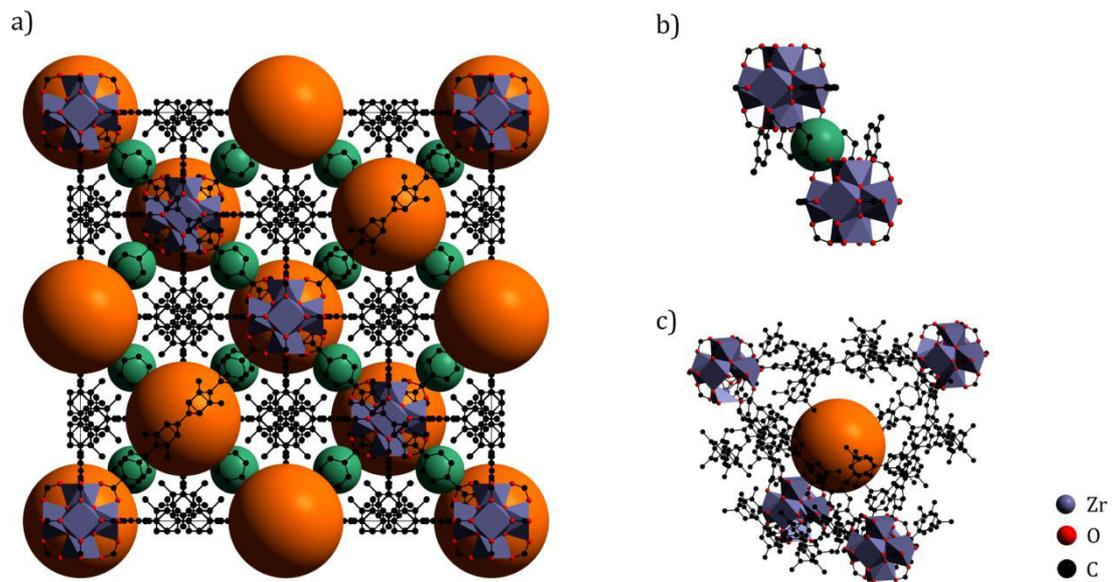


Abb. 94: Darstellung des Strukturmodells des Zr-PPPP MOFs mit hervorgehobenen kleinen Poren in grün und großen Poren in orange (a), kleine Pore mit einem Durchmesser von 6,4 Å (b) und große Pore mit einem Durchmesser von 12,7 Å (c).

Um Adsorptionsisothermen und weitere Materialeigenschaften wie Porenweitenverteilung und spezifische Oberflächen berechnen zu können, wurde analog zu den PIZOF-Modellen durch einen Symmetrieabstieg zu Raumgruppe $Fd-3$ eine weitere Struktur erzeugt, die keine fehlgeordneten Atome enthält.

Das Porensystem des Zr-PPPP MOF wurde mittels Argon-Physisorptionsexperimenten untersucht. Die erhaltene Isotherme zeigt einen charakteristischen Verlauf (Abb. 95), der in analogen Experimenten auch für PIZOF-2 gefunden wurde [19]. Dieses Messergebnis bestätigt die große strukturelle Ähnlichkeit zwischen beiden Materialien. Um den in der BET-Auftragung linearen Bereich der Isothermen zu finden, wurde ein von ROUQUEROL et al. vorgeschlagenes Verfahren angewendet [148]. Eine Porenweitenverteilung wurde durch ein Fitting der Adsorptionsisotherme an eine Kombination von denen im verwendeten NLDFT-Kernel hinterlegten theoretischen Isothermen erhalten. Die durch Regression erhaltene Kurve (berechneter Fehler: 4,6 %) weicht im Bereich zwischen 1 kPa und 10 kPa leicht von den experimentellen Daten ab. Der in diesem Bereich beobachtete stufenförmige Verlauf tritt bei dieser Methode häufig auf und kann durch Sprünge zwischen verschiedenen Schichtdicken des Adsorbats im Modell erklärt werden [111]. Die BET-Oberfläche wurde mit $1992 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt und ist damit deutlich kleiner als die aus Simulationen erhaltenen Oberflächen: Die für das Strukturmodell bestimmte CONNOLLY-Oberfläche beträgt $3563 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und die Solvensoberfläche $3012 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Werden die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 6,4 Å nicht berücksichtigt, ergibt sich eine CONNOLLY-Oberfläche von $1796 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und eine Solvensoberfläche von $1719 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Der Unterschied beider Werte zeigt, dass die BET-Oberflächen bei Metall-

organischen Gerüsten eher als materialspezifische Kennzahlen interpretiert werden sollten, die nicht einer physikalischen Oberfläche entsprechen.

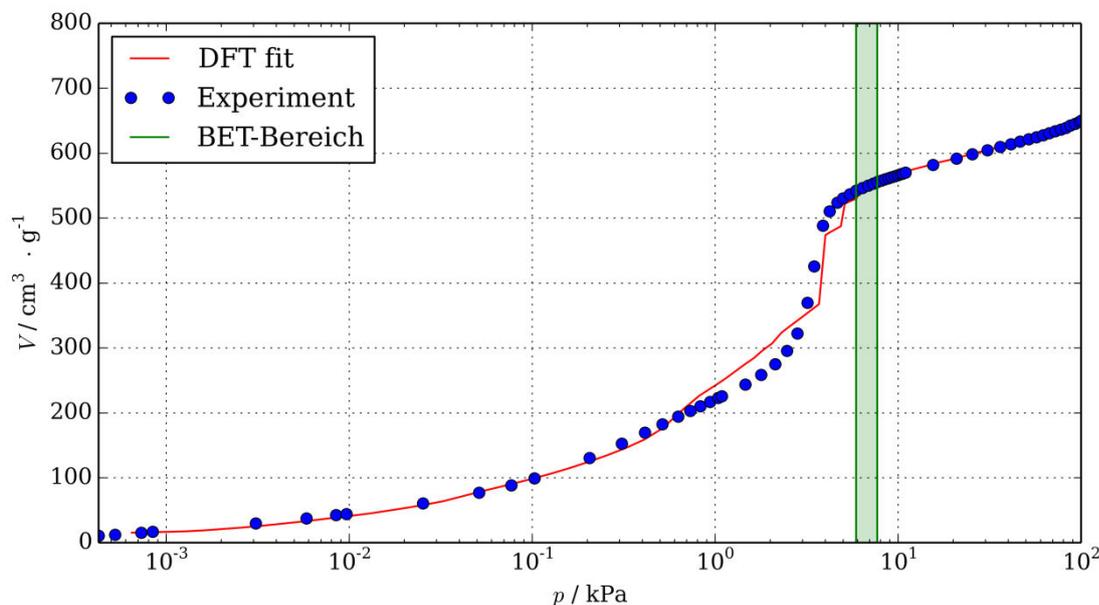


Abb. 95: Experimentell bestimmte Argon-Adsorptionsisotherme des Zr-PPPP MOF (blau) mit für die BET-Auswertung verwendetem Bereich (grün) und dem Fit der Kombination der verschiedenen Modellisothermen des NLDFT-Kernels (rot).

Die aus der experimentell erhaltenen Adsorptionsisotherme berechnete Porenweitenverteilung zeigt ein Maximum bei einem Porendurchmesser von 18 \AA (Abb. 96). Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von dem Durchmesser der größten Pore des Modells, der mit $12,7 \text{ \AA}$ bestimmt wurde. Der Durchmesser einer Pore berechnet sich in den Strukturmodellen aus dem Radius der größtmöglichen Kugel, die ohne mit Atomen der Porenwände zu überlappen in der Pore erzeugt werden kann. Bei der Berechnung der theoretischen Porenweitenverteilung wird der Durchmesser dieser Pore durch die Methylgruppen des Linkers beschränkt. Bei der Berechnung einer Porenweitenverteilung über NLDFT-Methoden werden stark vereinfachte Porenmodelle verwendet, deren Porenwände keine strukturellen Inhomogenitäten (wie beispielweise Methylgruppen) aufweisen. Werden im Rahmen einer Näherung die Methylgruppen bei der Berechnung nicht berücksichtigt, wird ein Durchmesser von $14,2 \text{ \AA}$ erhalten. Auch die Flexibilität der Linkermoleküle kann einen Einfluss auf die Größe der Pore haben. Die Linker der PIZOFs zeigen in der aus Einkristalldaten berechneten Strukturlösung eine leichte Biegung, die möglicherweise auch beim Zr-PPPP MOF auftritt und sich auf die Porengeometrie auswirkt, aber durch die verwendeten Simulationen nicht abgebildet werden kann.

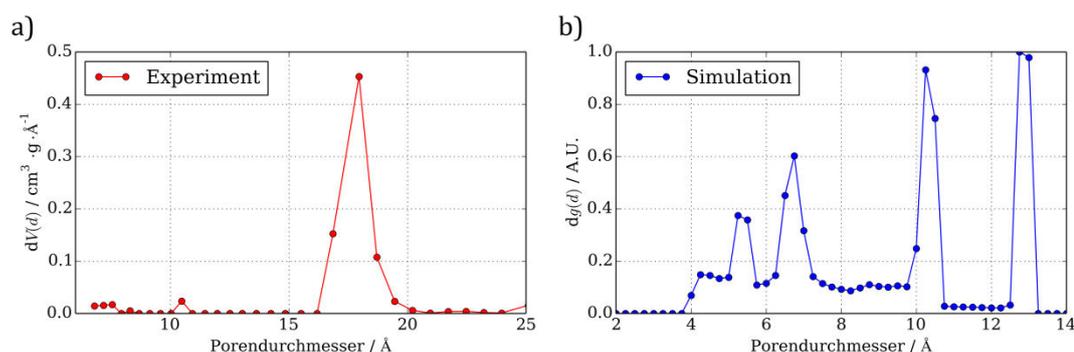


Abb. 96: Gegenüberstellung der mittels NLDFT-Modell aus experimentellen Daten berechneten Porenweitenverteilung (a) und der mit PSDSolv aus dem Strukturmodell errechneten Porenweitenverteilung (b).

Da bisher keine für Metall-organische Gerüste parametrisierte NLDFT-Kernel existieren, wurde ein Modell verwendet, das für zeolithische Materialien entwickelt wurde. Der aus diesem Auswertungsansatz resultierende Fehler wirkt sich möglicherweise ebenfalls auf die erhaltene Porenweitenverteilung aus. Dennoch eignen sich die beschriebenen Methoden um einen Überblick über die Eigenschaften des Materials zu erhalten oder es mit anderen nach dem gleichen Vorgehen charakterisierten Verbindungen zu vergleichen. Das freie Porenvolumen ergibt sich aus der NLDFT-Methode zu $0,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Über die Solvensmethode berechnet sich das freie Volumen anhand des aus den Struktursimulationen erhaltenen Modells zu $0,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Werden die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $6,4 \text{ Å}$ nicht berücksichtigt, ergibt sich ein freies Volumen von $0,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Diese Unterschiede lassen sich ebenfalls auf die bereits diskutierten Näherungen des NLDFT-Modells zurückführen.

4.3.2 Adsorptionsisotherme

Für den Zr-PPPP MOF wurden Physisorptionsmessungen mit Argon bei $87,4 \text{ K}$ durchgeführt und zur Berechnung der BET-Oberfläche und Porenweitenverteilung verwendet. Diese Messungen wurden mittels Monte Carlo-Simulationen im GIBBS-Ensemble zur Aufklärung des Adsorptionsmechanismus nachvollzogen. Es wurden die gleichen Kraftfeldparameter und Einstellungen wie bei der Berechnung der Argon-Adsorptionsisotherme für den Zr-fum MOF verwendet. Die Seitenlänge der Simulationszelle leitet sich von den Gitterparametern ab und beträgt beim Zr-PPPP MOF $38,8839 \text{ Å}$. Dieser Wert ist mehr als doppelt so groß wie der für die Lennard-Jones Potentiale verwendete *cut-off* von $12,5 \text{ Å}$ und somit ausreichend um eine Simulation durchführen zu können. Eine Superzelle muss nicht erzeugt werden. Die Isotherme zeigt einen charakteristischen Verlauf, der auch für PIZOFs mit kurzen Seitenketten, wie PIZOF-2, beobachtet werden kann (Abb. 97). Die experimentelle Isotherme kann in drei verschiedene Bereiche eingeteilt werden. Bis zu einem Druck von etwa $0,1 \text{ kPa}$ nimmt das adsorbierte Gasvolumen langsam zu, anschließend erhöht sich die Steigung, bis es bei etwa

2 kPa zu einer sprunghaften Zunahme des adsorbierten Gasvolumens kommt. Die simulierte Isotherme ist im Vergleich zu den experimentellen Daten systematisch um etwa 6 kPa zu kleineren Drücken verschoben. Diese Abweichung wird bei den verwendeten Potentialmodellen häufig beobachtet, hat aber aufgrund der Systematik keinen Einfluss auf die Interpretation der Ergebnisse [73] [77]. Die im Verlauf der Simulationen abgespeicherten Zwischenstände erlauben eine Interpretation der verschiedenen Bereiche der Isothermen auf molekularer Ebene.

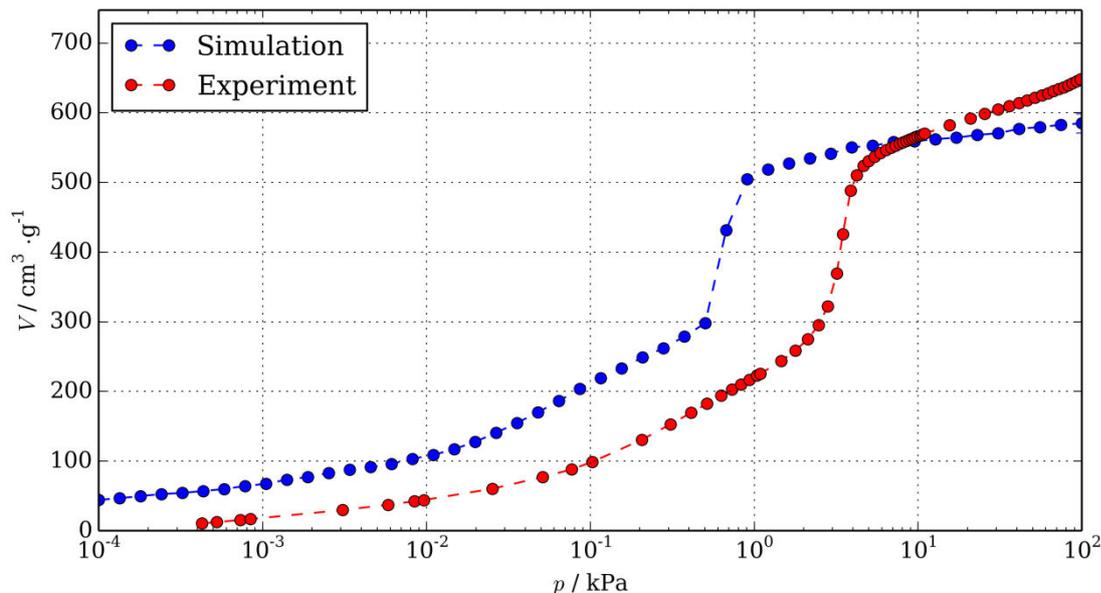


Abb. 97: Experimentelle (rot) und simulierte (blau) Argon-Adsorptionsisotherme des Zr-PPPP MOF.

Der erste Bereich der Isotherme lässt sich in der simulierten Kurve bis zu einem Druck von 10^{-2} kPa beobachten. In diesem Bereich werden bis zu $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ Argon adsorbiert. Hier wird Argon ausschließlich in den kleinen Poren mit einem Durchmesser von $6,4 \text{ \AA}$ und in den Ecken der großen Pore adsorbiert. Eine Auftragung des durch die Lennard Jones-Potentiale erzeugten Potentials zeigt, dass die energetische Umgebung in den kleinen Poren und den Ecken der großen Pore besonders günstig sind (Abb. 98). Dies korreliert mit den niedrigen Drücken, bei denen eine Adsorption in diesem Bereich beobachtet werden kann. Die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Argonatom und Gerüst beträgt in den Ecken der großen Pore $17,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und in den kleinen Poren $17,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Jede der kleinen Poren kann vier Argonatome aufnehmen, in den Ecken der großen Poren findet jeweils ein Argonatom Platz. Wird das im Experiment aufgenommene Volumen in dem ersten Bereich in die Beladung pro Elementarzelle umgerechnet, werden hier maximal 32 Argonatome adsorbiert, in der Simulation werden 96 Argonatome beobachtet.

Jede IBU ist hierbei von 12 Argonatomen umgeben: 8 befinden sich in den kleinen Poren und 4 in den Ecken der großen Pore, woraus sich bei 8 IBUs pro Elementarzelle die Beladung von 96 Argonatomen ergibt. Da im Experiment nur 32 Atome aufgenommen werden, legt dies nahe, dass ein Teil der Adsorptionsplätze nicht zugänglich ist. Da die Poren mit einem Durchmesser von $6,4 \text{ \AA}$ von den äußeren Phenylringen der Linker begrenzt werden, es keine Porenfenster gibt und Gitterschwingungen bei 87 K wenig ausgeprägt sind, kann angenommen werden, dass dieser Porentyp nicht zugänglich ist. Experimentell werden also zunächst nur die Adsorptionsplätze im Bereich der Ecken der großen Pore belegt.

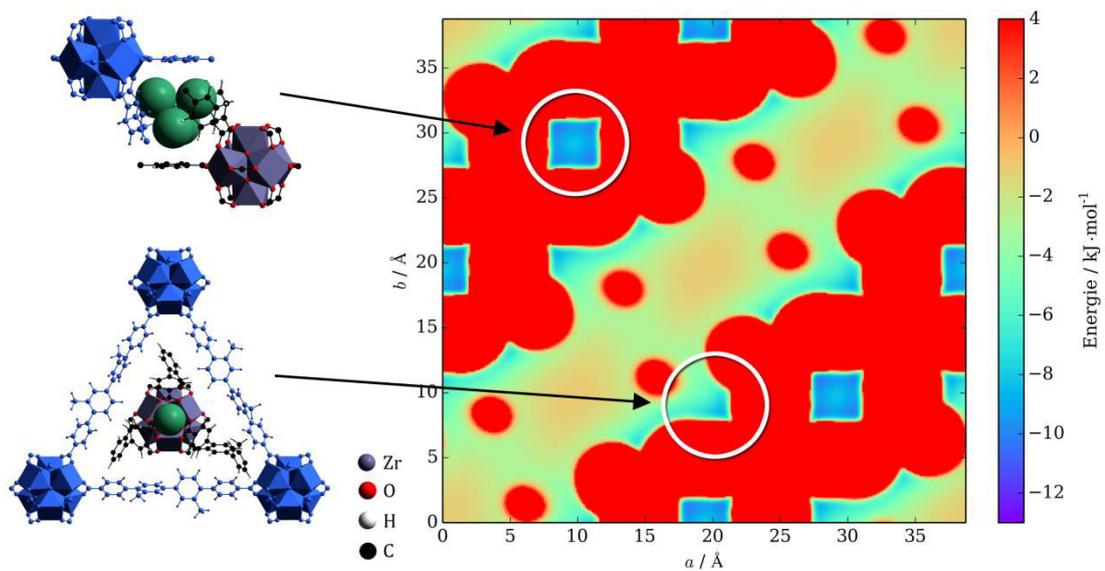


Abb. 98: Die beiden günstigsten Adsorptionsplätze des Zr-PPPP MOF (jeweils eines der interpenetrierenden Netze ist blau eingefärbt) und ihre Positionen in einem Diagramm, welches das durch die LENNARD JONES-Potentiale der Gerüst-atome aufgespannte Potentialfeld zeigt (Querschnitt durch die Elementarzelle bei $z = 0,5$).

Um diese Hypothese abzusichern, wurden Simulationen mit einer Struktur durchgeführt, in der diese Poren mit Pseudoatomen blockiert sind, deren LENNARD JONES-Potentiale ausschließlich repulsiv mit der Umgebung wechselwirken und somit nicht die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat beeinflussen. Die erhaltene Isotherme (Abb. 99) stimmt im ersten Bereich der Isotherme sehr gut mit dem Experiment überein. Für die folgenden Betrachtungen wurde die simulierte Adsorptionsisotherme verwendet, bei der die kleinen Poren blockiert sind.

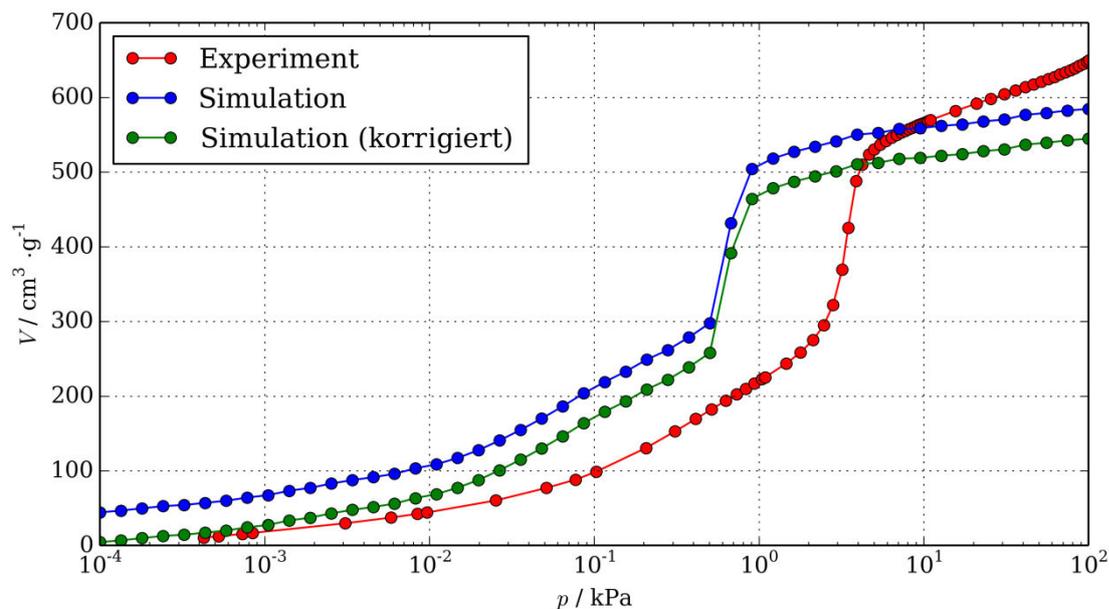


Abb. 99: Vergleich zwischen der experimentellen Isotherme (rot), der simulierten Isotherme ohne ein Blockieren der kleinen Poren (blau) und dem Ergebnis der Simulation in der die Poren mit einem Durchmesser von $6,4 \text{ \AA}$ durch Pseudoatome blockiert wurden (grün).

Es zeigt sich, dass ein Blockieren der kleinen Poren keinen Einfluss auf den Verlauf der übrigen Isotherme hat, es handelt sich lediglich um eine systematische Verschiebung entlang der Ordinate. Beide Adsorptionsplätze führen dem Betrag nach zu ähnlichen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens, sodass sie bei ähnlichen Drücken gefüllt werden und eine Unterscheidung über die Isotherme nicht möglich ist. Bei 10^{-2} kPa nimmt die Steigung der simulierten Isotherme leicht zu, bis es bei $0,5$ kPa zu einer sprunghaften Zunahme des adsorbierten Gasvolumens kommt. In diesem Bereich bildet sich eine Monolage Argonatome an der Wand der Pore mit einem Durchmesser von $12,4 \text{ \AA}$. Hier überschätzt die Simulation die Beladung des Adsorbens um etwa 100 Argonatome pro Elementarzelle. Möglicherweise ist dies auf die Unterschiede zwischen tatsächlicher Kristallstruktur und Strukturmodell zurückzuführen: Die Methylgruppen an den beiden zentralen Phenylringen der Linker sind in dem Modell in Raumgruppe $Fd-3$ in Richtung der Mitte der großen Pore ausgerichtet. Das Fehlordnungmodell deutet hier eine Flexibilität an, die in Monte Carlo-Simulationen nicht berücksichtigt werden kann. Auch eine Durchbiegung der Linker sowie Defekte und noch im Gerüst vorhandene Gastmoleküle können sich auf die Kapazität der Adsorptionsplätze im Bereich der Monolage auswirken. Bei $0,5$ kPa ist die Monolage in der Simulation vollständig und der noch freie Porenraum wird durch Argon gefüllt (Abb. 100). Nach diesem kondensationsähnlichen Prozess bis zum Endpunkt der Isotherme wird nur noch wenig Argon aufgenommen. Die geringe Volumenzunahme in diesem Bereich ist auf die zunehmend dichtere Packung des Adsorbats zurückzuführen, wodurch noch wenige Argonatome zusätzlich aufgenommen werden können. Bei 100 kPa wird das adsorbierte

Volumen durch die Simulation um etwa 8 % unterschätzt. Ursache für diese Abweichung sind vermutlich Gerüstschwingungen und die Flexibilität der Linker, wodurch bei zunehmender Beladung neue Adsorptionsplätze entstehen könnten (z.B. durch ein Verkippen der Phenylringe des Linkers). Beides kann durch die verwendeten Monte Carlo-Methoden nicht abgebildet werden. Das Gerüst wird als unbeweglich angenommen, da der zu untersuchende Phasenraum sonst zu groß und die benötigte Rechendauer zu hoch wird.

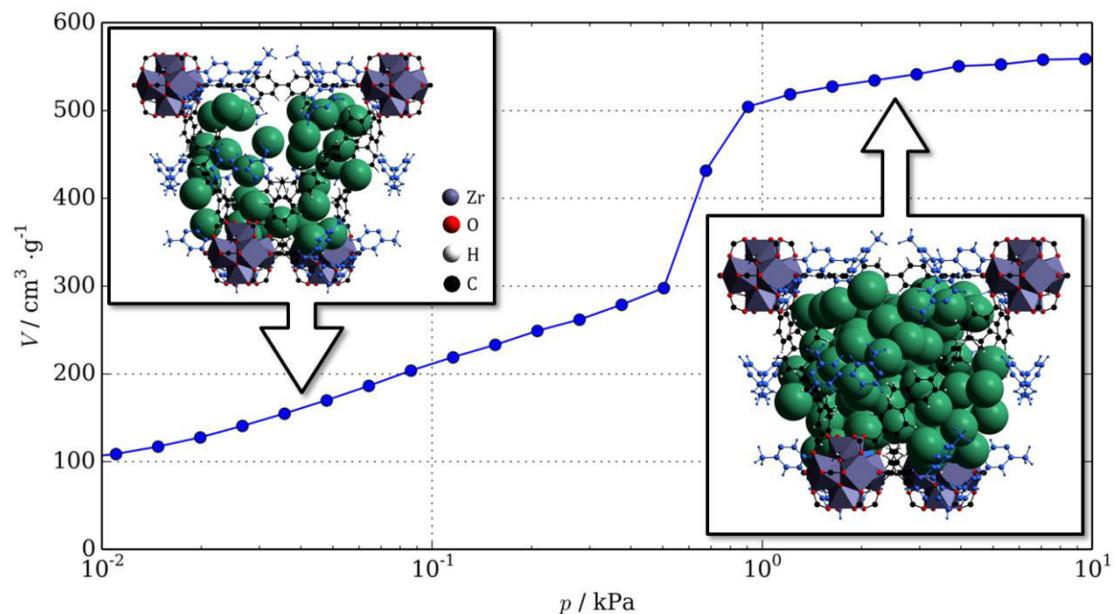


Abb. 100: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon im Zr-PPPP MOF: Bis zu einem Druck von 0,5 kPa bildet sich eine Monolage in der großen Pore aus, anschließend kondensiert Argon im freien Volumen und füllt die Pore.

Der Verlauf der isothermen Adsorptionswärme (Q_{st}) und des Adsorptionspotentials während der Argon-Adsorption durch den Zr-PPPP MOF zeigt die energetische Heterogenität der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze (Abb. 101). Nach vollständiger Belegung der günstigsten Adsorptionsplätze in den Ecken der großen Pore nimmt die isotherme Adsorptionswärme von $17,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis auf $13,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ab, während sich eine Monolage ausbildet. Die Kondensation von Argon im Porenraum korreliert mit einer Abnahme auf $12,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die durch den steigenden Anteil der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen geprägt ist.

Der postulierte Adsorptionsmechanismus wird durch den Verlauf des Adsorptionspotentials unterstützt. Die Belegung der günstigsten Adsorptionsplätze kann durch die aus Physisorptionsmessungen erhaltenen Daten nicht aufgelöst werden, da die entsprechende Zunahme des Adsorptionspotentials bei Drücken unterhalb von 10^{-4} kPa beobachtet werden könnte. Eine Messung bei diesen Drücken ist technisch anspruchsvoll und mit den zur Verfügung stehenden Geräten nicht umsetzbar, da sich die nötige Zeit bis zur Einstellung eines Gleichgewichts stark erhöht und die

Standardabweichung aufgrund der geringen adsorbierten Gasmenge stark zunimmt. Während die Adsorbat-Monolage ausgebildet wird, nimmt das Adsorptionspotential langsam zu und steigt während der Kondensation des Argons im Porenraum stark an.

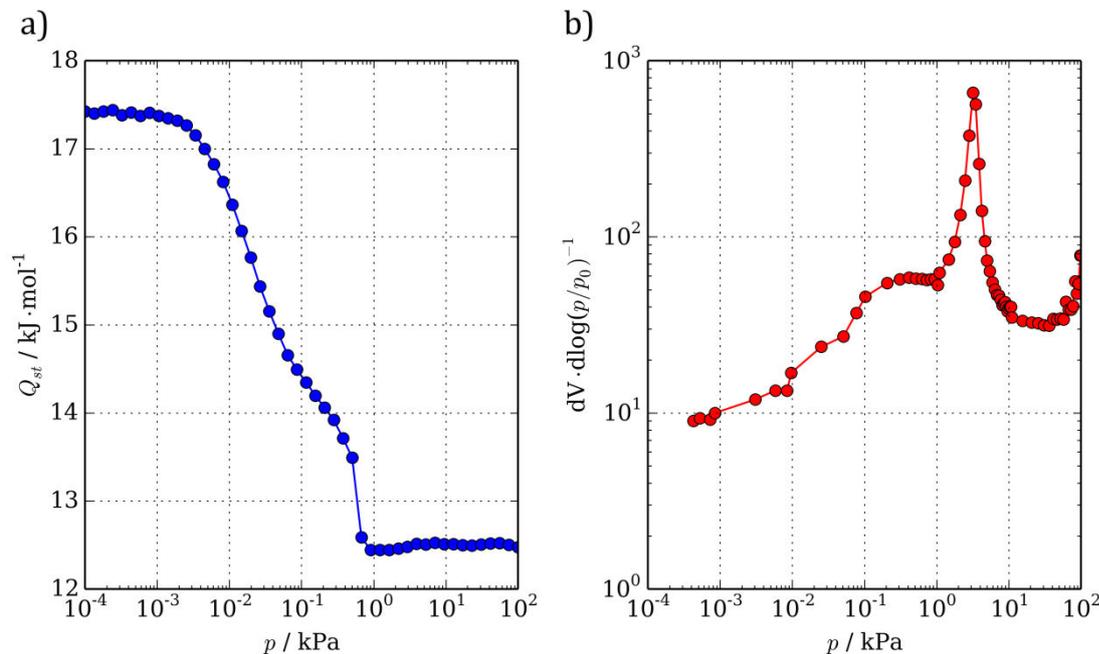


Abb. 101: Aus Simulationsdaten erhaltene isostere Adsorptionswärme (a) und aus experimentellen Daten berechneter Verlauf des Adsorptionspotentials (b) der Argon-Adsorption durch den Zr-PPPP MOF.

4.4 Porous interpenetrated zirconium-organic frameworks

Ein bedeutender Teil dieser Arbeit ist der Untersuchung der Eigenschaften der porösen interpenetrierten Zirconium-organischen Gerüste, den so genannten PIZOFs, gewidmet. Neben der Modellierung der einzelnen Materialien, deren Strukturen nicht aus Einkristalldaten gelöst werden konnten, wurden Adsorptionsisothermen und daraus abgeleitete Daten wie Porenweitenverteilungen, Oberflächen und freie Volumina mittels Simulationsmethoden berechnet. Der Fokus wurde hierbei auf drei Alkoxy-funktionalisierte PIZOFs (PIZOF-2, PIZOF-5, PIZOF-11) und drei PEG-funktionalisierte PIZOFs (PIZOF-7, PIZOF-10, PIZOF-22) gelegt. Zur Untersuchung der Stabilitäten dieser Materialien wurden PIZOF-2, PIZOF-9 und PIZOF-20 einander gegenübergestellt.

4.4.1 Strukturen

Ausgangspunkt aller Strukturmodellierungen war die aus Einkristalldaten gelöste Struktur des PIZOF-2, der am zentralen Phenylring mit Methoxygruppen funktionalisiert ist. Alle im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen

aus der Klasse der PIZOFs wurden mit Materials Studio ausgehend von dem Strukturmodell des PIZOF-2 erzeugt. Alle PIZOFs kristallisieren im kubischen Kristallsystem in Raumgruppe $Fd-3m$. Die Gitterkonstanten unterscheiden sich nur geringfügig (PIZOF-2: $a = 39,8144 \text{ \AA}$, PIZOF-1: $a = 39,845 \text{ \AA}$, PIZOF-8: $a = 39,8015 \text{ \AA}$). Der dadurch erzeugte Fehler kann bei den durchgeführten Untersuchungen (z.B. der Simulation von Adsorptionsisothermen) vernachlässigt werden. Bei der Strukturmodellierung unter Zuhilfenahme des Universal-Kraftfelds wurden zwei aufeinander basierende Simulationsstrategien verfolgt. Zunächst wurde die jeweilige Struktur ausgehend vom Modell des PIZOF-2 manuell modelliert und die erhaltene Struktur in Raumgruppe $Fd-3$ geometrieoptimiert. Anschließend wurde die erhaltene Struktur in die Raumgruppe $P1$ überführt. An diesen Modellen wurden *Quenched Dynamics* Simulationen durchgeführt, mit deren Hilfe Strukturen im energetischen Minimum erhalten wurden. Die Strukturen in Raumgruppe $Fd-3$ sollen dabei einen Mittelwert der möglichen Seitenkettenkonformationen darstellen. Mit Ausnahme der untersuchten kurzkettigen PIZOFs (PIZOF-2, PIZOF-9, PIZOF-20) wurden auf diese Weise für jedes poröse interpenetrierte Zirconium-organische Gerüst zwei verschiedene Strukturmodelle erhalten, die in späteren Simulationen hinsichtlich ihrer Eigenschaften weiter untersucht wurden.

Bei den Simulationen unter Beibehaltung der Raumgruppensymmetrie nehmen alle Seitenketten die gleiche Konformation ein. Hierbei sind die Substituenten überwiegend gestaffelt angeordnet (Abb. 102). Die längeren Seitenketten von PIZOF-11 (Undecoxy-Funktion) und PIZOF-10 (2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy-Funktion) sind so ausgerichtet, dass jeweils zwei an gegenüberliegende Linker gebundene Ketten parallel aneinander vorbei verlaufen. Diese Anordnung führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Konformation durch Dispersionswechselwirkungen (Abb. 102). Diese Strukturen wurden als Startpunkt für Moleküldynamik-Simulationen bei 500 K verwendet, deren Zwischenstände in regelmäßigen Abständen geometrieoptimiert und abgespeichert wurden. Hierbei wurden zusätzlich zu den Seitenketten auch die Atompositionen des zentralen Phenylrings freigegeben. Auf diese Weise können weitere Teile des Konformationsraums erreicht werden. Nach den *Quenched Dynamics* Simulationen wurden die erhaltenen Strukturen nach Energien sortiert und jeweils die Struktur der niedrigsten Energie ausgewählt. Die erhaltenen Modelle unterscheiden sich hinsichtlich der Seitenkettenkonformationen erheblich von den unter Erhaltung der Raumgruppensymmetrie geometrieoptimierten Strukturen (Abb. 103). eine Stabilisierung der Konformationen findet nicht mehr ausschließlich über eine Annäherung der Seitenketten untereinander statt, wie beispielweise bei PIZOF-11, sondern es treten auch Anordnungen auf, bei denen die Seitenketten sich entlang der Porenwände ausrichten (PIZOF-7 und PIZOF-10).

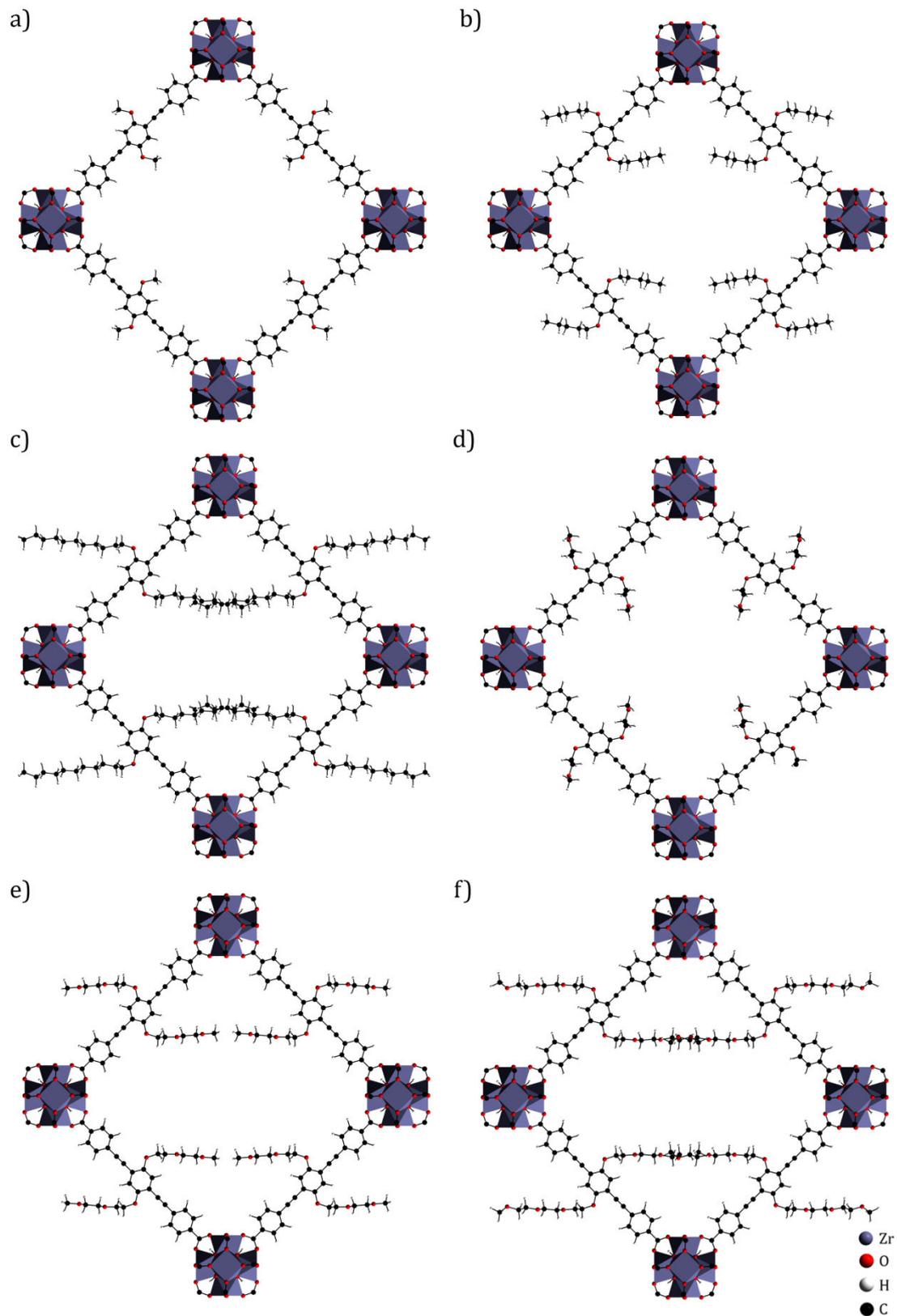


Abb. 102: Ausschnitte der Strukturen, die aus Geometrieoptimierungen unter Erhalt der Raumgruppensymmetrie berechnet wurden: PIZOF-2 (a), PIZOF-5 (b), PIZOF-11 (c), PIZOF-22 (d), PIZOF-7 (e), PIZOF-10 (f).

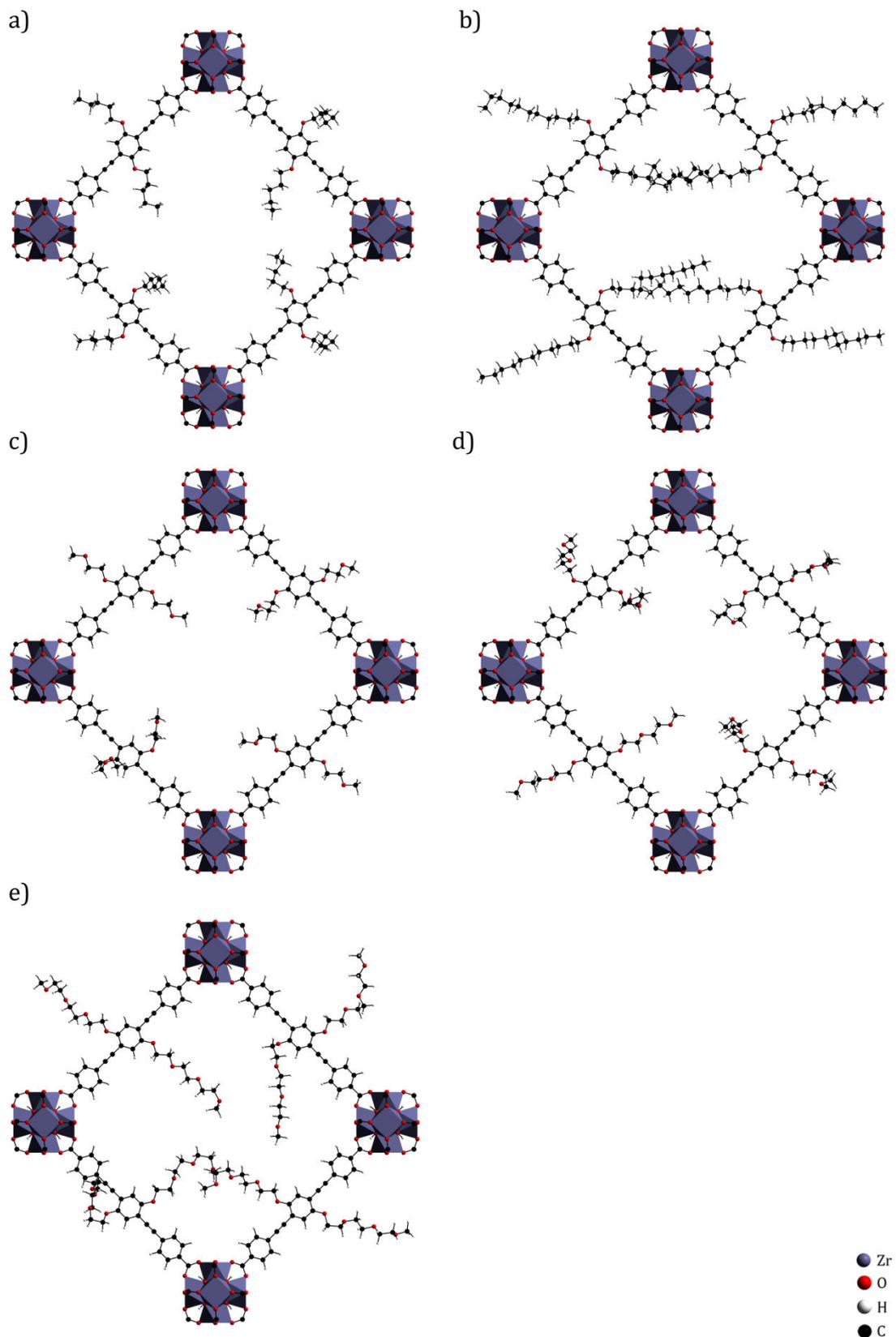


Abb. 103: Ausschnitte der Strukturen, die aus *Quenched Dynamics* Simulationen in der Raumgruppe $P1$ erhalten wurden: PIZOF-5 (a), PIZOF-11 (b), PIZOF-22 (c), PIZOF-7 (d) und PIZOF-10 (e).

Die aus den verschiedenen Simulationsansätzen erhaltenen Strukturmodelle können als Extrema der möglichen Anordnungen der Seitenketten innerhalb des

Porenraums interpretiert werden: Eine symmetrische Variante, bei der die Konformationen der Seitenketten als Mittelwert aller denkbaren Anordnungen betrachtet werden und Strukturen, deren Seitenketten voneinander unabhängig sind und individuelle Konformationen einnehmen können. Ein Vergleich der aus Kraftfeldrechnungen für beide Modelle erhaltenen Energien kann dem Anhang entnommen werden (Anhang A18). In Monte Carlo-Simulationen zur Berechnung von Adsorptionsisothermen kann die Beweglichkeit der Seitenketten nicht angemessen berücksichtigt werden, weil sich damit der zu untersuchende Konformationsraum erheblich vergrößern und damit die benötigte Rechenzeit um ein Vielfaches zunehmen würde. Die Flexibilität der Seitenketten wurde mittels Moleküldynamik-Simulationen untersucht und wird in einem der folgenden Kapitel ausführlich diskutiert (Abschnitt 4.4.2).

Die verschiedenen Strukturen werden im Folgenden entsprechend der verwendeten Simulationsstrategie benannt: Modelle, die aus Geometrieoptimierungen in Raumgruppe *Fd-3* erhalten wurden, werden als PIZOF-X *Fd-3* bezeichnet (X entspricht der Nummer des PIZOFs). Strukturen, die aus *Quenched Dynamics* Simulationen erhalten wurden, werden als PIZOF-X *P1* bezeichnet (X entspricht der Nummer des PIZOFs).

Die Strukturen von PIZOF-9 und PIZOF-20 wurden unabhängig von den anderen hier genannten Alkoxy- und PEG-funktionalisierten PIZOFs modelliert (Abb. 104). An diesen Verbindungen wurden keine Simulationen zum Adsorptionsverhalten durchgeführt, sondern Untersuchung zum Einfluss der Linkerkonformationen auf die Stabilität der jeweiligen Verbindung. Der Linker von PIZOF-9 wurde am zentralen Phenylring mit zwei *para*-ständigen Isopropyl-Substituenten ausgestattet. Die Modellierung wurde in Raumgruppe *Fd-3* durchgeführt. PIZOF-20 unterscheidet sich von den zuvor synthetisierten PIZOFs durch eine Funktionalisierung an allen drei Phenylringen des Linkers. Der zentrale Phenylring wurde wie PIZOF-2 mit zwei Methoxygruppen ausgestattet, während die beiden äußeren Phenylringe jeweils in *meta*-Position zur Carboxylgruppe mit einem Methoxysubstituenten funktionalisiert wurden. Die vier Substituenten pro Linker lassen sich in Raumgruppe *Fd-3* nicht modellieren. Die Struktur wurde daher in die translationsgleiche Untergruppe *F23* überführt, mit der eine Modellierung von vier Substituenten an den genannten Positionen des PIZOF-Linkers möglich ist. Die Strukturen wurden abschließend mit dem Universal-Kraftfeld geometrieoptimiert, wobei das gesamte Gerüst mit Ausnahme der Seitenketten als unbeweglich angenommen wurde.

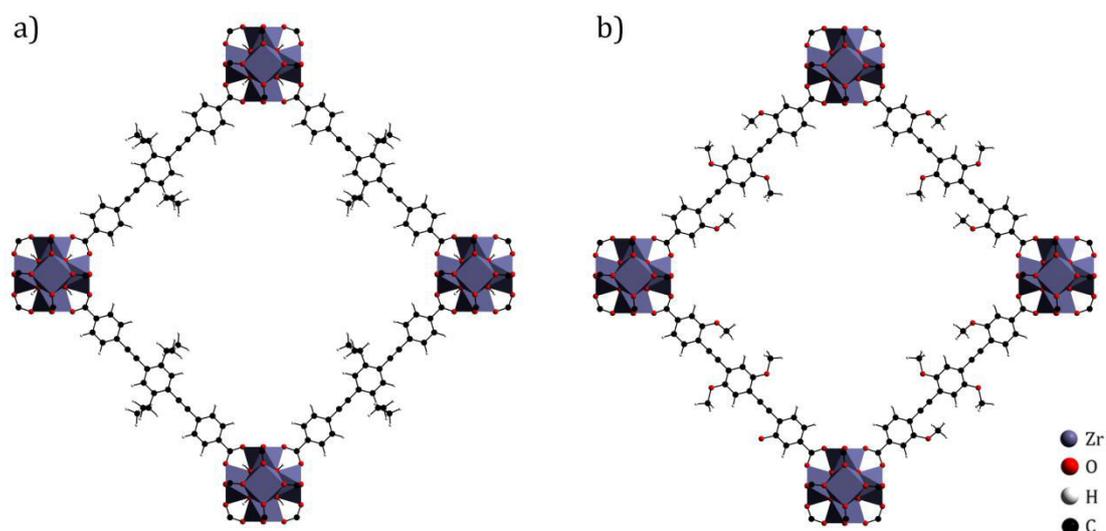


Abb. 104: Ausschnitte der Strukturen von PIZOF-9 (a) und PIZOF-20 (b), die durch Geometrieoptimierung unter Beibehaltung der Raumgruppensymmetrie erhalten wurden.

Für beide Strukturen ergaben sich im Anschluss an die Strukturmodellierung teilweise erhebliche Verdrehungen der äußeren Phenylringe gegenüber der angrenzenden Carboxylatfunktionen. Der Einfluss dieser durch sterische Wechselwirkungen bedingten Auslenkung auf die Stabilität der jeweiligen Materialien wird in einem der folgenden Kapitel diskutiert (Abschnitt 4.4.2).

Die verschiedenen PIZOFs wurden mittels Argon-Physisorption charakterisiert. Die von JANN LIPPKE gemessenen Isothermen wurden mittels der Software ASiQWin von Quantachrome Instruments ausgewertet. Eine konsistente Bestimmung der BET-Oberflächen, die unterschiedliche Isothermenverläufe berücksichtigt, ist durch das von ROUQUEROL et al. vorgeschlagene Vorgehen möglich [148]. Es wurden jeweils die ersten vier Punkte im vorgeschlagenen Bereich verwendet, die in der BET-Auftragung eine Gerade ergeben. Aus dem Ordinatenabschnitt wurden die BET-Oberflächen erhalten. Um diskrete Porenweitenverteilungen berechnen zu können, wurden die im NLDFT-Kernel „Ar at 87 K_zeolites/silica (cylindr. pore, NLDFT ads. branch model)“ hinterlegten theoretischen Isothermen an die jeweiligen experimentell bestimmten Isothermen angepasst (Abb. 105). Die im Rahmen dieser Auswertung auftretenden Stufen sind Abweichungen, die bei der Anwendung dieser Methode häufig auftreten. Sie werden durch Übergänge zwischen verschiedenen Schichtdicken des Adsorbats im Modell hervorgerufen [111].

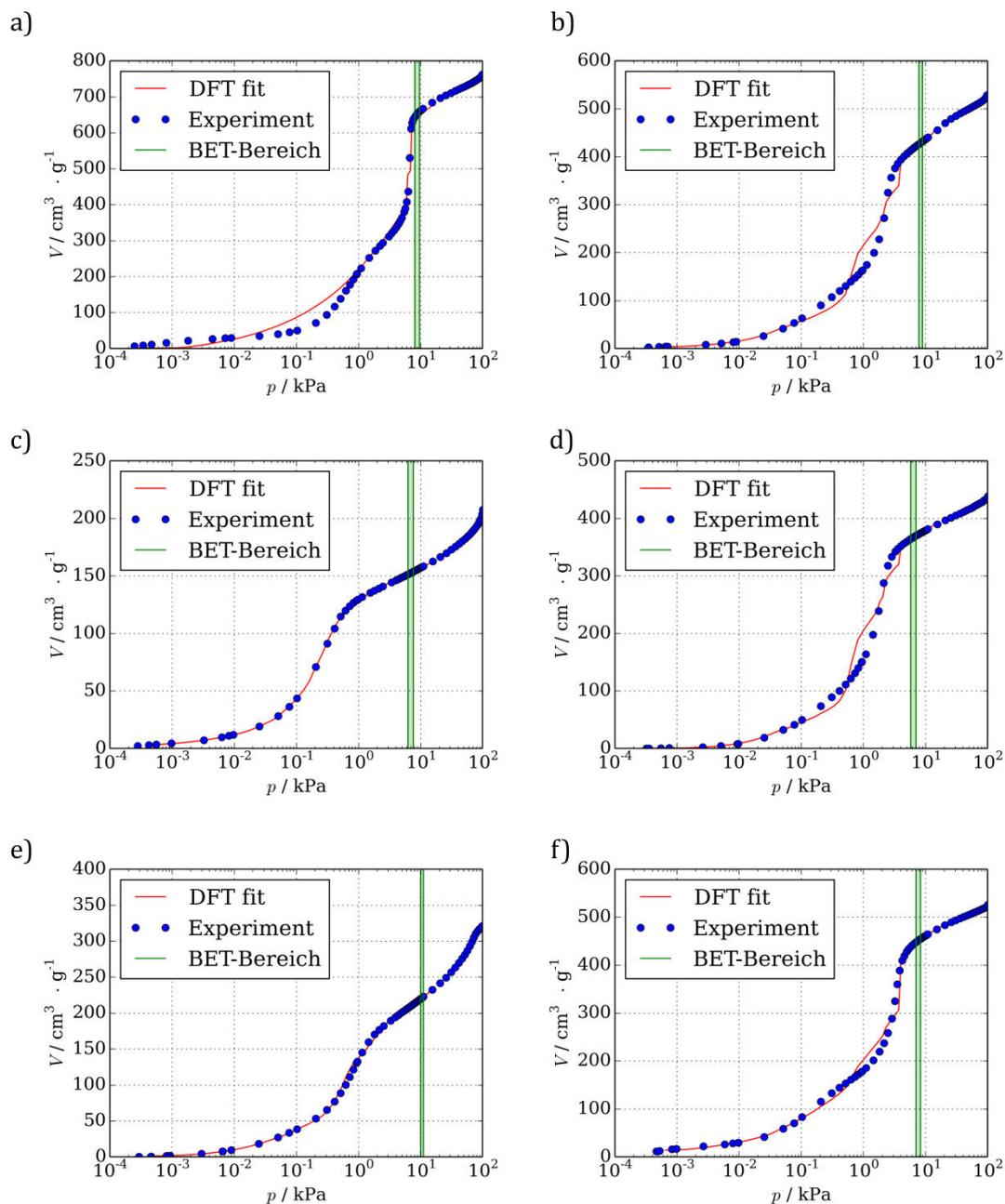


Abb. 105: Übersicht über die experimentell bestimmten Isothermen von PIZOF-2 (a), PIZOF-5 (b), PIZOF-11 (c), PIZOF-7 (d), PIZOF-10 (e) und PIZOF-22 (f) mit dem in grüner Farbe markierten BET-Bereich und dem Ergebnis des DFT-Fits, der zur Berechnung der Porenweitenverteilung verwendet wurde.

Die erhaltenen Porenweitenverteilungen wurden den für die verschiedenen Strukturmodelle mittels PSDSolv berechneten Porenweitenverteilungen gegenübergestellt (Abb. 106). Für PIZOF-2 wurde eine Porenweitenverteilung erhalten, deren Verlauf der direkt aus der Struktur berechneten Verteilung ähnelt. Die kleinsten Poren der Struktur können nicht über Adsorptionsdaten aufgelöst werden, da sie bei Drücken gefüllt werden, die mit den verwendeten Geräten nicht erreichbar sind. Für die große Pore im System wird durch den NLDFIT-Kernel ein Durchmesser von 19 Å berechnet. Im Strukturmodell wird

der entsprechende Porendurchmesser mit $17,5 \text{ \AA}$ bestimmt. Dieser Unterschied wird durch die Methoxygruppen verursacht, deren Methylgruppen im Modell in Richtung der Porenmitte ausgerichtet sind und somit den Porenraum verkleinern.

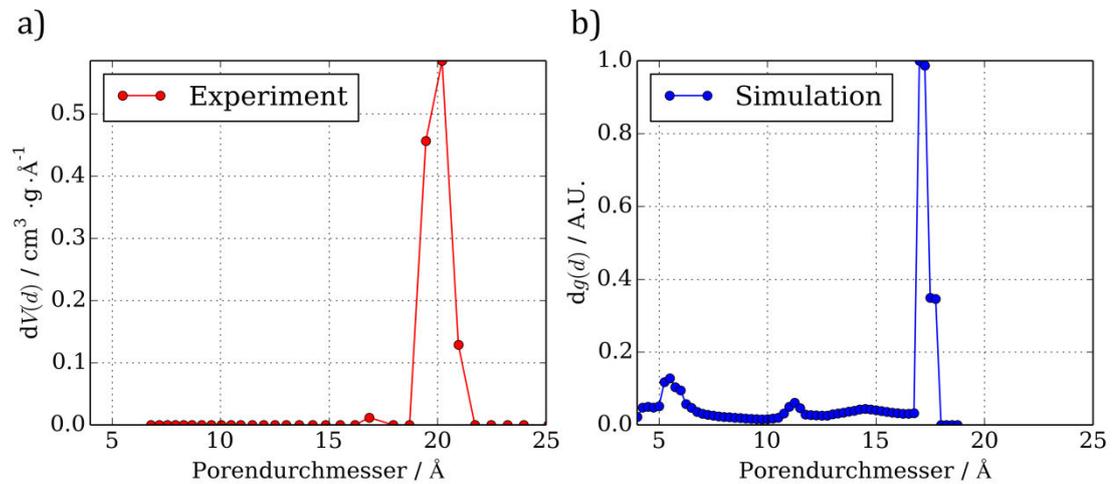


Abb. 106: Gegenüberstellung der aus experimentellen Daten (a) bestimmten und aus Strukturdaten berechneten (b) Porenweitenverteilung.

Während das NLDFT-Modell die Adsorption von Argon in PIZOF-2 in guter Näherung mit den im Kernel hinterlegten Isothermen reproduzieren kann, nimmt die Abweichung zu den aus Strukturmodellen berechneten Porenweitenverteilungen mit zunehmender Länge der Seitenketten zu. Die Seitenketten verhalten sich in den PIZOFs vermutlich wie immobilisierte Flüssigkeiten, in denen sich das Adsorbat löst. Das NLDFT-Modell basiert auf der Annahme definierter Porenwände, wie sie in zeolithischen Materialien zu finden sind. Je größer der Einfluss der Seitenketten auf den Adsorptionsmechanismus wird, umso größer wird der Fehler durch den verwendeten NLDFT-Kernel. Bereits bei PIZOF-5, PIZOF-7 und PIZOF-22 sind die Abweichungen für die unter Erhaltung der Symmetrie von Raumgruppe *Fd-3* konstruierten Modelle erheblich. Auch für die aus *Quenched Dynamics*-Simulationen in Raumgruppe *P1* erhaltenen Strukturen ergeben sich große Abweichungen. Durch die gleichmäßigere Anordnung der Seitenketten in den symmetrischeren Strukturen wird eine schärfere Porenweitenverteilung als in den Strukturen erhalten, in denen die Seitenketten verschiedene Konformationen innerhalb einer Elementarzelle einnehmen (Abb. 107). Die Strukturmodelle von PIZOF-11 (Undecoxy-Funktion) und PIZOF-10 (2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy-Funktion) sind mit den längsten Seitenketten der untersuchten PIZOFs ausgestattet. Während die symmetrische Anordnung der Seitenketten bei PIZOF-11 und PIZOF-10 noch etwas Porenraum in der Mitte der Pore freilässt, ist bei den Konformationen in Raumgruppe *P1* nahezu das gesamte Porenvolumen von den Seitenketten durchdrungen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Analyse der Isothermen dieser beiden PIZOFs mittels NLDFT-Methoden nicht zu einer physikalisch sinnvollen

Porenweitenverteilung führt. Eine Gegenüberstellung der aus experimentellen Daten erhaltenen Porenweitenverteilungen mit den über PSDSolv berechneten Porenweitenverteilungen bestätigt, dass der NLDFT-Kernel nicht zur Untersuchung von Isothermen, die für langkettige PIZOFs bestimmt wurden, geeignet ist (Abb. 108).

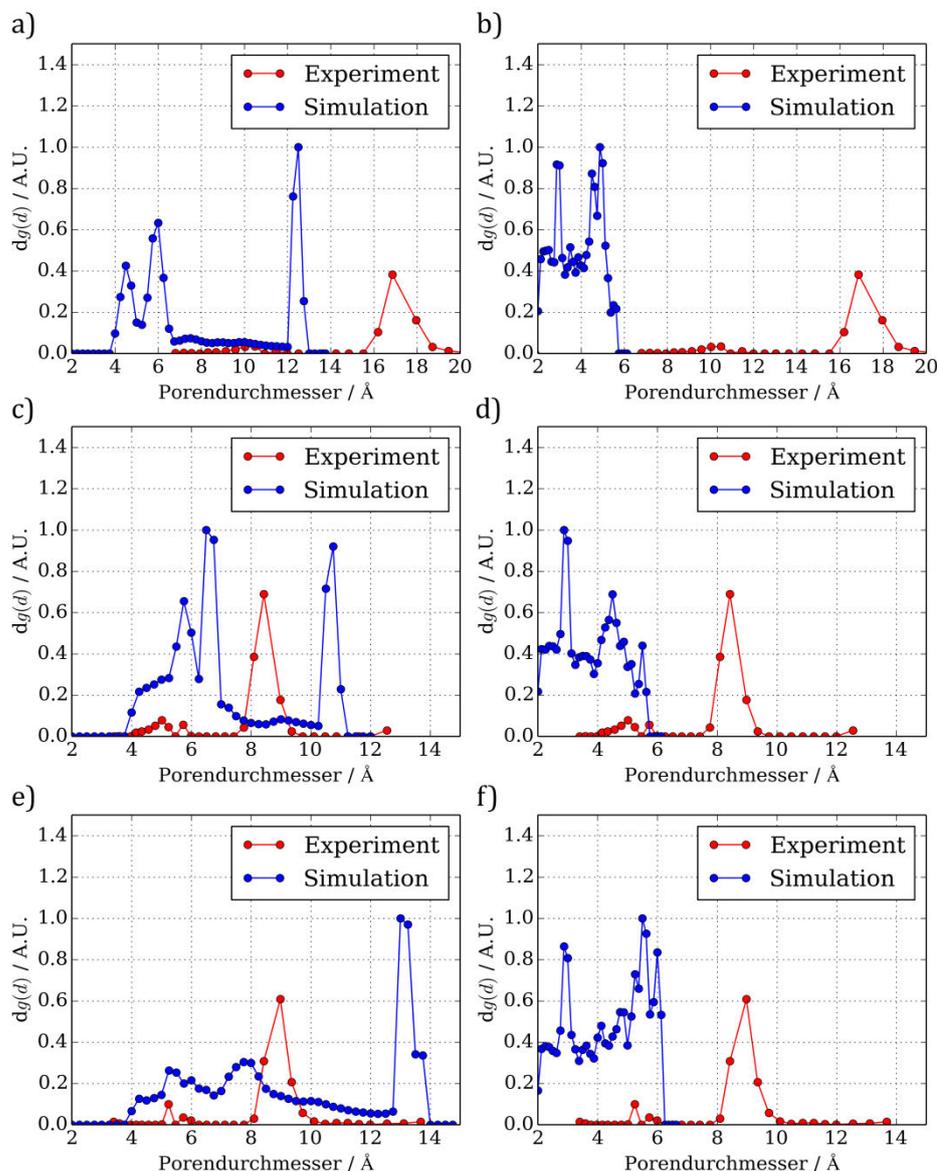


Abb. 107: Gegenüberstellung der simulierten und aus experimentellen Daten erhaltenen Porenweitenverteilungen von PIZOF-5 *Fd-3* (a), PIZOF-5 *P1* (b), PIZOF-7 *Fd-3* (c), PIZOF-7 *P1* (d), PIZOF-22 *Fd-3* (e), PIZOF-22 *P1* (f).

Aufgrund der geringen Steigung der experimentellen Isothermen von PIZOF-10 und PIZOF-11 sind die daraus errechneten Porenweitenverteilungen stark abgeflacht und verbreitert. Das NLDFT-Modell ordnet dem Bereich des stärksten Anstiegs eine große Anzahl verschiedene Porenweiten zu, die jeweils nur einen sehr geringen Anteil am freien Volumen des Porensystems haben. Die für die verschiedenen Materialien bestimmten BET-Oberflächen nehmen mit steigender Seitenkettenlängen ab. Ein Vergleich der über Monte Carlo-

Methoden direkt aus Strukturmodellen berechneten Oberflächen mit den aus experimentellen Daten berechneten BET-Oberflächen zeigt, dass die erhaltenen Solvensoberflächen grundsätzlich besser übereinstimmen als die CONNOLLY-Oberflächen (Tab. 8).

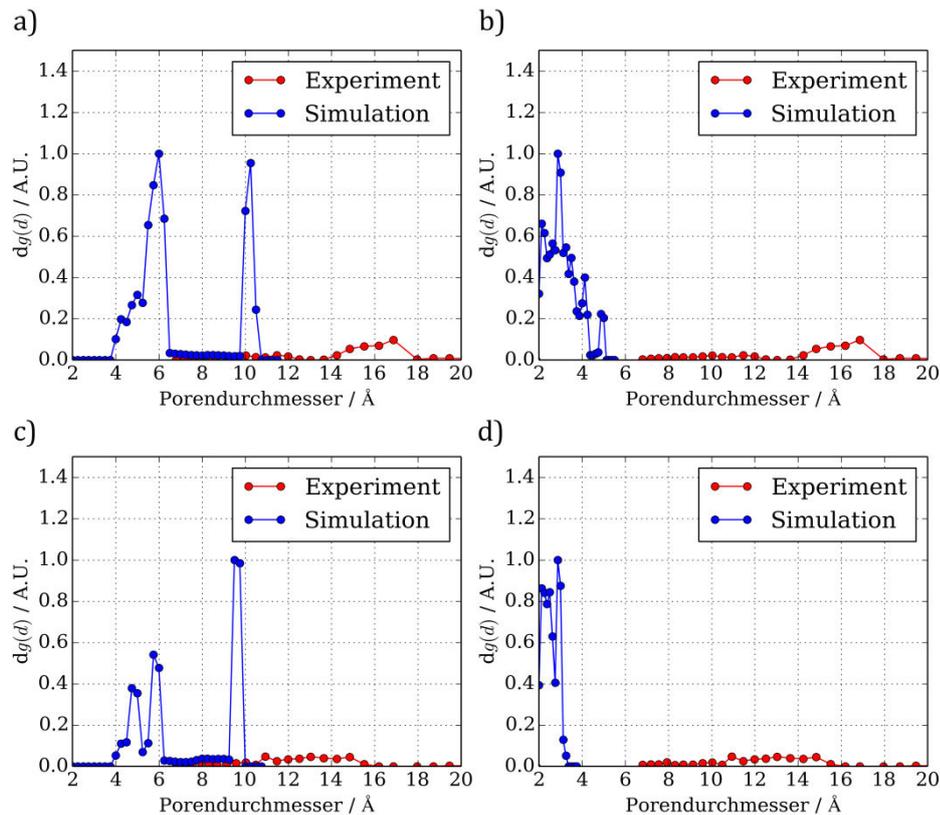


Abb. 108: Vergleich der simulierten und aus experimentellen Daten berechneten Porenweitenverteilungen für PIZOF-10 *Fd-3* (a), PIZOF-10 *P1* (b), PIZOF-11 *Fd-3* (c) und PIZOF-22 *P1* (d).

Tab. 8: Vergleich der BET-Oberflächen, Solvensoberflächen und CONNOLLY-Oberflächen der verschiedenen untersuchten PIZOFs.

PIZOF	BET / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	CONNOLLY / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Solvens / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
PIZOF-2 <i>Fd-3</i>	2346	2720	2347
PIZOF-5 <i>Fd-3</i>	1516	2909	2228
PIZOF-5 <i>P1</i>	1516	2860	1981
PIZOF-7 <i>Fd-3</i>	1326	2823	1642
PIZOF-7 <i>P1</i>	1326	2521	1623
PIZOF-10 <i>Fd-3</i>	771	2347	971
PIZOF-10 <i>P1</i>	771	2188	989
PIZOF-11 <i>Fd-3</i>	546	1706	521
PIZOF-11 <i>P1</i>	546	1967	466
PIZOF-22 <i>Fd-3</i>	1607	3207	2149
PIZOF-22 <i>P1</i>	1607	2888	2196

Die ebenfalls aus den NLDFT-Rechnungen erhaltenen freien Volumina des Porensystems bilden den Trend für die Porenvolumina richtig ab (Tab. 9). Die längerkettigen Varianten wie PIZOF-10 und PIZOF-11 weisen die kleinsten freien Volumina auf. Grundsätzlich ist die Abweichung der Ergebnisse aus NLDFT-Rechnungen und den CONNOLLY-Volumina am größten.

Tab. 9: Vergleich der aus NLDFT-Rechnungen erhaltenen freien Porenvolumina mit den berechneten CONNOLLY- und Solvensvolumina.

PIZOF	DFT / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	CONNOLLY / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Solvens / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
PIZOF-2 <i>Fd-3</i>	0,99	0,95	0,61
PIZOF-5 <i>Fd-3</i>	0,65	0,57	0,24
PIZOF-5 <i>P1</i>	0,65	0,55	0,24
PIZOF-7 <i>Fd-3</i>	0,57	0,44	0,16
PIZOF-7 <i>P1</i>	0,57	0,44	0,18
PIZOF-10 <i>Fd-3</i>	0,34	0,27	0,07
PIZOF-10 <i>P1</i>	0,34	0,26	0,07
PIZOF-11 <i>Fd-3</i>	0,25	0,17	0,04
PIZOF-11 <i>P1</i>	0,25	0,15	0,02
PIZOF-22 <i>Fd-3</i>	0,65	0,68	0,32
PIZOF-22 <i>P1</i>	0,65	0,66	0,33

Die größte Übereinstimmung wurde für PIZOF-2 und PIZOF-22 beobachtet, die die kürzesten Seitenketten der betrachteten Verbindungen aufweisen. Hier ist die Abweichung von den im NLDFT-Kernel verwendeten theoretischen Isothermen noch nicht so ausgeprägt wie bei den längerkettigen PIZOFs.

4.4.2 Molekulardynamik-Simulationen an PIZOFs

Die verschiedenen porösen interpenetrierten Zirconium-organischen Gerüste (PIZOFs) unterscheiden sich voneinander durch die Seitenketten, mit denen die Phenylringe des Linkers funktionalisiert sind. Die bereits in der Arbeit diskutierten Adsorptionsisothermen unterscheiden sich in der Isothermenform und dem maximal aufgenommenen Gasvolumen. Dabei sind die Länge der Seitenkette, die Anzahl der enthaltenen Heteroatome und die Fähigkeit den Porenraum zu erfüllen zentrale Einflussgrößen, die das Adsorptionsverhalten der verschiedenen Materialien beeinflussen. Die Fähigkeit, Gasmoleküle aufzunehmen und durch günstige Konformationen zu stabilisieren, wird durch die Flexibilität der Substituenten am zentralen Phenylring beeinflusst. In diesem Zusammenhang eignen sich die verschiedenen Alkoxy- und PEG-funktionalisierten PIZOFs zur Veranschaulichung: PIZOF-2, PIZOF-5 und PIZOF-11 enthalten Alkoxy-Seitenketten verschiedener Längen und PIZOF-22, PIZOF-7 und PIZOF-10 sind mit PEG-Seitenketten mit ähnlichen Kettenlängen wie PIZOF-5 bzw. PIZOF-11 ausgestattet.

Für die Untersuchungen wurden Molekuldynamik-Simulationen bei 500 K an den verschiedenen Strukturmodellen mit dem Universal-Kraftfeld durchgeführt. Während die Alkoxy-Seitenketten bis auf das mit dem Ring verknüpfte Sauerstoffatom ausschließlich aus Methylen- und Methylgruppen bestehen, ersetzt Sauerstoff bei den PEG-Linkern im Vergleich zu den Alkoxy-Linkern jede dritte Methylengruppe. Ein Vergleich der Torsionswinkel-Potentiale für die Drehung um eine $\text{CH}_2\text{-O-}$ bzw. $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ Bindung aus dem Universal-Kraftfeld zeigt die deutlich unterschiedlichen Rotationsbarrieren (Abb. 109).

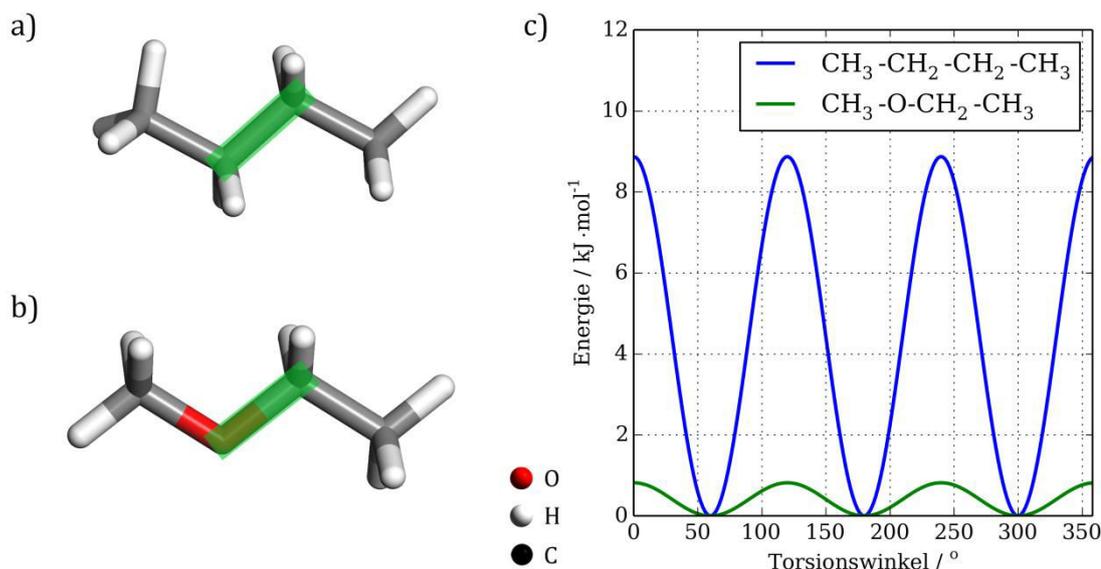


Abb. 109: Energieverlauf (c) bei Drehung um die in grün hinterlegte C-C-Bindung (a) und O-C-Bindung (b) der dargestellten Moleküle.

Die Höhe der Energiebarriere für eine Drehung um die C-C-Bindungsachse beträgt $8,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und um die C-O-Bindungsachse $0,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieses einfache Modell zeigt bereits, dass PEG-funktionalisierte Linker deutlich flexibler sein sollten als mit Alkoxygruppen funktionalisierte Linker. Als Flexibilität wird in diesem Zusammenhang die Anzahl bei gleicher Temperatur erreichbarer und voneinander unterscheidbarer Konformationen definiert. Über das in Abschnitt 3.3.4 beschriebene Vorgehen wurden für PIZOF-2, -5, -7, -10, -11 und -22 Kontourdiagramme erhalten, die die Wahrscheinlichkeit widerspiegeln, mit der sich Atome der Seitenketten in einer der Zellen des definierten Gitters aufhalten. Die für jede Zelle des Gitters erhaltenen Werte wurden in ein Histogramm übernommen. An diese diskrete Werteverteilung wurde die kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Gammaverteilung über ein Fitting-Verfahren angepasst. Dieser Ansatz stellt eine Näherung dar, da hier eine kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsfunktion zur Beschreibung von einem diskreten Datensatz verwendet wird. Es wird angenommen, dass bei abnehmender Maschenweite (bei der Auswertung erwies sich ein Wert von $0,4 \text{ \AA}$ als praktikabel) ein Übergang zu der kontinuierlichen Verteilung erfolgt. Bei der Gammaverteilung handelt es sich um eine kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung, die eine direkte

Verallgemeinerung der Exponentialverteilung darstellt und die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zu anderen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen am besten annähert. Die aus dem Fitting-Prozess erhaltenen Varianzen sind ein Vorschlag für eine Kennzahl zur Beschreibung der Flexibilität der in den verschiedenen Simulationen untersuchten Linker-Seitenketten.

Im Verlauf der Simulationen zeigte sich, dass sich für PIZOF-2 keine aussagekräftigen Ergebnisse erhalten lassen: Die Methoxy-Seitenketten sind zu kurz, um das in der Auswertung betrachtete Volumen zu erreichen. Die ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome nur zwei Atome umfassenden Seitenketten werden weder durch das Gerüst noch durch benachbarte Seitenketten in ihrer Beweglichkeit signifikant eingeschränkt.

In den zur Berechnung der Varianzen verwendeten Histogrammen wird die über die Auswertung der Moleküldynamik-Trajektorien erhaltene Dichte für jede Zelle des Gitters nach den Werten absteigend sortiert. Ist eine Seitenkette bedingt durch ihren Aufbau oder ihre Länge in ihrer Bewegung stark eingeschränkt, ergibt sich eine schmale Werteverteilung. Ist die Beweglichkeit beispielsweise durch das Vorhandensein von Sauerstoffatomen erhöht, wie bei den PEG-Seitenketten, ist die erhaltene Verteilung verbreitert: Die Seitenkette erreicht im Verlauf der Moleküldynamik-Simulation mehr Zellen des Gitters als weniger flexible Substituenten. Am Beispiel von PIZOF-10 lässt sich dieser Effekt besonders anschaulich illustrieren (Abb. 110). Als Vertreter der PIZOFs, deren Linker mit PEG-Seitenketten funktionalisiert sind, führt hier das Vorhandensein von Sauerstoffatomen in den Substituenten des zentralen Phenylrings zu einer verhältnismäßig breiten Werteverteilung. Neben dem Aufbau der Seitenkette hat auch die Länge einen erheblichen Einfluss auf die Beweglichkeit des Substituenten im Porenraum. Die Bewegung der Seitenketten ist besonders bei langen und damit sterisch anspruchsvollen Substituenten eingeschränkt. Die Kombination beider Effekte lässt sich durch Kontourdiagramme gut darstellen. Hierfür wurde die normierte Dichte auf halber Höhe ($z = 0,5$) im Porenraum der Pore mit einem Durchmesser von 19 Å für alle untersuchten Systeme aufgetragen (Abb. 110).

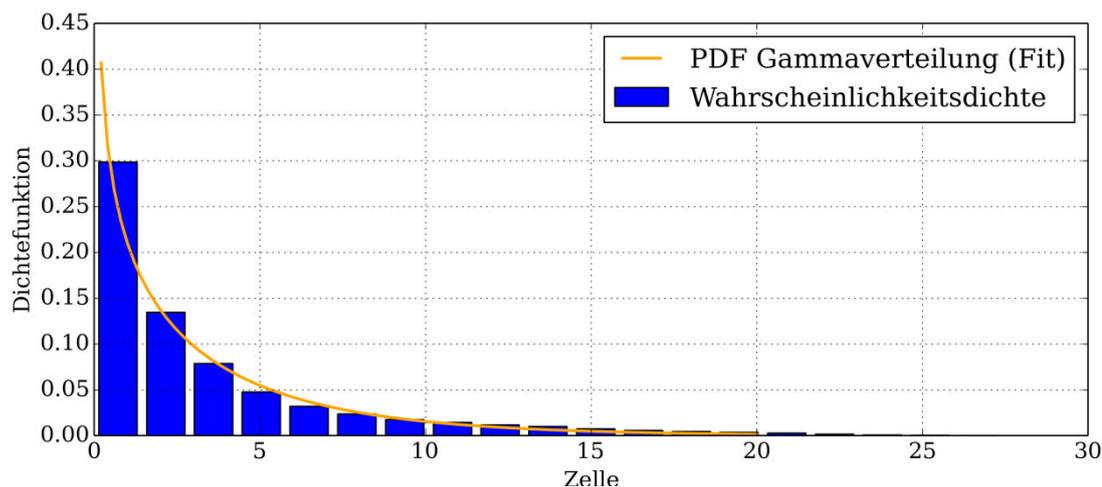


Abb. 110: Auftragung der normierten Wahrscheinlichkeitsdichten über die verschiedenen Zellen des zur Auswertung verwendeten Gitters am Beispiel von PIZOF 10 (blau) mit eingetragenerm Fit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) der Gammaverteilung (orange).

PIZOF-22 ist der Vertreter der PEG-substituierten PIZOFs mit den kürzesten (2-methoxyethoxy) Seitenketten. Die Beweglichkeit innerhalb des Porenraums wird kaum durch sterische Wechselwirkungen mit anderen Seitenketten eingeschränkt. Zusätzlich wird die Flexibilität durch die Sauerstoffatome als Bestandteil der Substituenten erhöht. Aus dem Fit der Dichtefunktion der Gammaverteilung an das Histogramm ergab sich eine Varianz von 19,5. Der Substituent von PIZOF-7 ist drei Atome länger (2-(2-methoxyethoxy)ethoxy), weswegen auch die Interaktionen der Seitenketten untereinander Einfluss auf die Beweglichkeit haben. Für diesen Vertreter der PEG-funktionalisierten PIZOFs ergibt sich eine Varianz von 8,4. Der PEG-substituierte PIZOF mit den längsten Seitenketten (2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy) wird als PIZOF-10 bezeichnet. Die nun erheblichen Einschränkungen in der Beweglichkeit durch Wechselwirkungen der Substituenten untereinander führen zu einer entsprechend geringeren Varianz von 7,2. Die am zentralen Phenylring mit unterschiedlich langen Alkoxy-Substituenten funktionalisierten PIZOFs sind durch den großen Anteil an Methylengruppen bereits in ihrer Flexibilität eingeschränkt. Dies zeigt sich auch durch die Varianzen, die aus den Ergebnissen der Moleküldynamik-Simulationen der verschiedenen PIZOFs dieser Gruppen errechnet wurden. Für PIZOF-5, der am zentralen Phenylring mit Pentoxy-Substituenten funktionalisiert ist, berechnet sich die Varianz zu 11,4. PIZOF-11 ist Undecoxy-Seitenketten ausgestattet und weist damit die längsten Seitenketten der Alkoxy-PIZOFs auf. Die erheblichen sterischen Wechselwirkungen mit anderen Seitenketten im Porenraum schränken die Beweglichkeit der Ketten ein. Die für diesen PIZOF berechnete Varianz von 4,7 reflektiert diesen Umstand. Die im Rahmen dieser Untersuchungen erhaltenen Werte können bei der Interpretation von Adsorptionisothermen hilfreich sein. Die durchgeführten Monte Carlo-Simulationen im GIBBS-Ensemble berücksichtigen nicht die Effekte der Seitenketten-Dynamik, die vermutlich bei

PIZOFs mit langen Seitenketten einen erheblichen Einfluss auf den Adsorptionsmechanismus haben. Unter Berücksichtigung der in diesem Abschnitt beschriebenen Moleküldynamik-Simulationen ist eine umfassendere Beschreibung der Adsorptionsmechanismen von PIZOFs mit langen Seitenketten möglich. Details zu den Berechnungen können dem Anhang entnommen werden (Anhang A4).

Die Auftragung der normierten numerischen Dichte in der Mitte einer der großen Poren in der a,b -Ebene veranschaulicht die Beweglichkeit der Seitenketten (Abb. 111). Sind die Seitenketten, wie zum Beispiel bei PIZOF-11, wenig flexibel, ist der Grad der Lokalisierung hoch: Es gibt wenige Bereiche hoher Dichte (rot), und ein großer Teil des Porenvolumens wird im untersuchten Zeitintervall nicht durch die Substituenten erreicht - die Dichte ist hier Null (blau). Bei PIZOFs mit flexiblen Seitenketten, wie beispielsweise bei PIZOF-10, ist die Dichte hingegen weniger stark lokalisiert: Die Substituenten erreichen im simulierten Zeitintervall einen großen Teil des Porenvolumens.

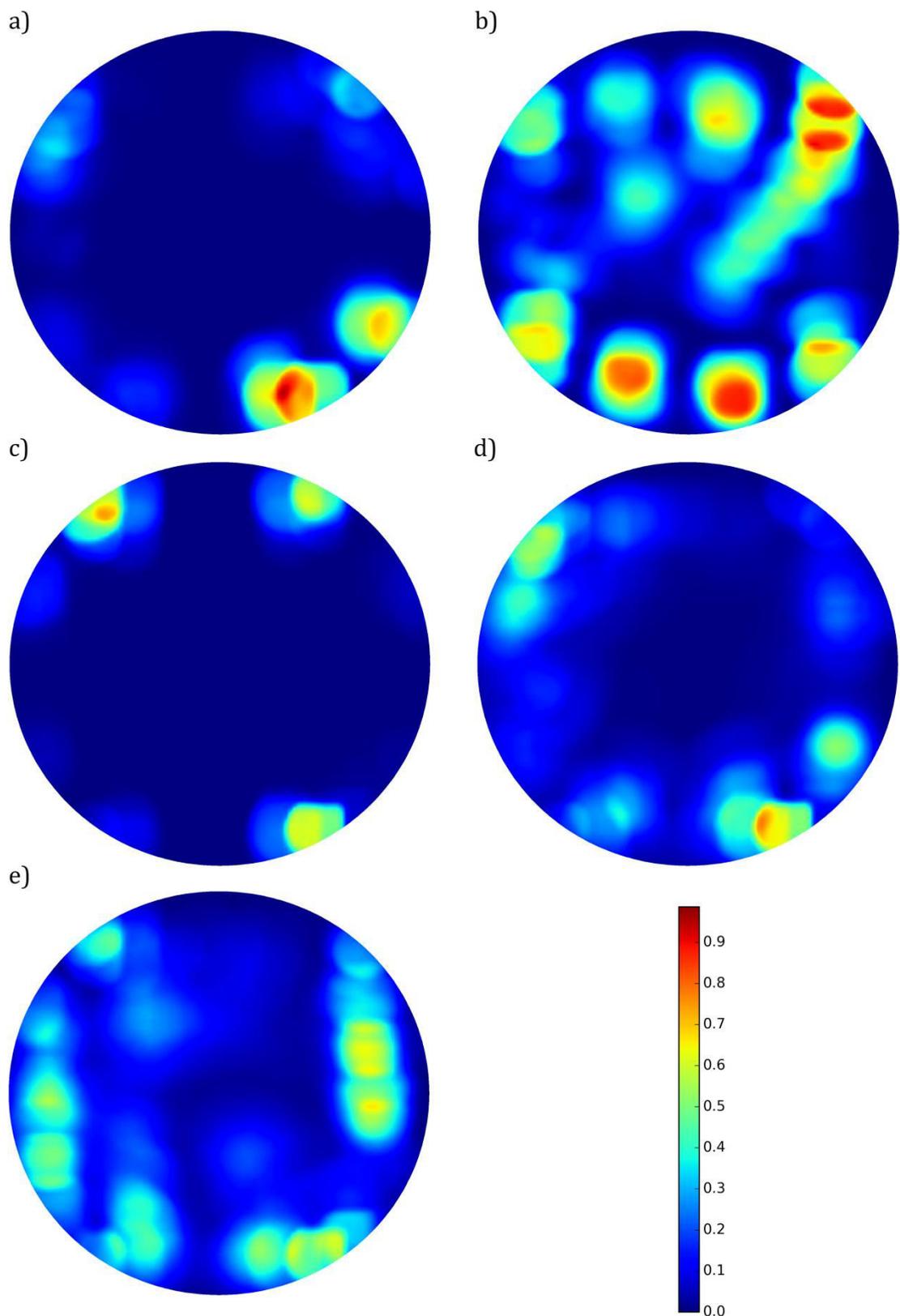


Abb. 111: Durchschnittliche numerische Dichteverteilungen (normiert) von PIZOF-5 (a), PIZOF-11 (b), PIZOF-22 (c), PIZOF-7 (d) und PIZOF-10 (e) aus den durchgeführten Moleküldynamik-Simulationen. Die Ausschnitte zeigen jeweils die Verteilung in der Mitte ($z = 0,5$) der Pore mit einem Durchmesser von 19 \AA .

4.4.3 Argon-Adsorptionsisothermen

Für die Charakterisierung der porösen interpenetrierten Zirconiumorganischen Gerüste mittels Physisorption wurde hauptsächlich Argon verwendet. Im Gegensatz zum Stickstoff weist Argon kein Quadrupolmoment auf und es treten daher keine spezifischen Wechselwirkungen mit polaren Gruppen des Gerüsts auf. Daraus ergibt sich eine deutlich bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse für verschieden funktionalisierte Linker. Abhängig von der Länge der Seitenketten, mit denen die zentralen Phenylringe der PIZOF-Linker funktionalisiert sind, und den sich daraus ergebenden charakteristischen Isothermenverläufen, werden die verschiedenen PIZOFs im Folgenden in verschiedene Gruppen unterteilt. Neben dem Vergleich von experimentellen und mittels Monte Carlo-Methoden simulierten Adsorptionsisothermen werden auch Auftragungen des Adsorptionspotentials nach POLANYI zur Interpretation der Isothermenverläufe herangezogen. Für die Simulation der Adsorptionsisothermen wurden die gleichen Einstellungen und Parametersätze wie für die Berechnungen mit dem Zr-fum MOF und dem Zr-PPPP MOF verwendet. Da alle untersuchten Modelle aus der Einkristallstrukturlösung des PIZOF-2 abgeleitet wurden, orientieren sich die Seitenlängen der Simulationszellen ($a = 39,8144 \text{ \AA}$) an den Gitterkonstanten der Strukturlösung. Diese Seitenlänge der Simulationszelle ist größer als der doppelte verwendete *cut-off*-Abstand von $12,5 \text{ \AA}$, somit war es nicht nötig Superzellen für die Monte Carlo-Simulationen zu erzeugen. Für die Simulationen wurden, soweit nicht anders erwähnt, 10^7 Monte Carlo-Schritte verwendet. Nach $5 \cdot 10^6$ Schritten wurde üblicherweise ein Gleichgewicht angenommen.

4.4.3.1 PIZOF-2 und PIZOF-22

PIZOF-2 ist mit zwei Methoxyfunktionen am zentralen Phenylring des Linkers funktionalisiert, PIZOF-22 trägt an der gleiche Position zwei 2-methoxyethoxy-Substituenten. Beide sind damit die Vertreter mit den jeweils kürzesten Seitenketten der Alkoxy- bzw. PEG-funktionalisierten PIZOFs und verfügen über die jeweils größten freien Porenvolumina. Der theoretische berechnete Porendurchmesser wird durch die zur Porenmitte ausgerichteten Substituenten der Seitenketten verringert. Bei PIZOF-2 und PIZOF-22 betrifft dies nur einen verhältnismäßig geringen Anteil des Porenraums. Dieser Umstand führt zu dem charakteristischen Isothermenverlauf, der für PIZOF-2 und PIZOF-22, aber auch den Zr-PPPP MOF bei Argon-Physisorptionsexperimenten beobachtet wird (Abb. 112). Die unterschiedlich langen Seitenketten wirken sich unter anderem auf das maximal adsorbierte Gasvolumen aus. Die Isothermen der hier betrachteten PIZOFs lassen sich ähnlich wie bei dem Zr-PPPP MOF in halb-logarithmischer Auftragung in drei verschiedene Bereiche einteilen: Bis zu einem Druck von ungefähr $0,1 \text{ kPa}$ verlaufen beide Isothermen mit geringer Steigung nahezu parallel. Anschließend nimmt die Steigung der Isothermen

leicht zu, bis es schließlich bei 3,2 kPa bei PIZOF-22 und bei 6,7 kPa bei PIZOF-2 zu einer sprunghaften Zunahme des aufgenommenen Gasvolumens kommt.

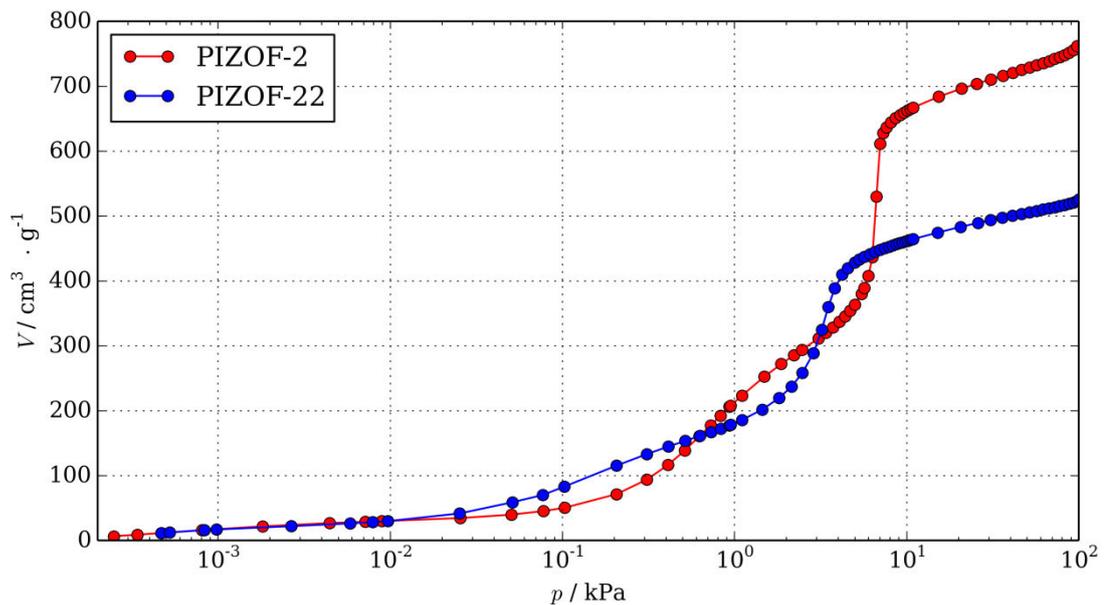


Abb. 112: Experimentelle Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-2 (blau) und PIZOF-22 (rot).

Während für PIZOF-2 das aus der Einkristallstrukturlösung erhaltene und in Raumgruppe $Fd-3$ angepasste Modell zur Simulation der Argon-Adsorptionsisothermen verwendet wurde, standen für die wesentlich flexibleren Seitenketten des PIZOF-22 zwei verschiedene Modelle zur Verfügung: Ein Strukturvorschlag, bei dem die Seitenketten unter Erhaltung der Symmetrie von Raumgruppe $Fd-3$ angeordnet sind und ein Modell, bei dem die Konformationen der Seitenketten individuell über *Quenched Dynamics* Simulationen relaxiert wurden (Abschnitt 3.2.3). Das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Gerüst kann durch ein Auftragen der sich überlagernden Lennard Jones-Potentiale der Gerüstparameter in Abhängigkeit der Atomkoordinaten im Gerüst abgeschätzt werden. Für die Berechnungen wurde das Potential mit einem *cut-off* von 12,5 Å in der a,b -Ebene bei $z = 0,5$ bestimmt (Abb. 113).

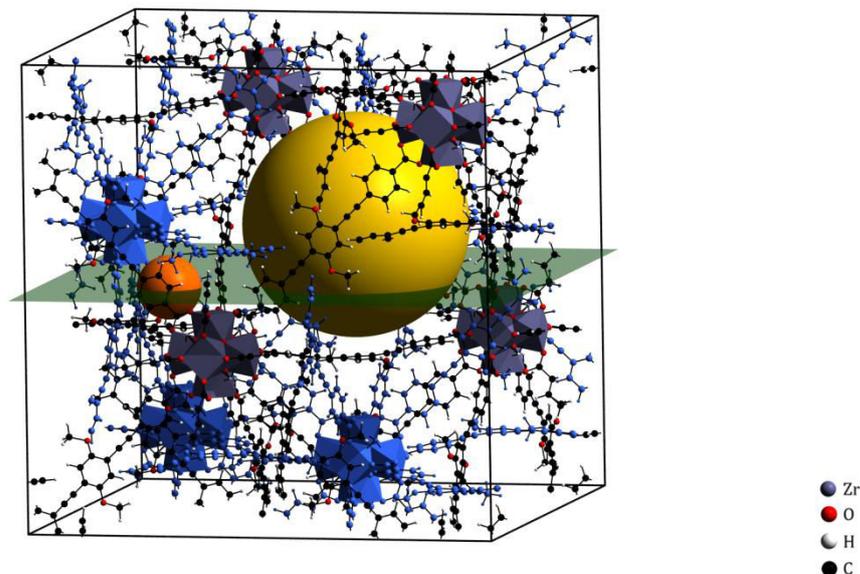


Abb. 113: Die Kontourdiagramme des LENNARD JONES-Potentials wurden für die PIZOFs in der a,b -Ebene bei $z = 0,5$ bestimmt (grüne Ebene, hier gezeigt am Beispiel des PIZOF-2). Eine große Pore wurde gelb und eine kleine Pore orange eingefärbt.

Durch die verschiedenen Konformationen der Seitenketten ändert sich nicht nur die Verteilung des freien Volumens, sondern auch die energetische Umgebung im Porenraum (Abb. 114). Die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze stellen aber stets die kleinen Poren dar, die einen Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ aufweisen, deren Potential für PIZOF-2 $-12,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für PIZOF-22 $-12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt. Für das Modell von PIZOF-22, dessen Seitenketten über *Quenched Dynamics* Simulationen relaxiert wurden, wird der gleiche Wert wie für das Modell in Raumgruppe $Fd-3$ erhalten. Das Potential in den Ecken der großen Pore, deren Durchmesser ohne Seitenketten 19 \AA beträgt, errechnet sich bei PIZOF-2 zu $-9,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und bei PIZOF-22 unter Erhalt der Symmetrie von Raumgruppe $Fd-3$ zu $-9,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Struktur von PIZOF-22, deren Seitenketten relaxiert wurden, ergibt sich für die Ecken der großen Pore eine heterogene energetische Umgebung. Die Konformationen der Seitenketten führen hier zu einem Potential, das zwischen -9 und $-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt.

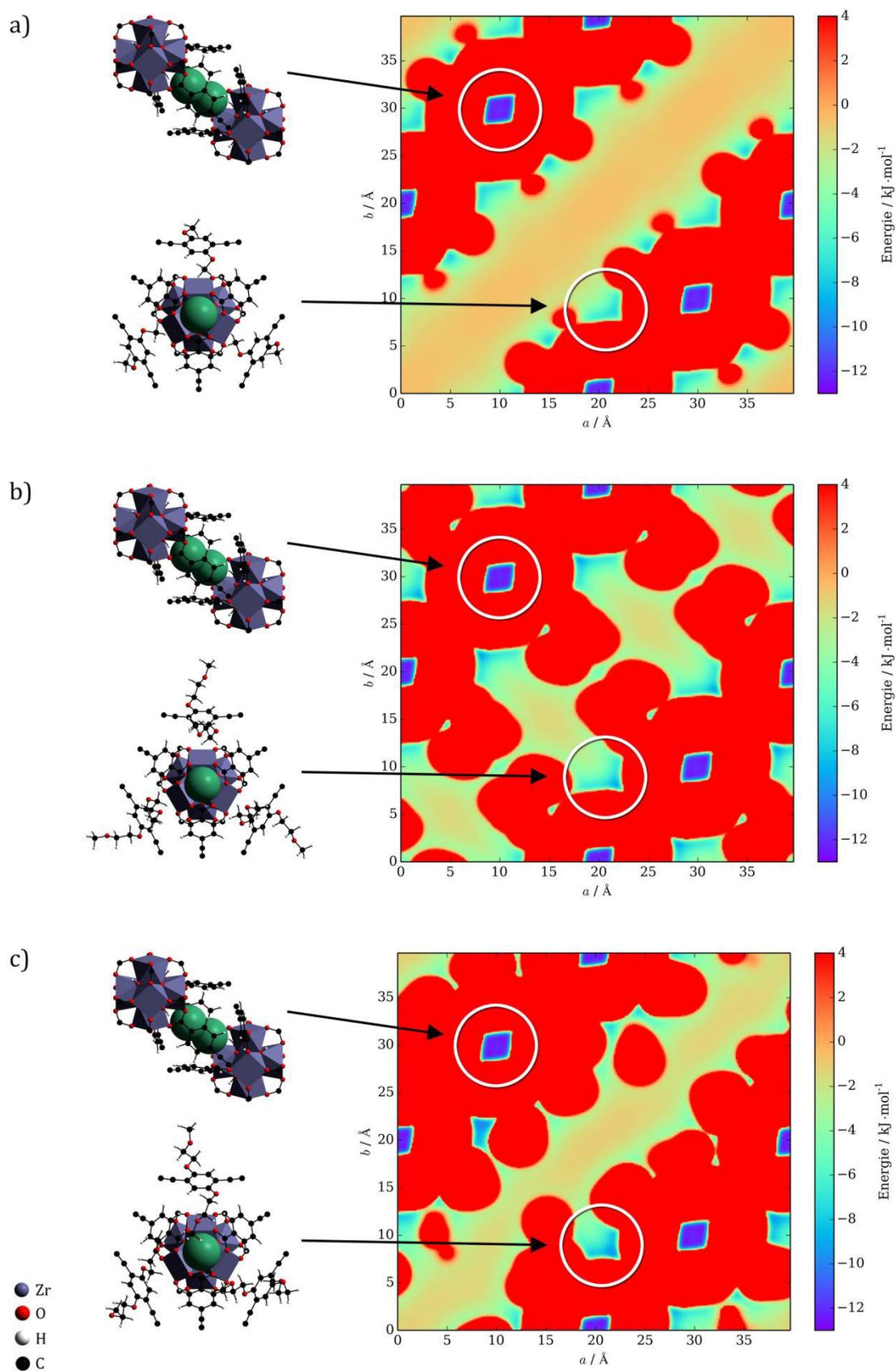


Abb. 114: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüst-atome erzeugte Potential (in a , b -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren (5,4 \AA) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 \AA Pore) von PIZOF-2 (a), PIZOF-22 *Fd*-3 (b) und PIZOF-22 *P1* (c).

In den anfänglich verwendeten Strukturmodellen waren alle Poren während der Monte Carlo-Simulationen für das Adsorbat zugänglich. Es zeigte sich, dass das adsorbierte Gasvolumen zu Beginn der Isotherme bis zu einem Druck von etwa 0,1 kPa von PIZOF-2 und beiden PIZOF-22 Varianten durch die Simulation um etwa 50 % überschätzt wird. Ähnlich wie beim Zr-PPPP MOF kann dies mit der schlechten Erreichbarkeit der kleinen Poren, die hier einen Durchmesser von 5,4 Å haben, erklärt werden. Diese energetisch günstigsten Adsorptionsplätze im Gerüst werden durch die Phenylringe der Linker, die hier die Porenwände bilden, bei einer Temperatur von 87 K offenbar vollständig abgeschirmt (Abb. 115).

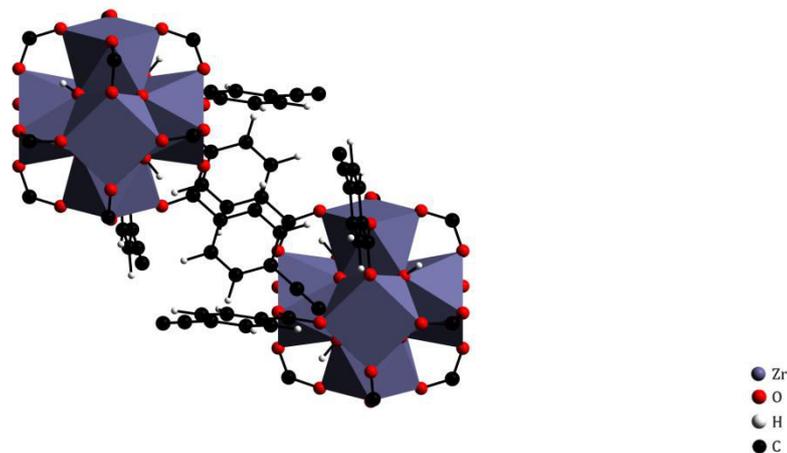


Abb. 115: Darstellung einer der kleinen Pore mit einem Durchmesser von 5,4 Å, die bei 87 K für das Adsorbat nicht erreichbar sind.

Im Rahmen der Auswertung wurden die in den kleinen Poren adsorbierten Argonatome nicht berücksichtigt und die Gesamtbeladungen und die Wechselwirkungsenergien/Adsorptionswärmen entsprechend erneut berechnet (Abb. 116). Eine Gegenüberstellung der experimentellen Argon-Adsorptionsisotherme des PIZOF-2 mit den aus Simulationen erhaltenen Isothermen, bei denen die Poren einmal einbezogen und einmal nicht berücksichtigt wurden, illustriert diese Hypothese.

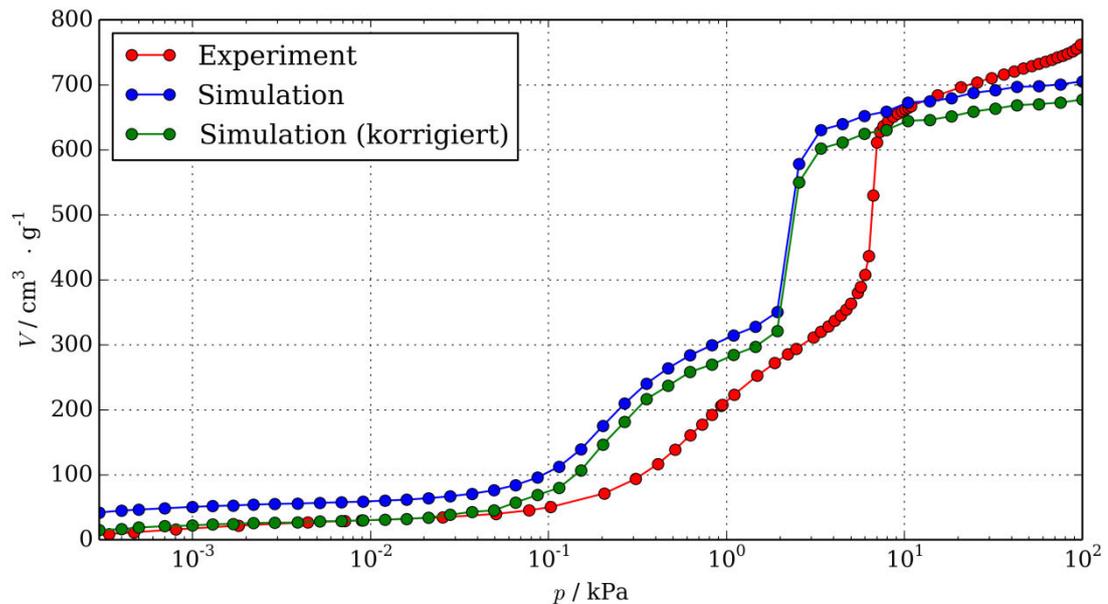


Abb. 116: Gegenüberstellung der experimentellen Isotherme (rot) mit dem Ergebnis der Simulation ohne Blockierung der kleinen Poren (blau) und der simulierten Isotherme von PIZOF-2, bei der die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å nicht im Modell berücksichtigt werden (grün).

Der charakteristische Verlauf dieser Adsorptionsisotherme wurde unter anderem auch bei dem Eisen-organischen Gerüst PCN-53 beobachtet, der einen Porentyp enthält, der ähnlich dimensioniert (22 Å) ist wie die größte Pore bei den PIZOFs (unter Vernachlässigung der Substituenten am zentralen Phenylring der Linker). Auch bei diesem MOF wurde bei der Simulation von Adsorptionsisothermen eine systematische Verschiebung der simulierten Isothermen zu kleineren Drücken im Vergleich zu experimentellen Daten beobachtet [77].

Aus den regelmäßig im Verlauf der Monte Carlo-Simulationen abgespeicherten Zwischenständen lässt sich ein Adsorptionsmechanismus für die untersuchten PIZOFs ableiten (Abb. 117): Bei niedrigen Drücken, im ersten Abschnitt der simulierten Isotherme (PIZOF-2: Bis 0,1 kPa, PIZOF-22 *Fd-3* und *P1*: Bis 10^{-2} kPa), werden die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze in den Gerüsten belegt. Da die kleinsten Poren nicht zugänglich sind, adsorbiert Argon zunächst in den Ecken der großen Poren, die durch die unmittelbare Nähe der anorganischen Baueinheit, die äußeren Phenylringe der Linker und die sich summierenden Dispersionswechselwirkungen energetisch besonders günstig sind. Jede anorganische Baueinheit ist tetraedrisch von vier dieser Adsorptionsplätze umgeben, die jeweils ein Argonatom aufnehmen können. Es ergibt sich bei 8 anorganischen Baueinheiten pro Elementarzelle eine Kapazität von 32 Argonatomen pro Simulationszelle bei den niedrigsten Drücken. Diese maximale Kapazität wird nicht immer erreicht. Gerade im Fall des PIZOF-22 *P1*, dessen Seitenketten in *Quenched Dynamics* Simulationen relaxiert wurden, sind diese Adsorptionsplätze teilweise durch Seitenketten blockiert. Gleichzeitig entstehen durch die Anordnungen der Seitenketten selbst neue energetisch

günstige Adsorptionsplätze. Die sich daraus ergebende energetische Umgebung im Porenraum führt zu weniger deutlich ausgeprägten Übergängen zwischen den einzelnen Stufen der simulierten Adsorptionsisothermen für PIZOF-22 *P1*. Im folgenden Bereich der Isotherme nimmt die Steigung zu (PIZOF-2: 0,1 bis 2 kPa, PIZOF-22 *Fd-3*: 10^{-2} bis 0,4 kPa, PIZOF-22 *P1*: 10^{-2} bis 0,5 kPa). In diesem Druckbereich sind alle Ecken der großen Pore belegt, und es bildet sich eine Monolage aus Argonatomen sowohl an den Porenwänden als auch zwischen Porenwänden und Seitenketten aus. Sobald die Monolage vollständig ist, füllt sich der restliche freie Porenraum sprunghaft mit Argon, was in den Isothermen durch eine starke Zunahme des adsorbierten Gasvolumens in einem sehr kleinen Druckintervall reflektiert wird. Abschließend wird die Packung der Argonatomer verdichtet, wodurch bis zum Enddruck von nahezu 100 kPa nur noch wenige zusätzliche Argonatomer pro Simulationszelle aufgenommen werden können. Die maximale Kapazität liegt bei PIZOF-2 bei 769, bei PIZOF-22 *Fd-3* bei 629 und bei PIZOF-22 *P1* bei 607 Argonatomern pro Elementarzelle. Die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten, die an den zentralen Phenylring der Linker gebunden sind, führen bei PIZOF-22 *P1* also zu einer im Vergleich zur symmetrischeren Variante leicht verringerten Aufnahme von Argonatomern. Insgesamt reproduziert dieses Modell die experimentelle Isotherme besser als die symmetrischere Variante in Raumgruppe *Fd-3*. Besonders der Bereich der Adsorptionsisotherme, der mit der Ausbildung der Monolage assoziiert ist, wird durch die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten und die daraus resultierende erhöhte Heterogenität des Porenraums gut abgebildet.

Bei allen Modellen von PIZOF-2 und PIZOF-22 wird das adsorbierte Gasvolumen in der Simulation bei 100 kPa um 8 % (PIZOF-2) oder mindestens 9 % (PIZOF-22 *Fd-3*) unterschätzt. Ursache für diese Abweichung sind vermutlich Gerüstschwingungen und die Flexibilität der Linker, wodurch bei zunehmender Beladung neue Adsorptionsplätze entstehen könnten (z.B. durch ein Verkippen der Phenylringe des Linkers). Beides kann durch die verwendeten Monte Carlo-Methoden nicht abgebildet werden. Das Gerüst wird als unbeweglich angenommen, da der zu untersuchende Phasenraum und damit die benötigte Rechenzeit sonst zu groß wird.

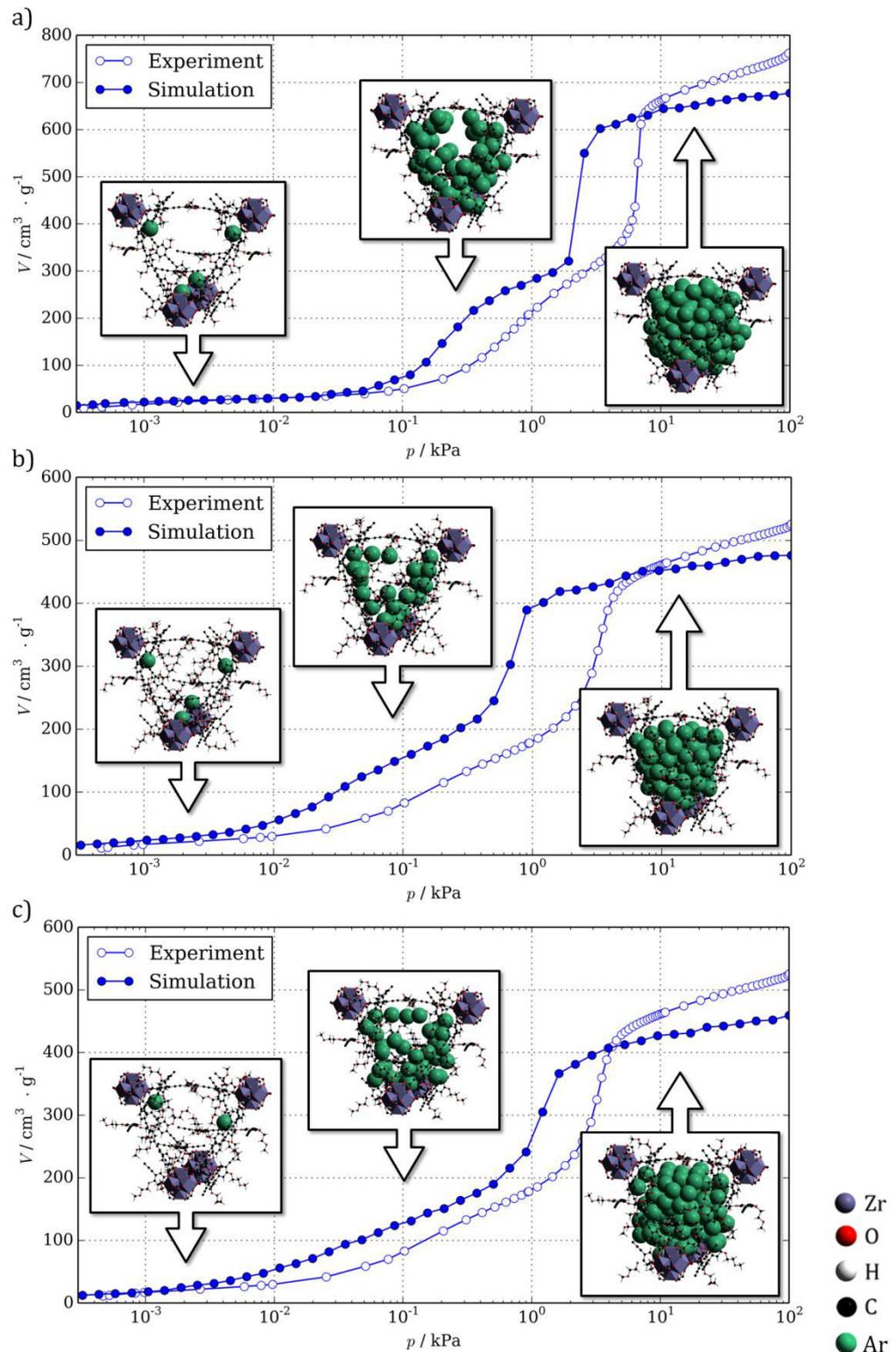


Abb. 117: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-2 (a), PIZOF-22 *Fd-3* (b) und PIZOF-22 *P1* (c) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ nicht berücksichtigt werden.

Die unterschiedlichen Anordnungen der Seitenketten der beiden Modelle des PIZOF-22 wirken sich hauptsächlich auf den Abschnitt der Isothermen aus, in dem sich die Adsorbat-Monolage ausbildet. Durch die hohe Symmetrie des Modells in Raumgruppe *Fd-3* ist der Porenraum homogener und sphärischer,

wodurch die Monolage früher ausgebildet wird als bei der Variante in Raumgruppe *P1*. Hier wird der Porenraum durch die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten inhomogener und die Monolagen-Kapazität ist größer. Durch ein Entfernen aller Argonatome, die weiter als 2,38 Å (VAN DER WAALS-Radius von Argon mit einer Toleranz von 0,5 Å) von den Porenwänden und den Seitenketten entfernt sind, wird die Argon-Monolagen-Kapazität für die untersuchten Materialien bei den simulierten Drücken erhalten (Abb. 118). Die sich auch hier abzeichnende Stufe im Bereich der sprunghaften Zunahme des adsorbierten Gasvolumens kann dabei auf eine dichtere Packung der Argonatome in der Monolage zurückgeführt werden.

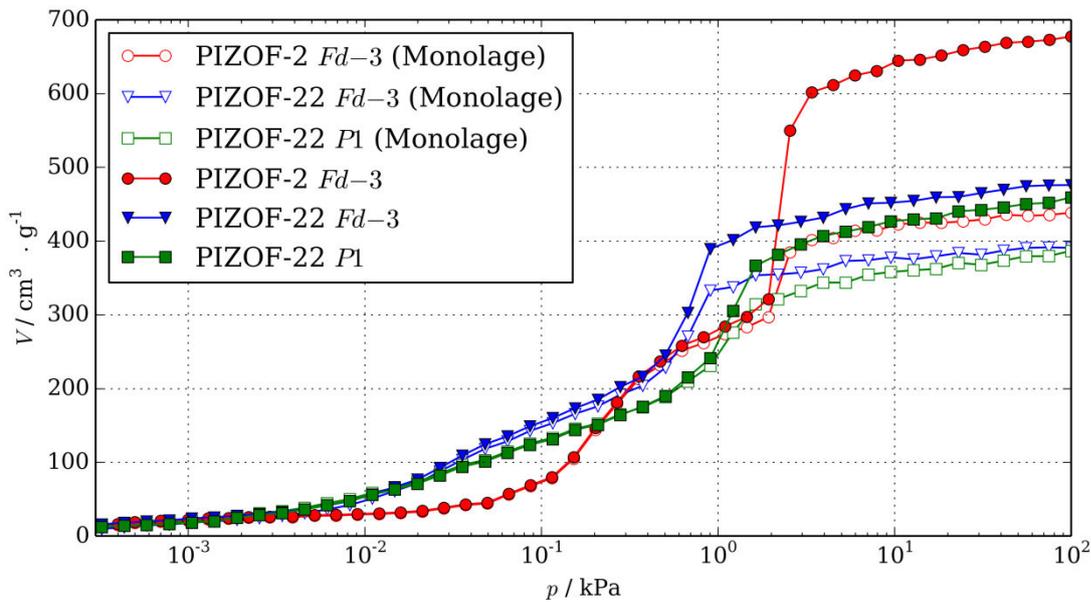


Abb. 118: Vergleich der simulierten Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-2 *Fd-3* (rot), PIZOF-22 *Fd-3* (blau) und PIZOF-22 *P1* (grün), mit den jeweiligen adsorbierten Gasvolumina, die der Adsorbat-Monolage zugeordnet werden können (offene Symbole).

Die aus den Simulationsdaten errechneten isothermen Adsorptionswärmen (Q_{st}) reflektieren die unterschiedlichen energetischen Umgebungen in den Porenräumen der Modelle (Abb. 119). Die Adsorption der Argonatome an den energetisch günstigsten Adsorptionsplätzen, den Ecken der großen Poren, entspricht einer isothermen Adsorptionswärme von $13,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für PIZOF-2. Die längeren Seitenketten, die zu insgesamt günstigeren Wechselwirkungen führen, ergeben eine durchschnittliche Adsorptionswärme von $14,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei niedriger Beladung für die beiden Varianten des PIZOF-22. Die Länge der Seitenketten von PIZOF-22 führt dazu, dass die Wechselwirkungen im übrigen Porenraum insgesamt günstiger sind als bei PIZOF-2. Dadurch beginnt die Ausbildung der Monolage bei niedrigeren Drücken. Die nahezu vollständig ausgebildete Monolage deutet sich durch ein Plateau in den Kurvenverläufen von PIZOF-2 (ab 0,2 kPa) und PIZOF-22 *Fd-3* (ab $5 \cdot 10^{-2}$ kPa) an. Die in Raumgruppe *P1* modellierte Struktur von PIZOF-22 weist aufgrund der größeren Anzahl von Adsorptionsplätzen unterschiedlicher Energien kein klar

erkennbares Plateau auf. Bei den hier untersuchten PIZOFs ist die Kondensation im freien Porenraum durch ein Absinken der Adsorptionswärmen oberhalb von 0,3 kPa und ein sich anschließendes Plateau erkennbar. Dabei sind die Adsorptionswärmen von PIZOF-2 in diesem Bereich geringer als bei den beiden Strukturmodellen von PIZOF-22. Die kurzen Methoxy-Substituenten reichen nicht weit in den Porenraum und erhöhen damit die Wechselwirkungen nicht in dem Maße wie die Seitenketten des PIZOF-22. Die an den zentralen Phenylring des Linkers angebondenen funktionellen Gruppen sind bei der in Raumgruppe *P1* modellierten Variante von PIZOF-22 in einer Weise orientiert, die zu einer geringeren Gesamtkapazität und in diesem Fall zu einer höheren isosteren Adsorptionswärme führt.

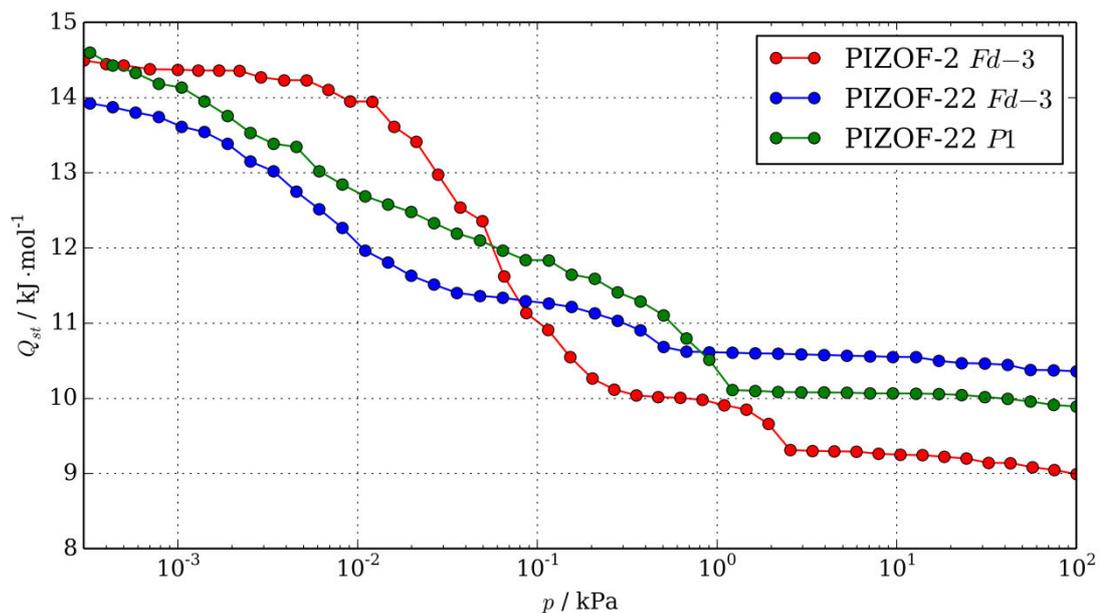


Abb. 119: Isostere Adsorptionswärmen von PIZOF-2 *Fd-3* (rot), PIZOF-22 *Fd-3* (blau) und PIZOF-22 *P1* (grün).

Die Auftragung des Adsorptionspotentials unterstützt die vorgeschlagenen Adsorptionsmechanismen (Abb. 120). Verschiedene Maxima in der Darstellung entsprechen dem Füllen verschiedener Porentypen [116]. Die Kurve von PIZOF-2 und PIZOF-22 hat zu Beginn der Darstellung bei Drücken bis 10⁻³ kPa offenbar ein erstes Maximum durchschritten, das durch die Messung nicht aufgelöst werden konnte. Aufgrund der niedrigen Drücke muss es sich dabei um energetisch besonders günstige Adsorptionsplätze handeln. Da gezeigt werden konnte, dass die kleinsten Poren in beiden Systemen (Durchmesser 5,4 Å) bei den Messbedingungen nicht erreichbar sind, entspricht dieser Bereich vermutlich der Adsorption von Argon in den Ecken der großen Poren. Der anschließende Anstieg zum nächsten Maximum (PIZOF-2: 0,8 kPa, PIZOF-22: 0,1 kPa) entspricht der Ausbildung einer Monolage an den Wänden der großen Pore. Aufgrund der geringeren Kapazität hinsichtlich der Aufnahme von Argon durch PIZOF-22 gegenüber PIZOF-2, bedingt durch die längeren Seitenketten, ist die Monolage bei PIZOF-22 früher ausgebildet als bei PIZOF-2. Das

deutlichste Maximum in dieser Darstellung, welches dem Bereich der experimentellen Isothermen mit der größten Steigung entspricht, kann für PIZOF-2 bei 6,2 kPa und für PIZOF-22 bei 3,1 kPa beobachtet werden. Dieser Anstieg entspricht der Kondensation von Argon im freien Porenraum. Deutlich ist hier die für PIZOF-22 durch den im Vergleich zu PIZOF-2 kleineren Porendurchmesser hervorgerufene Verschiebung der Kondensation zu kleinen Drücken zu beobachten. Der Anstieg im Bereich direkt vor 100 kPa kann der beginnenden Adsorption im interpartikulären Volumen zugeschrieben werden.

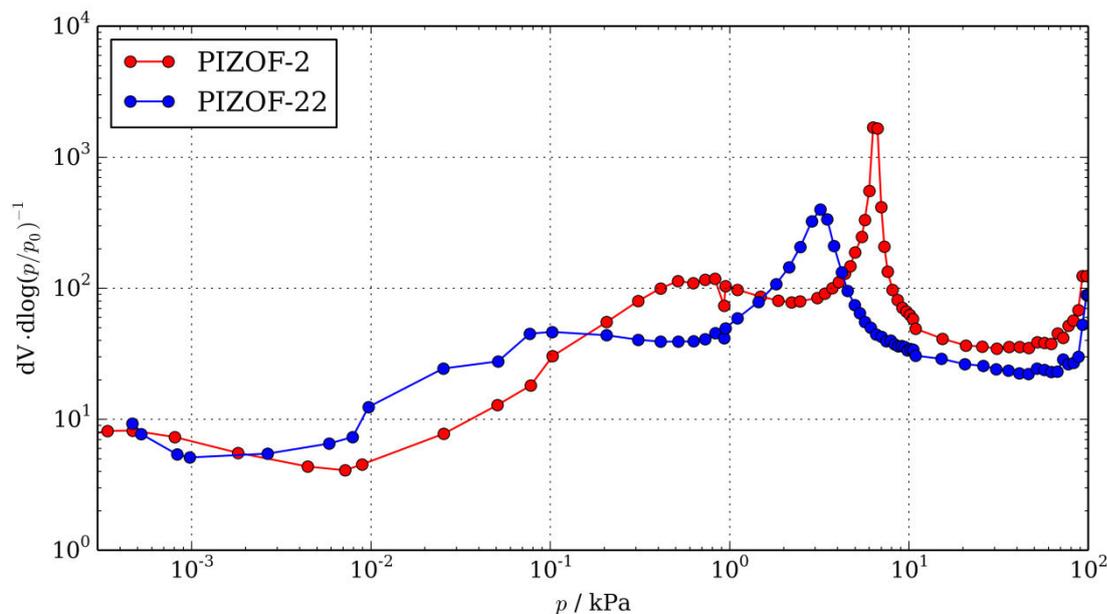


Abb. 120: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-2 (rot) und PIZOF-22 (blau).

4.4.3.2 PIZOF-5 und PIZOF-7

Der zentrale Phenylring des Linkers von PIZOF-5 ist mit zwei Pentoxy-Funktionen ausgestattet, während an den Linker von PIZOF-7 an den gleichen Positionen 2-(2-methoxyethoxy)ethoxy-Substituenten angebunden sind. In der Reihe der untersuchten Alkoxy- und PEG-funktionalisierten PIZOFs stehen diese beiden Verbindungen zwischen den kurzkettigen (PIZOF-2 und PIZOF-22) und den langkettigen PIZOFs (PIZOF-11 und PIZOF-10). Die Seitenketten von PIZOF-7 ist um eine Methoxy-Einheit länger als die Pentoxy-Substituenten des PIZOF-5. Dieser Unterschied wird auch durch für die Modelle der beiden PIZOFs berechneten (Solvensmodell) freien Volumina deutlich ($0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für PIZOF-5 und $0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ im Durchschnitt für PIZOF-7). Die aus Physisorptionsmessungen bei 87 K erhaltenen Argon-Adsorptionsisothermen dieser beiden Verbindungen reflektieren die unterschiedlichen Porenvolumina (Abb. 121): PIZOF-5 nimmt bei 100 kPa $527 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ Argon auf, während PIZOF-7 $442 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ Argon adsorbiert. Die Verläufe der Adsorptionsisothermen beider Verbindungen ähneln sich: Während unterhalb von 10^{-2} kPa kaum Argon

aufgenommen wird, nimmt die Steigung der Isotherme ab diesem Punkt stetig zu. Bei etwa 1 kPa kommt es zu einer sprunghaften Zunahme des adsorbierten Gasvolumens, das entsprechende Druckintervall ist allerdings etwas größer als bei PIZOF-2 und die Steigung in diesem Bereich geringer.

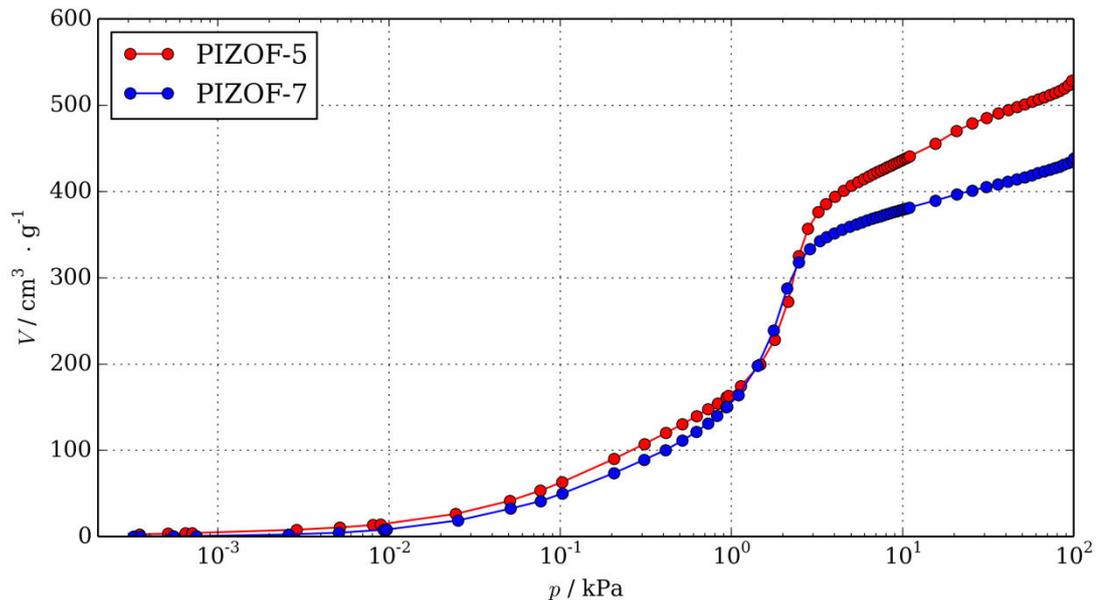


Abb. 121: Experimentell erhaltene Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-5 (rot) und PIZOF-7 (blau).

Hinsichtlich des LENNARD JONES-Potentials, das durch das Gerüst aufgespannt wird, ergibt sich für PIZOF-5 ein ähnliches Bild wie für PIZOF-22 (Abb. 122): Bei dem in Raumgruppe *Fd-3* simulierten Strukturmodell nehmen alle Seitenketten die gleiche Konformation ein. Hieraus ergibt sich ein Porenraum, bei dem die Ecken der großen Pore nicht blockiert sind und das Potential einen Wert von bis zu $-9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ annimmt. Die energetisch günstigsten Adsorptionplätze stellen auch hier die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ dar. Das Minimum des Potentials beträgt hier $-12,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Porenraum des in Raumgruppe *P1* entwickelten Strukturmodells ist durch die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten deutlich heterogener. Einige der Ecken der großen Poren sind durch die Seitenketten blockiert, andere Seitenketten sind in Richtung des Zentrums der großen Pore ausgerichtet. Die Vielfalt an energetisch unterschiedlichen Adsorptionplätzen ist in diesem Modell größer als bei der in Raumgruppe *Fd-3* simulierten Struktur. Das Potential in den Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ nimmt im Minimum ebenfalls einen Wert von $-12,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ an. Die Adsorptionplätze in den Ecken der großen Poren sind bedingt durch die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten energetisch nicht gleichwertig, es werden Potentiale zwischen -8 und $-9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beobachtet.

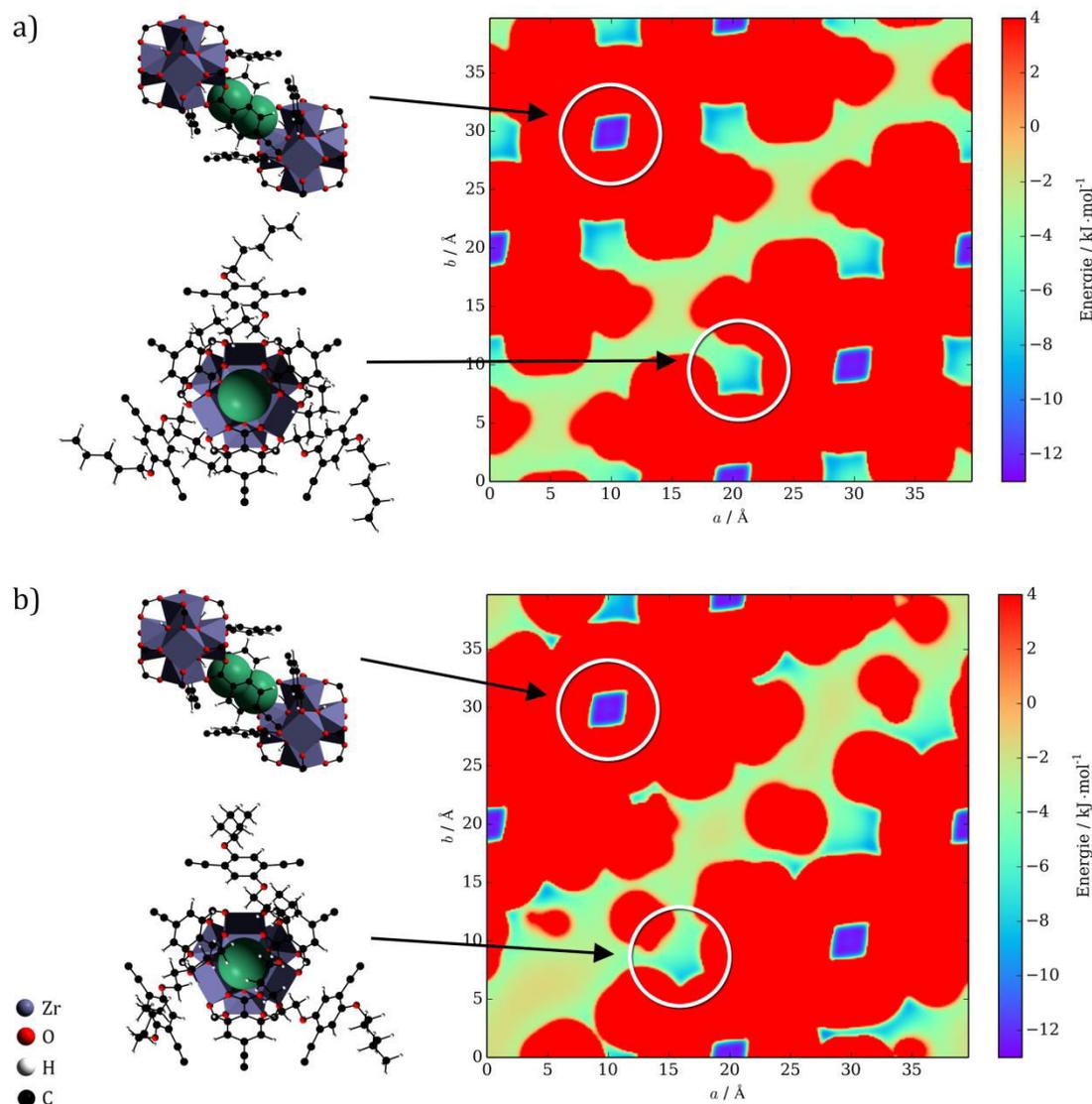


Abb. 122: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüstatoome erzeugte Potential (in a , b -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren (5,4 Å) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 Å Pore) von PIZOF-5 *Fd-3* (a) und PIZOF-5 *P1* (b).

Die für PIZOF-5 beobachteten Trends hinsichtlich der Konformationen der Seitenketten werden auch in beiden Strukturmodellen von PIZOF-7 wiedergefunden. Der Porenraum des Strukturmodells in Raumgruppe *Fd-3* ist einheitlicher und die Seitenketten sind entlang der Wände der großen Pore (19 Å ohne Substituenten an den zentralen Phenylringen) ausgerichtet. Die Ecken dieser Pore sind zugänglich und das Minimum des Potentials nimmt hier einen Wert von $-8,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an. Die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å sind die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze mit einem Potential von bis zu $-12,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die in Raumgruppe *P1* simulierte Struktur des PIZOF-7 weist einen heterogenen Porenraum auf, der durch die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten ähnlich wie PIZOF-5 *P1* erzeugt wird. Dieser wird aber durch die

längeren PEG-Substituenten noch weiter aufgefüllt. Besonders im Bereich der Ecken der großen Pore wird das für die Adsorption zur Verfügung stehende Volumen verringert, gleichzeitig entstehen im Porenraum durch die Konformationen neue Adsorptionsplätze (Abb. 123).

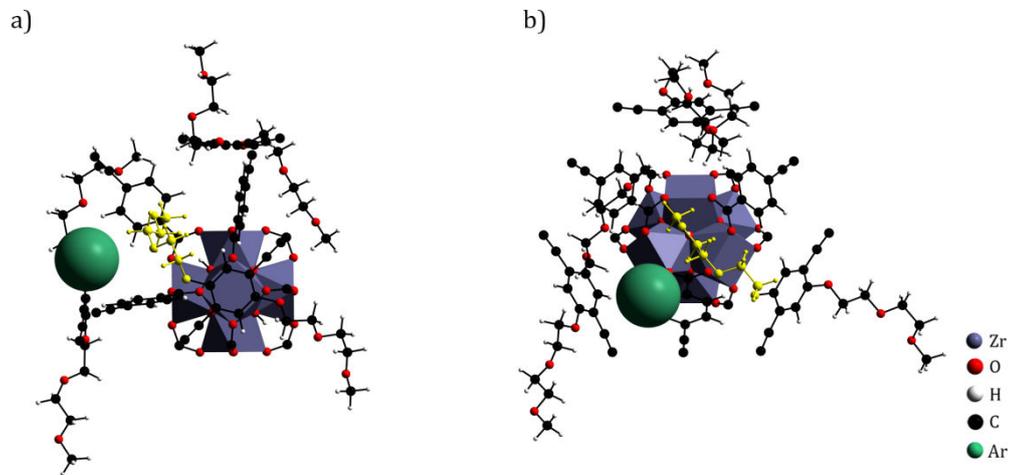


Abb. 123: Darstellung einer durch eine Seitenkette (gelb) blockierten Porenecke von PIZOF-7 P1 mit einem Argonatom, das einen neu entstandenen Adsorptionsplatz belegt in Seiten- (a) und Frontalansicht (b).

Die Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ werden durch die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten energetisch nicht beeinflusst: Das Potential nimmt hier wie bei dem Modell in Raumgruppe $Fd-3$ einen Wert von $-12,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an. Im Bereich der Ecken der großen Pore werden Potentiale von bis zu $-8,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beobachtet, allerdings ist dieser Bereich nicht notwendigerweise für das Adsorbat erreichbar (Abb. 124).

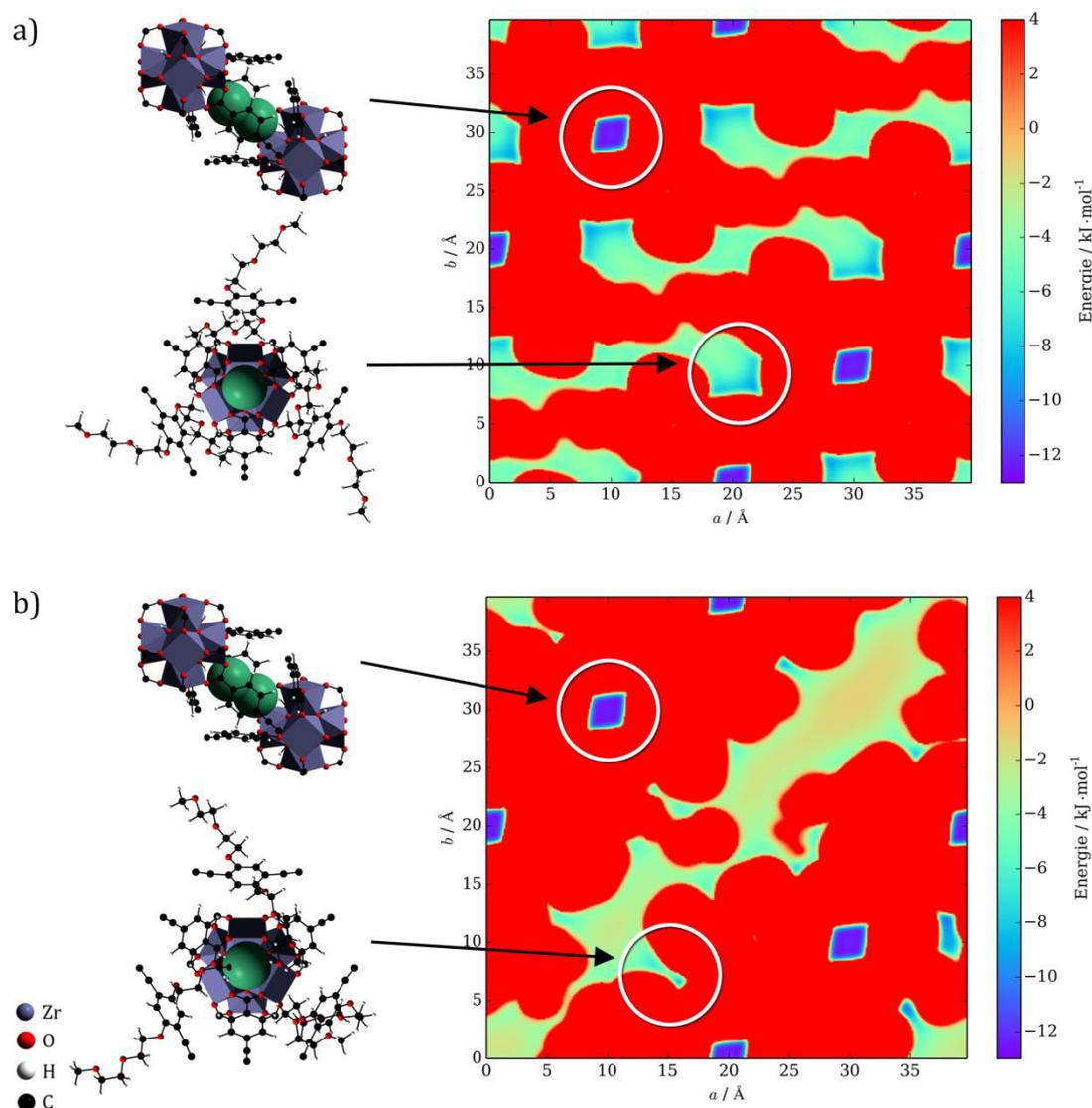


Abb. 124: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüstatoome erzeugte Potential (in a, b -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren ($5,4 \text{ \AA}$) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 \AA Pore) von PIZOF-7 *Fd-3* (a) und PIZOF-7 *P1* (b).

Die ersten Monte Carlo-Simulationen im GIBBS-Ensemble für PIZOF-5 wurden mit den beiden vorgestellten Strukturmodellen unter der Annahme durchgeführt, dass alle Adsorptionsplätze im Gerüst zugänglich sind. Bereits bei PIZOF-2 und PIZOF-22 zeigte sich, dass die kleinsten Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ bei der Adsorption von Argon bei 87 K nicht zugänglich sind und sich die Argonatome ausschließlich in den Ecken der großen Poren anlagern. Diese Adsorptionsplätze wurden aufgrund der günstigen energetischen Umgebung bereits bei Drücken unterhalb von 10^{-3} kPa belegt. Die experimentell erhaltene Argon-Adsorptionsisotherme von PIZOF-5 zeigt, dass bei diesen Drücken kaum Argon aufgenommen wird (weniger als 15 Argonatome pro Elementarzelle). Dies deutet darauf hin, dass die im Vergleich zu PIZOF-2 um vier Methylengruppen längeren Seitenketten die Erreichbarkeit der Porenecken verringert. Werden die kleinen Poren mit einem Durchmesser

von 5,4 Å sowie die Adsorptionsplätze in den Porenecken nicht berücksichtigt und mit diesen Randbedingungen die Gesamtbladungen und die Wechselwirkungsenergien/Adsorptionswärmen erneut berechnet, ergibt sich für beide Modelle eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment bei Drücken kleiner als 10^{-3} kPa.

Bei den Berechnungen der freien Volumina über das Solvensmodell zeigen beide für PIZOF-5 modellierten Strukturen ein um 60 % gegenüber dem PIZOF-2 verringertes freies Volumen. Durch die Seitenketten wird also ein erheblicher Teil des Porenraums ausgefüllt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass das Gerüst in den Simulationen als starr betrachtet wurde, da die zusätzlichen Freiheitsgrade den Phasenraum so vergrößert hätten, dass die Simulationen auf den derzeit zur Verfügung stehenden Computersystemen nicht hätten durchgeführt werden können.

Die Seitenketten befinden sich in den größten Poren des Systems und erfüllen sie in unterschiedlichem Ausmaß (Abschnitt 4.4.2). Die Flexibilität der Seitenketten führt vermutlich dazu, dass sich ein Teil des Adsorbats in der immobilisierten Flüssigkeit, die durch die Seitenketten gebildet wird, löst. Dieser Effekt kann durch die verwendeten Modelle nur angenähert werden. Das Ausmaß der durch diese Vereinfachung hervorgerufenen Abweichungen zwischen experimentell erhaltenen und simulierten Isothermen nimmt mit zunehmender Länge der Seitenketten zu. Bei PIZOF-5 sind die durch den beschriebenen Effekt hervorgerufenen Abweichungen bereits erkennbar. Eine Diskussion ist vor dem Hintergrund des Adsorptionsmechanismus, der aus den im Simulationsverlauf gespeicherten Zwischenstände abgeleitet werden kann, möglich (Abb. 125). Bei Drücken bis zu 10^{-3} kPa werden energetisch günstige Positionen zwischen den Seitenketten bzw. zwischen den Seitenketten und den Wänden der großen Pore besetzt. Diese Adsorptionsplätze können jeweils nur ein Argonatom aufnehmen. Das symmetrischere Modell nimmt ab 10^{-2} kPa mehr Argon auf, als das Modell, bei dem sich die Konformationen der Seitenketten unterscheiden. Nachdem die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze beider Modellen belegt sind, werden Bereiche im Porenraum besetzt, die in der symmetrischen Struktur energetisch günstiger sind. Beide Simulationsergebnisse zeigen die sprunghafte Volumenzunahme, die auch in der experimentellen Isotherme beobachtet wird. Bei der Struktur in Raumgruppe *Fd-3* ist diese Stufe aufgrund des homogeneren Porenraums früher als bei dem Modell in Raumgruppe *P1* zu beobachten. Die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten erzeugen hier ein Porenvolumen, das ungleichmäßig von den am zentralen Phenylring der Linker gebundenen Substituenten durchdrungen wird. Im Bereich der sprunghaften Volumenzunahme ordnet sich das Adsorbat um die funktionellen Gruppen herum an, während bei dem Modell in Raumgruppe *Fd-3* ein Bereich durch das Adsorbat erfüllt wird, in den keine Seitenketten ragen. Bei 100 kPa hat das Modell in Raumgruppe *Fd-3* etwa 7 % mehr Argon aufgenommen (502

Argonatome pro Elementarzelle) als das Modell in Raumgruppe $P1$ (484 Argonatome pro Elementarzelle). Ein Vergleich mit der experimentellen Isotherme zeigt, dass die simulierten Daten auch hier systematisch zu kleineren Drücken verschoben sind.

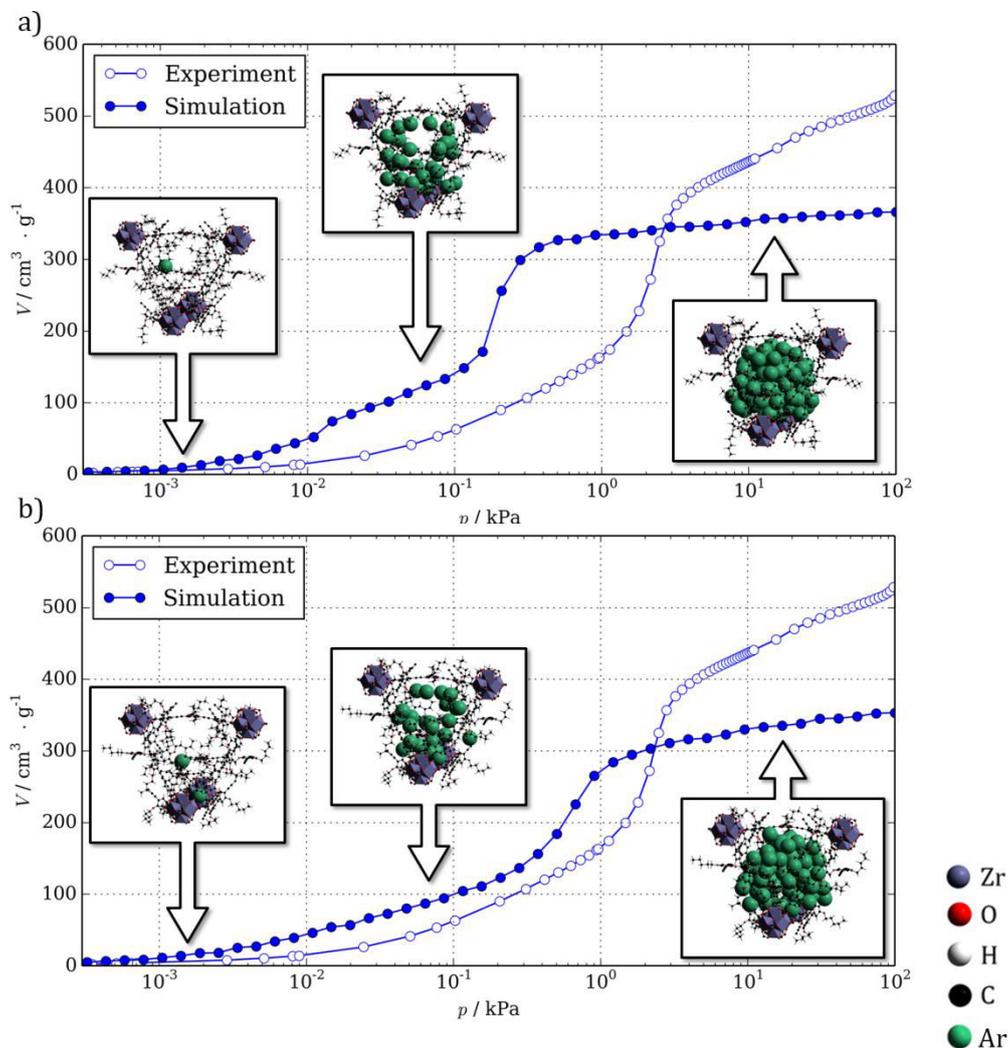


Abb. 125: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-5 $Fd-3$ (a) und PIZOF-5 $P1$ (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.

Der Verlauf der experimentellen Argon-Adsorptionsisotherme von PIZOF-5 wird durch die Simulationen mit dem Modell, das Seitenketten mit verschiedenen Konformationen enthält, besser abgebildet. Die heterogenen Porenräume nähern das Experiment also bei Seitenketten moderater Länge besser an, als die durch symmetrische Anordnung der Seitenketten homogenen Porenräume. Das bei 100 kPa adsorbierte Volumen wird bei beiden Simulationen um etwa $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ unterschätzt. Diese zusätzliche Kapazität wird im Experiment wahrscheinlich durch die Flexibilität der Seitenketten verursacht, die sich dadurch wie eine immobilisierte Flüssigkeit verhalten, in der sich ein Teil des Adsorbats lösen kann.

Ähnlich wie bei PIZOF-5 kann auch bei PIZOF-7 für Simulationen mit beiden Strukturmodellen eine bessere Übereinstimmung mit der aus experimentellen Daten erhaltenen Adsorptionsisotherme beobachtet werden, wenn die Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Adsorptionsplätze in den Ecken der großen Poren bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden.

Obwohl die PEG-Seitenketten flexibler sind als die Alkoxy-Substituenten (Abschnitt 4.4.2), blockieren offenbar auch bei PIZOF-7 die Seitenketten die Adsorptionsplätze in den Ecken der großen Pore. Bei PIZOF-22, dessen Seitenketten um eine PEG-Einheit kürzer sind, sind diese Bereiche noch zugänglich. Die aus Zwischenständen der Monte Carlo-Simulationen abgeleiteten Adsorptionsmechanismen von PIZOF-7 und PIZOF-5 ähneln sich: Bei beiden Modellen von PIZOF-7 beginnt die Adsorption bei Drücken unterhalb von 10^{-3} kPa mit der Belegung von Adsorptionsplätzen in Bereichen zwischen den Seitenketten bzw. den Seitenketten in den Porenwänden, die energetisch besonders günstig sind. Das Modell in Raumgruppe *Fd-3* weist aufgrund der symmetrischen Anordnung der Seitenketten auch eine symmetrische Anordnung der Adsorptionsplätze auf. Jede Gruppe von Adsorptionsplätzen hat dabei eine exakt definierte Kapazität, so dass im Isothermenverlauf Stufen zu beobachten sind, die den verschiedenen Gruppen an Adsorptionsplätzen entsprechen. Die durch die Raumgruppe genau vorgegebene Anzahl gleicher Adsorptionsplätze führt zu dem stufenförmigen Isothermenverlauf. Im weiteren Isothermenverlauf werden zunächst die energetisch günstigen Adsorptionsplätze besetzt, bis es bei beiden Modellen bei 0,3 kPa erneut zu einer deutlichen Zunahme der Isothermensteigung kommt. Die Seitenketten sind bei PIZOF-7 *P1* auf eine Weise angeordnet, die das Porenvolumen gegenüber der Struktur in Raumgruppe *Fd-3* leicht vergrößert. Dies kann auf die Flexibilität der PEG-Substituenten zurückgeführt werden und führt letztlich bei diesem Modell zu einer größeren Steigung im Bereich der sprunghaften Volumenzunahme als bei PIZOF-7 *Fd-3*.

Auch bei PIZOF-7 nähert die Monte Carlo-Simulation mit der Struktur in Raumgruppe *P1* die experimentell erhaltene Adsorptionsisotherme am besten an. Durch die verschiedenen Konformationen der Seitenketten entstehen Adsorptionsplätze mit leicht unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien im Bereich der Monolage (Abb. 126). Diese geringfügigen Unterschiede führen zu einem glatteren Verlauf der Isotherme. Auch hier ist eine systematische Verschiebung der simulierten Isothermen zu kleineren Drücken zu beobachten.

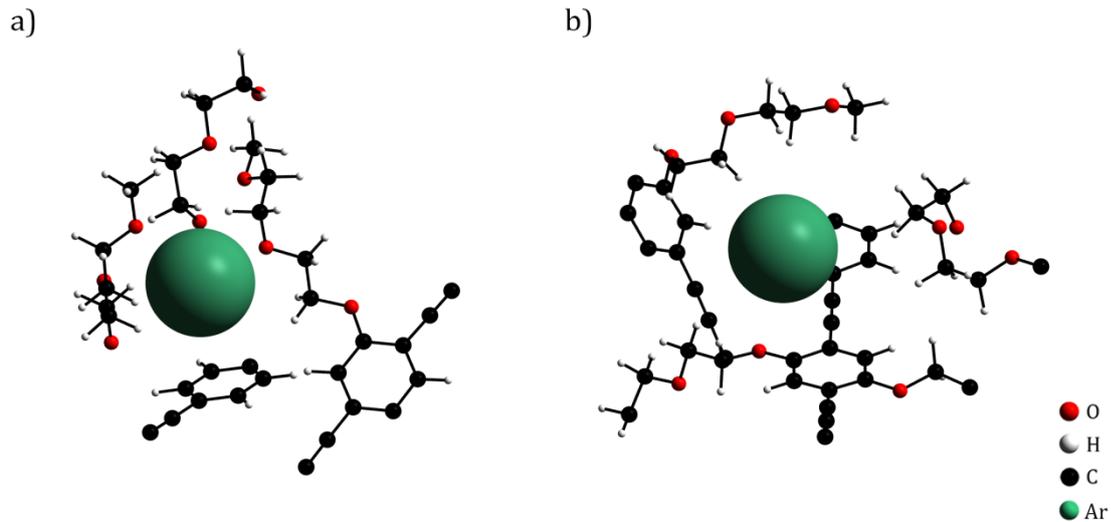


Abb. 126: Beispiele für zwei Adsorptionsplätze mit ähnlichen Wechselwirkungsenergien, die bei dem Modell PIZOF-7 *P1* der Monolage zugeordnet werden können. Die Wechselwirkungsenergien betragen $-12,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (a) und $-12,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (b).

Durch die Effekte der Seitenkettendynamik, die in den durchgeführten Simulationen nicht abgebildet werden können, weichen die maximal adsorbierten Volumina zwischen Experiment ($440 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) und Simulation (*Fd-3*: $288 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ *P1*: $256 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) deutlich voneinander ab. Diese Werte entsprechen einer Beladung von 431 (Modell in Raumgruppe *P1*) und 385 Argonatomen (Modell in Raumgruppe *Fd-3*) pro Elementarzelle. Die Differenz beträgt also ca. 15 %.

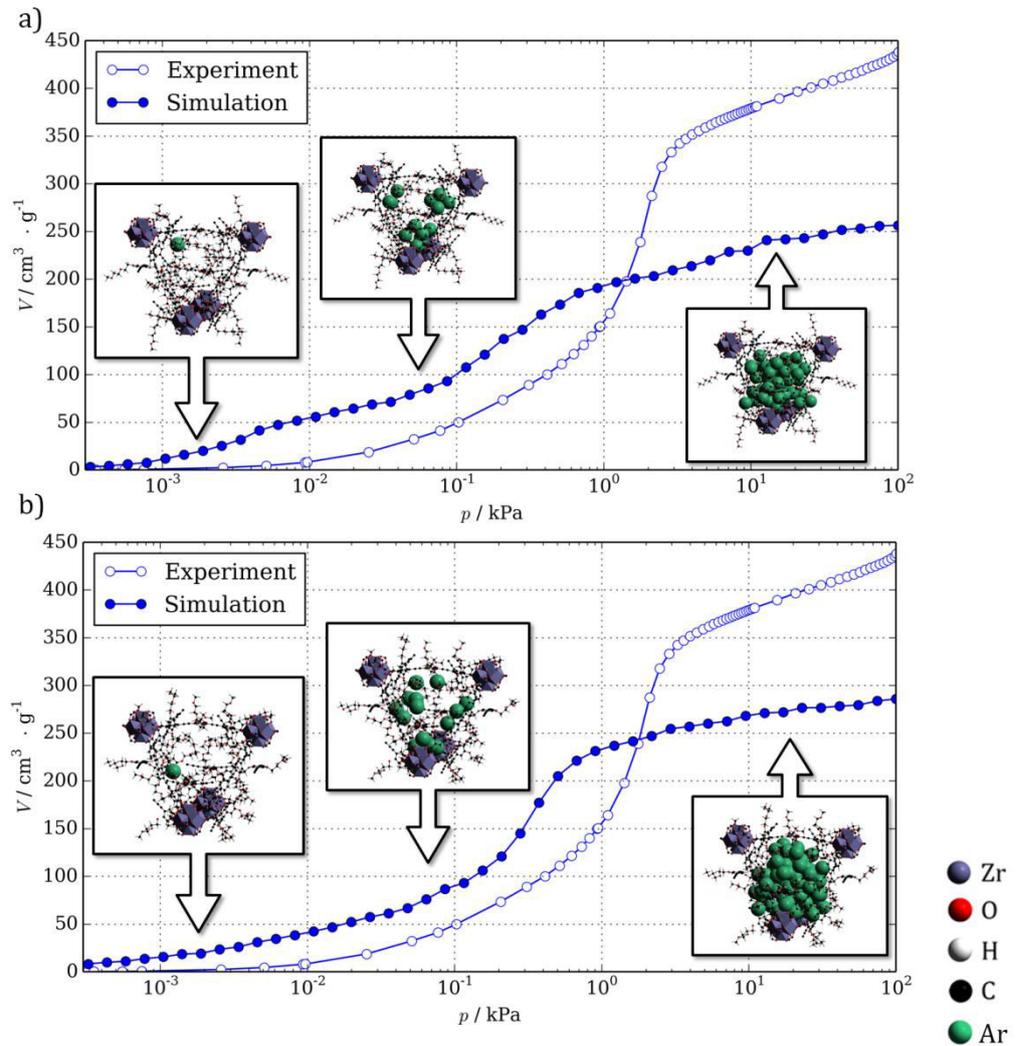


Abb. 127: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-7 *Fd-3* (a) und PIZOF-7 *P1* (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.

Obwohl das freie Porenvolumen durch die Seitenketten bei PIZOF-5 und PIZOF-7 bereits erheblich verkleinert ist, wurde die Monolagen-Kapazität berechnet. Hierbei werden im Simulationsverlauf alle Argonatome entfernt, die von den Gerüstatomen weiter als der VAN DER WAALS-Radius von Argon und einer ebenfalls berücksichtigten Toleranz von 0,5 Å entfernt sind (Abb. 128). Diese Auftragung zeigt, dass bei PIZOF-5 für beide Modelle und bei PIZOF-7 für das Modell in Raumgruppe *P1* ein geringer Unterschied zwischen der möglichen Maximalbeladung und der Monolagen-Kapazität besteht. Ein Teil des Adsorbats ist also nicht Bestandteil der Monolage. Bei der Struktur von PIZOF-7 in Raumgruppe *Fd-3* ist der Porenraum durch die Anordnung der PEG-Seitenketten so verkleinert, dass nahezu jedes Argonatom direkt an eine Seitenkette oder an Teile des übrigen Gerüsts adsorbiert ist.

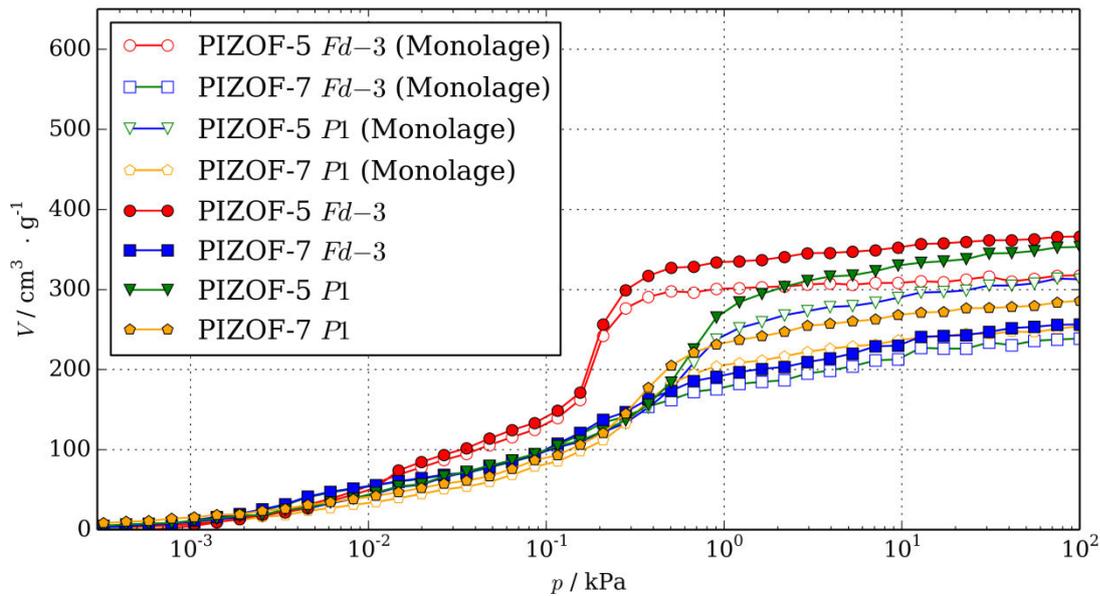


Abb. 128: Vergleich der simulierten Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-5 *Fd-3* (rot), PIZOF-7 *Fd-3* (blau), PIZOF-5 *P1* (grün) und PIZOF-7 *P1* (orange), mit den jeweiligen adsorbierten Gasvolumina, die der Monolage zugeordnet werden können (offene Symbole).

Die aus Simulationsdaten abgeleiteten Adsorptionsmechanismen für die Modelle von PIZOF-5 und PIZOF-7 lassen sich anhand der berechneten Adsorptionswärmen nachvollziehen (Abb. 129). Wie bereits bei PIZOF-22 beobachtet, führt die größere Vielfalt an Seitenkettenkonformationen im Gerüst in Raumgruppe *P1* gegenüber den Modellen in Raumgruppe *Fd-3* zu energetisch günstigeren Adsorptionsplätzen geringer Kapazität. Für Modelle in Raumgruppe *P1* werden zu Beginn der Isothermen Adsorptionswärmen von maximal $14,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PIZOF-7) und $13,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PIZOF-5) beobachtet. Bei maximaler Beladung wird für die Modelle in Raumgruppe *Fd-3* eine höhere Adsorptionswärme aus den Simulationsdaten bestimmt. Hierbei machen im Wesentlichen die Anzahl an Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen den Unterschied zwischen den einzelnen Modellen aus und damit die Differenz in den Adsorptionswärmen: Bei dem Modell in Raumgruppe *Fd-3* sind im Bereich der Porenmitte viele Argonatome einander benachbart, was zu günstigen Wechselwirkungen führt. Bei dem Modell in Raumgruppe *P1* ragen Seitenketten in den inneren Porenraum, wodurch die Anzahl an Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen abnimmt. Bei PIZOF-7 *P1* ist das freie Porenvolumen so groß, dass dieser Effekt gegenüber dem Modell in Raumgruppe *Fd-3* deutlich schwächer ist. Auffällig ist bei den Verläufen der Adsorptionswärmen, dass PIZOF-5 (Modell in Raumgruppe *Fd-3*) über den gesamten Druckbereich eine höhere Adsorptionswärme aufweist als PIZOF-7 (Modell in Raumgruppe *Fd-3*). Aufgrund der längeren Seitenketten von PIZOF-7 wäre durch die sich summierenden LENNARD JONES-Potentiale eine gegenüber PIZOF-5 etwas größere Adsorptionswärme zu erwarten. Hier hat die Länge der Seitenketten einen weiteren Effekt: Die an den zentralen Phenylring des Linkers von PIZOF-5

gebundenen Substituenten reichen nicht bis zur Mitte der sie umgebenden Linker. In diesen Bereichen kann Argon direkt an den Phenylringen der Linker adsorbieren. Der Seitenketten des Linkers von PIZOF-7 schirmen nahezu alle Phenylringe ab, die die Wechselwirkungsenergie erhöhen würden.

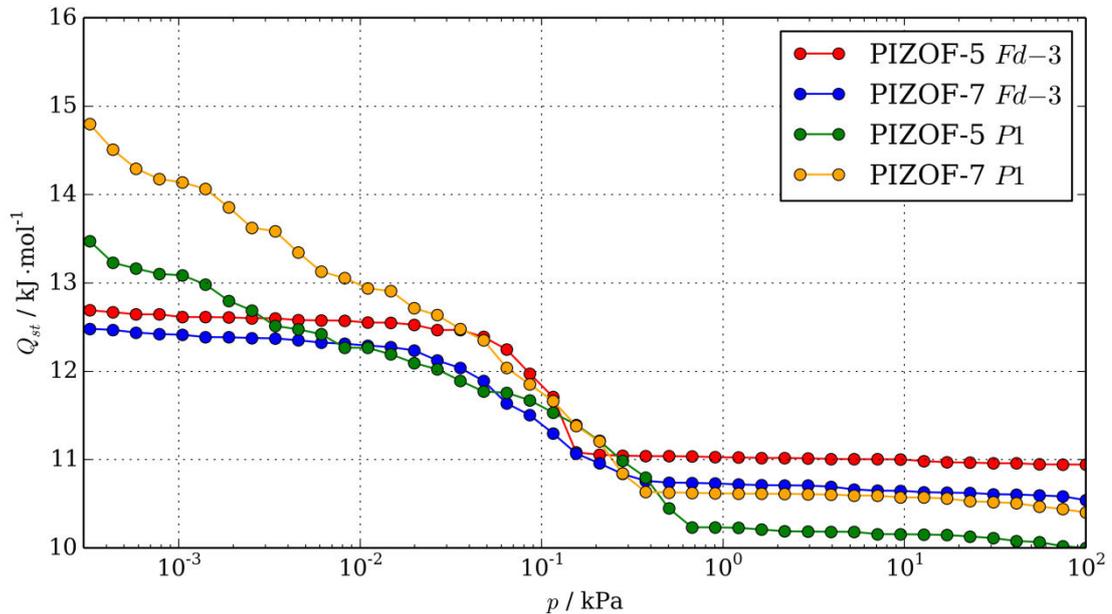


Abb. 129: Isostere Adsorptionswärmen (Q_{st}) von PIZOF-5 *Fd-3* (rot), PIZOF-7 *Fd-3* (blau), PIZOF-5 *P1* (grün) und PIZOF-7 *P1* (orange).

Die Auftragung des Adsorptionspotentials in logarithmischer Form über die gesamte Adsorptionsisotherme hilft dabei, die aus den Simulationen erhaltenen Ergebnisse besser vergleichen zu können (Abb. 130). Wie bereits bei PIZOF-2 und PIZOF-22 gezeigt werden konnte, können Isothermensteigungen unterhalb eines Druck von 10^{-3} kPa direkt mit der Erreichbarkeit des Ecken der großen Poren in Verbindung gebracht werden. Die über das Adsorptionspotential ausgedrückte Steigung der Adsorptionsisothermen liegt zu Beginn bei PIZOF-7 unterhalb von dem für PIZOF-5. Bei den niedrigsten Drücken sind bei PIZOF-5 also energetisch leicht günstigere Bereiche des Gerüsts für das Adsorbat erreichbar als bei PIZOF-7. Dennoch ist die Isothermensteigung auch bei PIZOF-5 deutlich geringer als beispielsweise bei PIZOF-22. Diese Beobachtung unterstützt die Hypothese, dass bei beiden Materialien weder die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$, noch die Ecken der großen Pore für das Adsorbat erreichbar sind. Der folgende Anstieg des Adsorptionspotentials entspricht der zunehmenden Belegung der zur Monolage gehörenden Adsorptionsplätze. Die Maxima bei $1,8 \text{ kPa}$ (PIZOF-5) und $2,3 \text{ kPa}$ (PIZOF-5) können der sprunghaften Volumenzunahme zugeschrieben werden. Der im Vergleich zu PIZOF-5 niedrigere Druck, bei dem die Kurve von PIZOF-7 den maximalen Wert erreicht, reflektiert hierbei den aufgrund der längeren Seitenketten etwas geringeren Durchmesser des zur Verfügung stehenden Porenraums.

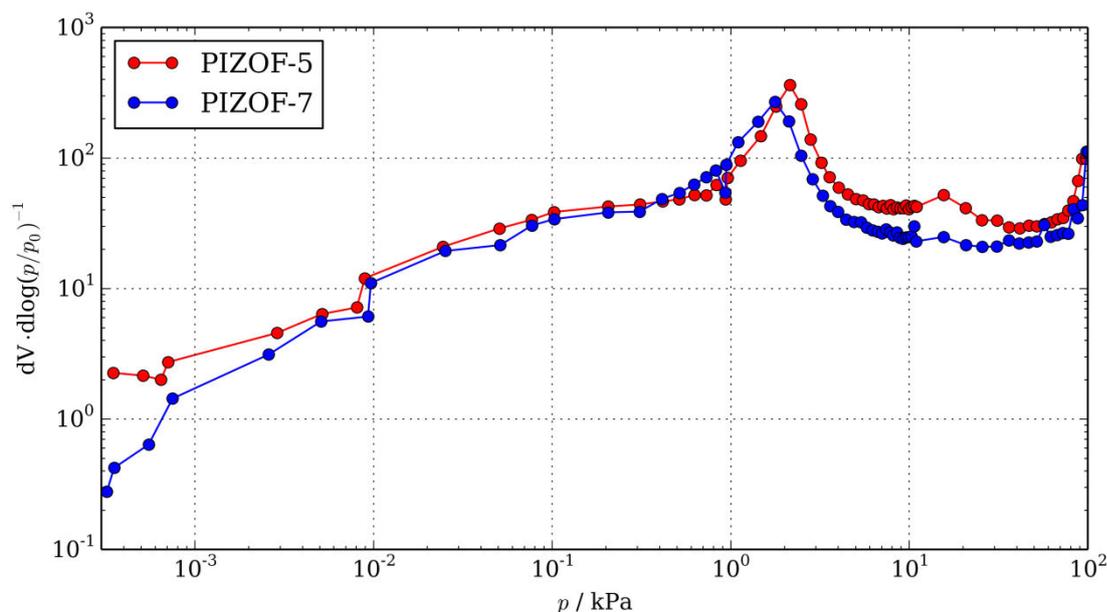


Abb. 130: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-5 (rot) und PIZOF-7 (blau).

4.4.3.3 PIZOF-10 und PIZOF-11

PIZOF-10 und PIZOF-11 sind die Vertreter der Alkoxy- bzw. PEG-funktionalisierten PIZOFs mit den längsten Seitenketten. Die im Experiment gemessenen Adsorptionsisothermen zeigen im Vergleich zu den anderen untersuchten PIZOFs die geringste Argonaufnahme: PIZOF-10 adsorbiert bei 100 kPa $320 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und PIZOF-11 $210 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ Argon (Abb. 131). Beide Materialien nehmen bei 87 K unterhalb von 10^{-3} kPa kaum Argon auf. Ab 10^{-2} kPa nimmt die Steigung der Adsorptionsisothermen zu und geht direkt in den Bereich über, der bei anderen PIZOFs als Sprung des adsorbierten Gasvolumens beschrieben wurde. Die Steigung in diesem Bereich ist allerdings geringer als bei den kurzkettigen PIZOFs. Der Bereich der größten Steigung ist für PIZOF-11 im Vergleich zu PIZOF-10 um 0,2 kPa zu geringeren Drücken verschoben. Aufgrund der für PIZOF-5 und PIZOF-7 postulierten Adsorptionsmechanismen und den beobachteten Abweichungen zwischen simulierten und experimentellen Adsorptionsisothermen kann vermutet werden, dass der Einfluss der langen Seitenketten auf das Adsorptionsverhalten bei PIZOF-10 und PIZOF-11 besonders ausgeprägt ist. Die im Vergleich zu PIZOF-11 größere Kapazität von PIZOF-10 kann über die höhere Flexibilität der PEG-Substituenten im Vergleich zu den Alkoxy-Seitenketten erklärt werden (Abschnitt 4.4.2): Die an den zentralen Phenylring des Linkers von PIZOF-10 angebotenen PEG-Substituenten verfügen über mehr Freiheitsgrade als die Undecoxy-Gruppen. Die Seitenketten können das Adsorbat durch Konformationsänderungen besser umschließen. Dies ermöglicht eine höhere Argonaufnahme durch einen Vorgang, der dem Lösen eines Gases in einem Polymer ähnelt.

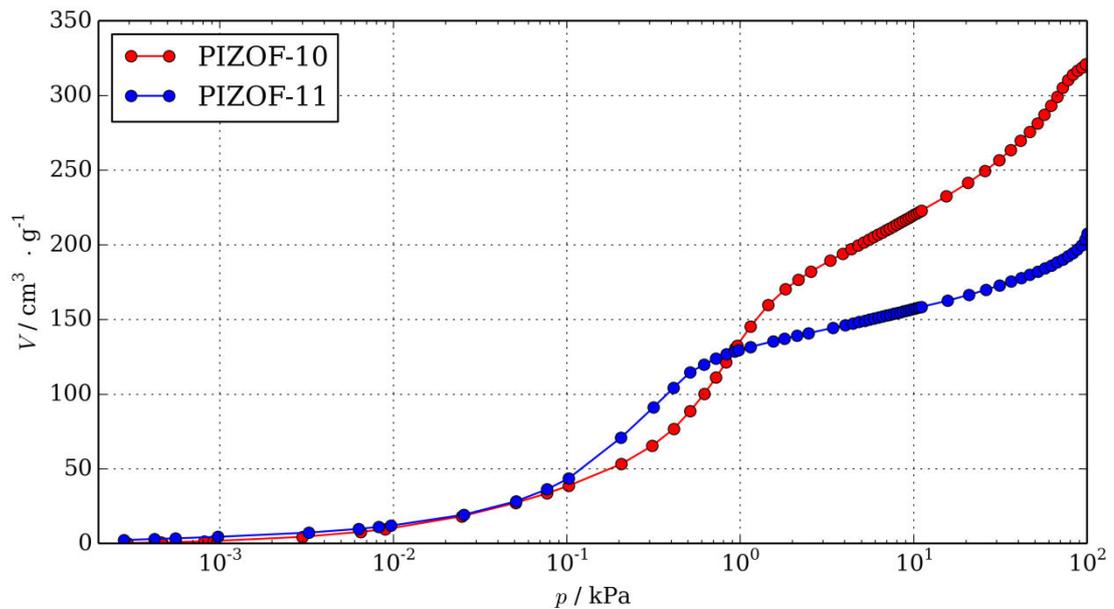


Abb. 131: Experimentell erhaltene Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-10 (rot) und PIZOF-11 (blau).

Für beide Strukturmodelle des PIZOF-10 wurden mit Hilfe des verwendeten LENNARD JONES-Parametersatzes Kontourdiagramme berechnet, die das Potential in der a,b -Ebene der Simulationszelle auf Höhe $z = 0,5$ zeigen (Abb. 132). Bedingt durch die Länge der PEG-Seitenketten des Linkers von PIZOF-10 wird bereits ein Großteil des Porenraums durch diese Substituenten erfüllt. Das nach der Solvensmethode berechnete freie Volumen beträgt für beide Strukturmodelle des PIZOF-10 nur noch 11 % des freien Volumens von PIZOF-2. Die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze stellen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ dar, für die ein Potential von bis zu $-12,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für beide Strukturmodelle bestimmt wurde. Die Konformationen der Seitenketten des Strukturmodells in Raumgruppe $Fd-3$ erzeugen einen symmetrischen Porenraum, bei dem neben allen Ecken der großen Pore jeweils ein kleiner Bereich in der Mitte der großen Pore frei bleibt. Dieser Teil des Porenraums ist energetisch besonders homogen und sphärisch. Die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten in dem Modell in Raumgruppe $P1$ führen wie bei PIZOF-7 zu einem heterogenen Porenraum, der zwar zusammenhängende freie Volumina erzeugt, aber gleichzeitig einen großen Teil der Ecken der großen Pore blockiert. Die vielen Freiheitsgrade der langen PEG-Seitenketten von PIZOF-10 erzeugen in der Struktur in Raumgruppe $P1$ verschiedene energetisch günstigste Adsorptionsplätze zwischen den einzelnen Seitenketten bzw. zwischen den Seitenketten und dem übrigen Teil der Linker, die in den PIZOFs einen Teil der Porenwände bilden.

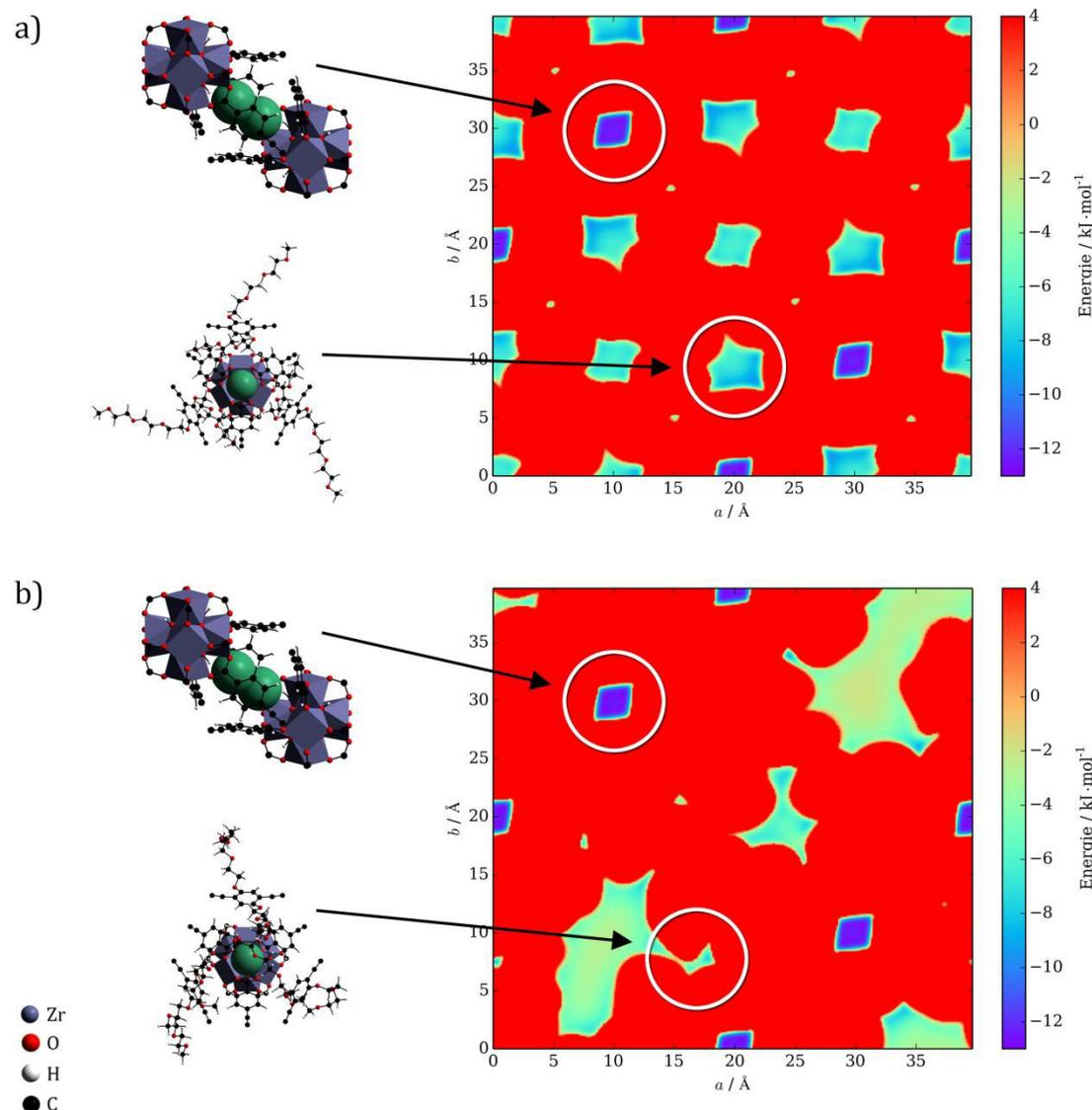


Abb. 132: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüst-atome erzeugte Potential (in a, b -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren ($5,4 \text{ \AA}$) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 \AA Pore) von PIZOF-10 *Fd-3* (a) und PIZOF-10 *P1* (b).

Die Auftragung des sich aus der Summe der verschiedenen LENNARD JONES-Potentiale ergebenden Potentials in einem Kontourdiagramm ergibt für PIZOF-11 ein ähnliches Bild wie bei PIZOF-10: Durch die langen Seitenketten wird ein großer Teil des Porenraums erfüllt und kleine, durch die Seitenketten gebildete, energetisch günstige Adsorptionsplätze entstehen (Abb. 133). Die energetisch günstigste Umgebung wird im Bereich der kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ gefunden, für die ein Potential von bis zu $-12,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für beide Strukturmodelle bestimmt wurde. Da die Alkoxy-Seitenketten weniger flexibel sind als die PEG-funktionalisierten Linker, ist das freie Volumen von PIZOF-11 im Vergleich zu PIZOF-10 im Durchschnitt 42 % niedriger. Bei dem Strukturmodell in Raumgruppe *Fd-3* bleibt in der Mitte der großen Pore ein Bereich frei, der mehrere Argonatome aufnehmen kann, während dies bei dem Modell in Raumgruppe *P1* nicht der Fall ist. Die verschiedenen Konformationen

der Seitenketten führen hier zu einer großen Anzahl von Adsorptionsplätzen geringer Kapazität, die in der Regel nur ein Argonatom aufnehmen können.

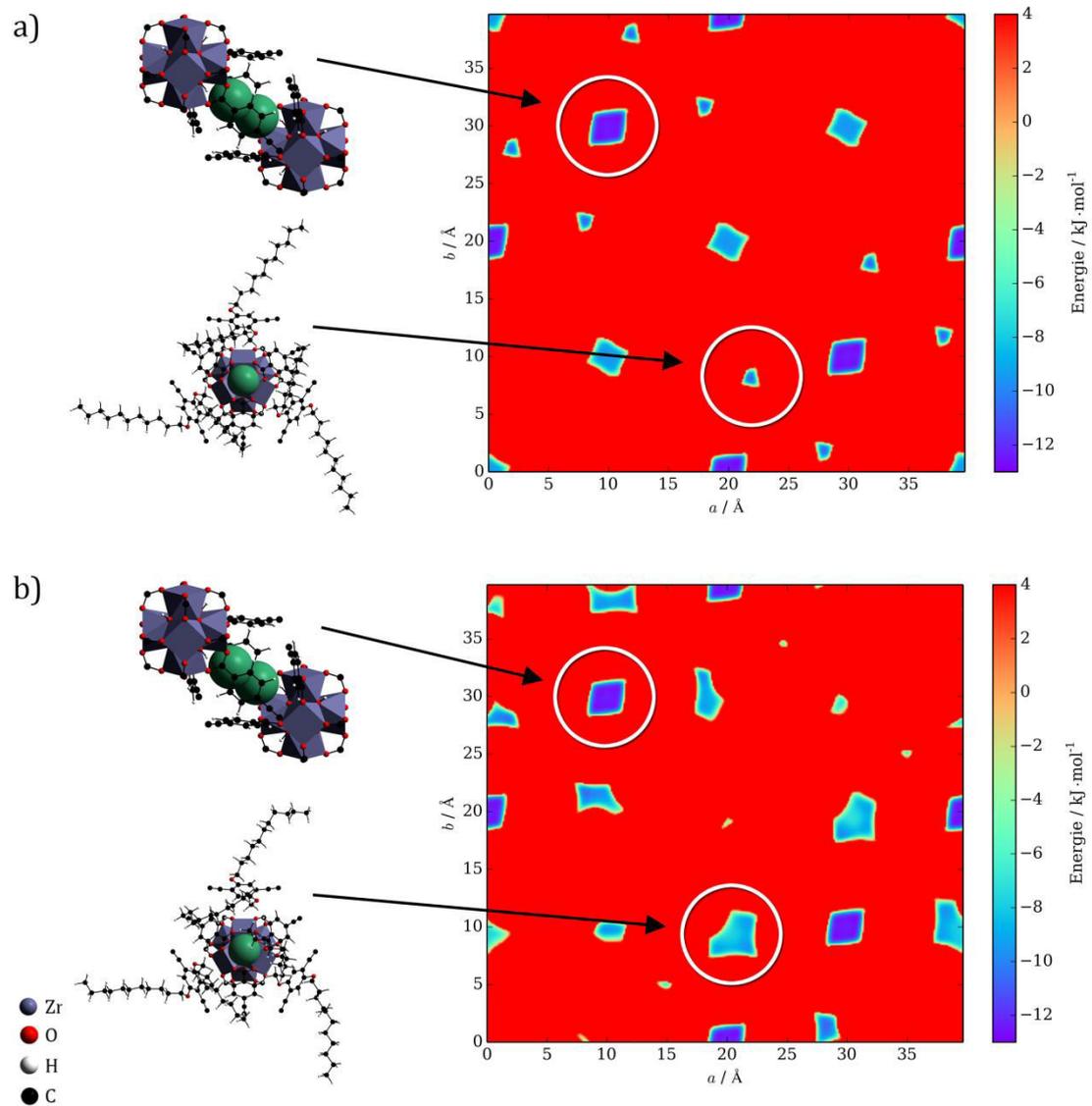


Abb. 133: Das durch Kombination der LENNARD JONES-Potentiale der Gerüst-atome erzeugte Potential (in a, b -Ebene bei $z = 0,5$) mit eingezeichneten kleinen Poren ($5,4 \text{ Å}$) und Ecken der großen Poren (durch Seitenketten verkleinerte 19 Å Pore) von PIZOF-11 *Fd-3* (a) und PIZOF-11 *P1* (b).

Die Seitenketten von PIZOF-10 erfüllen einen Großteil des Porenraums und verhalten sich vermutlich wie eine immobilisierte Flüssigkeit. Da dieses Verhalten durch die verwendeten Methoden nicht abgebildet werden kann, stellen die hier diskutierten Ergebnisse eine verhältnismäßig grobe Näherung des tatsächlichen Adsorptionsmechanismus dar.

Ähnlich wie bei PIZOF-5 und PIZOF-7 wurde nach Simulationen mit den vollständig zugänglichen Modellen festgestellt, dass bei Drücken unterhalb von 10^{-3} kPa deutlich mehr Argon aufgenommen wurde als im Experiment. Eine Umrechnung ergab, dass hier bis zu 64 Argon-Atome pro Elementarzelle mehr aufgenommen wurden. Die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ Å}$

können jeweils 2 Argonatome aufnehmen und die Adsorptionsplätze in den Porenecken können jeweils ein Argonatom aufnehmen. Pro anorganischer Baueinheit ergibt sich für beide Adsorptionsplätze eine Kapazität von 8 Argonatomen, was bei 8 IBUs pro Elementarzelle einer Gesamtkapazität von 64 Argonatomen entspricht. Dieser Umstand legt nahe, dass keiner dieser energetisch günstigen Adsorptionsplätze durch das Adsorbat erreicht werden kann. Während die durch die äußersten Phenylringe der Linker gebildeten kleinen Poren bei keinem PIZOF erreichbar sind, kann Argon bei PIZOF-2 und PIZOF-22 in den Porenecken adsorbieren. Die Kettenlänge von PIZOF-10 führt also wahrscheinlich zu einer nahezu vollständigen Abschirmung der Ecken der großen Poren.

In den vorgestellten Ergebnissen wurden die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ sowie die Adsorptionsplätze in den Porenecken nicht berücksichtigt. Die Gesamtbeladungen und die Wechselwirkungsenergien bzw. Adsorptionswärmen wurden auf Basis dieser Annahme erneut berechnet. Hieraus ergab sich für beide Modelle eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment bei Drücken unterhalb von 10^{-3} kPa (Abb. 134). Die Adsorptionsisotherme, welche für die in Raumgruppe *Fd-3* modellierte Struktur berechnet wurde, zeigt bis zu einem Druck von $3 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}$ nur eine geringe Argonaufnahme. Einige der Adsorptionsplätze, die durch die Seitenketten gebildet werden, sind energetisch besonders günstig. Diese werden als erstes durch das Adsorbat belegt. Anschließend kommt es zu einer sprunghaften Volumenzunahme in einem kleinen Druckintervall bei $4 \cdot 10^{-2} \text{ kPa}$, die dem Auffüllen des übrigen freien Volumens im Porenraum durch Argon zugeschrieben werden kann. Dieser Prozess ähnelt einer Kapillarkondensation. Anschließend werden bis zu einem Druck von 100 kPa nur noch wenige zusätzliche Argonatome pro Simulationszelle aufgenommen.

Bei der Adsorptionsisotherme, die für das Modell in Raumgruppe *P1* berechnet wurde, zeigt sich bereits bei 10^{-3} kPa eine deutlich höhere Argonaufnahme: Durch die unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten entstehen mehr energetisch günstige Adsorptionsplätze als bei dem Modell in Raumgruppe *Fd-3*. Aufgrund der Heterogenität des Porenraums, der durch Seitenketten mit verschiedenen Konformationen erfüllt wird, kommt es im Anschluss zu einer gleichmäßigen Volumenzunahme. Bei etwa $0,7 \text{ kPa}$ nimmt die Steigung ab und bis zum Enddruck von 100 kPa werden nur noch wenige zusätzliche Argonatome pro Elementarzelle aufgenommen. Das Modell in Raumgruppe *Fd-3* nimmt maximal 236 und das Modell in Raumgruppe *P1* 279 Argonatome pro Elementarzelle auf. Wie bei den anderen simulierten Adsorptionsisothermen ist auch hier die Kurve gegenüber den experimentellen Daten systematisch zu kleineren Drücken verschoben. Im Vergleich zum Experiment wird die maximale Argon-Aufnahme um etwa $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ unterschätzt (entspricht etwa 240 Argonatomen pro Elementarzelle). Dieses zusätzliche Gasvolumen wird vermutlich in der durch die Seitenketten gebildeten immobilisierten Flüssigkeit

gelöst. Dieser Effekt führt auch dazu, dass keines der beiden Modelle die experimentelle Adsorptionsisotherme gut annähert. Die Übereinstimmung ist hierbei mit der Isotherme, die für das Modell in Raumgruppe P1 simuliert wurde, am größten. Ähnlich wie bereits bei PIZOF-7 führt vermutlich auch hier die Heterogenität des Porenraums, die durch die verschiedenen Konformationen der Seitenketten verursacht wird, zu einer energetischen Umgebung, die den Prozess des Lösens des Adsorbats in einem Polymer in gewissen Grenzen annähern kann.

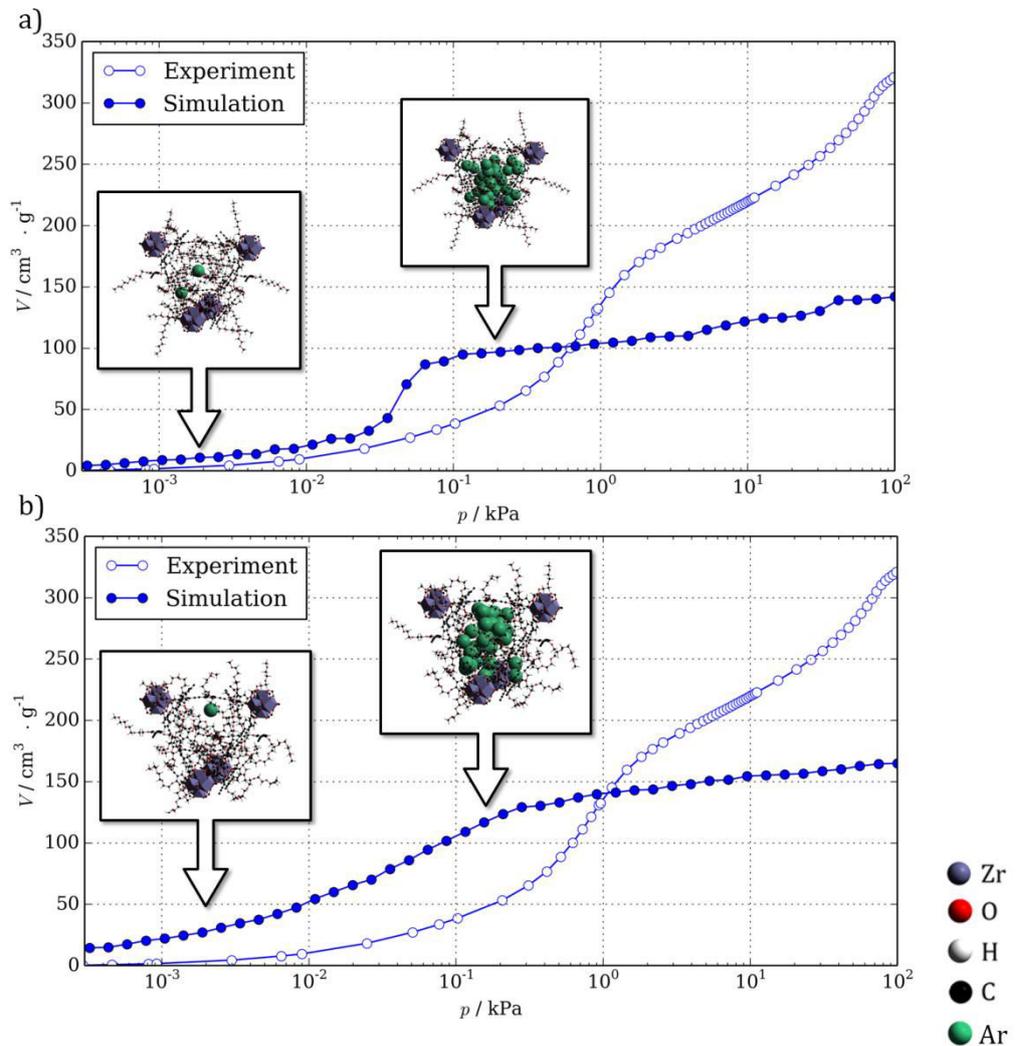


Abb. 134: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-10 *Fd-3* (a) und PIZOF-10 *P1* (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.

Auch für beide Strukturmodelle des PIZOF-11 erlauben die Zwischenstände der durchgeführten Monte Carlo-Simulationen einen Einblick in den Mechanismus der Adsorption von Argon bei 87 K. Wie bereits bei der Beschreibung des Adsorptionsmechanismus von PIZOF-10 erläutert, sind auch bei PIZOF-11 die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å sowie die Ecken der großen Poren durch die langen Seitenketten vollständig gegenüber dem Adsorbat

abgeschirmt. Werden diese Adsorptionsplätze nicht berücksichtigt, ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen den simulierten und der aus dem Experiment erhaltenen Adsorptionsisothermen (Abb. 135). Für das Modell in Raumgruppe *Fd-3* zeigt sich, dass bei Drücken bis etwa 10^{-3} kPa nur wenige günstige Adsorptionsplätze, die durch die Seitenketten gebildet werden, belegt werden. Direkt im Anschluss nimmt die Steigung der experimentellen Adsorptionsisotherme zu und der kleine freie Porenraum in der Mitte der großen Pore wird durch Argon gefüllt. Dieser Vorgang ist bei $3 \cdot 10^{-2}$ kPa abgeschlossen, und die maximale Aufnahmekapazität an Argon wurde für dieses Modell erreicht. Ähnlich wie bereits bei PIZOF-10 führt der heterogene Porenraum in dem Modell in Raumgruppe *P1* zu energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen, deren Belegung mit Adsorbat über einen großen Druckbereich stattfindet. Bereits bei kleinen Drücken ist ein Großteil dieser Adsorptionsplätze belegt. Da im Gegensatz zu dem Modell in Raumgruppe *Fd-3* kein Bereich im Porenraum mehr existiert, der mehr als zwei Argonatomen Platz bietet, fehlt der sprunghafte Volumenanstieg bei diesem Simulationsergebnis vollständig.

Wie bei PIZOF-10 kann auch bei PIZOF-11 von einem erheblichen Einfluss der Flexibilität der Seitenketten auf den Isothermenverlauf und damit auch auf den Adsorptionsechanismus ausgegangen werden. Da der Prozess des Lösen des Adsorbats über die verwendeten Simulationstechniken nicht abgebildet werden kann, weichen beide simulierten Adsorptionsisothermen erheblich von der aus Physisorptionsmessungen erhaltenen Argon-Adsorptionsisotherme ab: Bereits bei geringen Drücken unterhalb von 10^{-3} kPa wird das aufgenommene Gasvolumen durch beide Modelle überschätzt. Die Struktur in Raumgruppe *Fd-3* weist dabei wenige günstige Adsorptionsplätze auf, so dass die Abweichung hier geringer ist als bei dem Modell in Raumgruppe *P1*, bei dem Argon viele Adsorptionsplätze zwischen den Seitenketten belegt. Ab etwa $2 \cdot 10^{-3}$ kPa deutet sich bei der Simulation mit der Struktur in Raumgruppe *Fd-3* eine Stufe in der Isotherme an. In diesem Bereich werden die restlichen freien Adsorptionsplätze in der Mitte der großen Pore belegt. Die für das Modell in Raumgruppe *P1* simulierte Isotherme verläuft bis zu einem Druck von 100 kPa nahezu linear. Die für beide Modelle aus den Simulationen erhaltene Kapazität unterschätzt die experimentellen Werte bei 100 kPa um $130 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Bezogen auf eine Elementarzelle nimmt das Modell in Raumgruppe *Fd-3* 120 und das Modell in Raumgruppe *P1* 109 Argonatome bei 100 kPa auf.

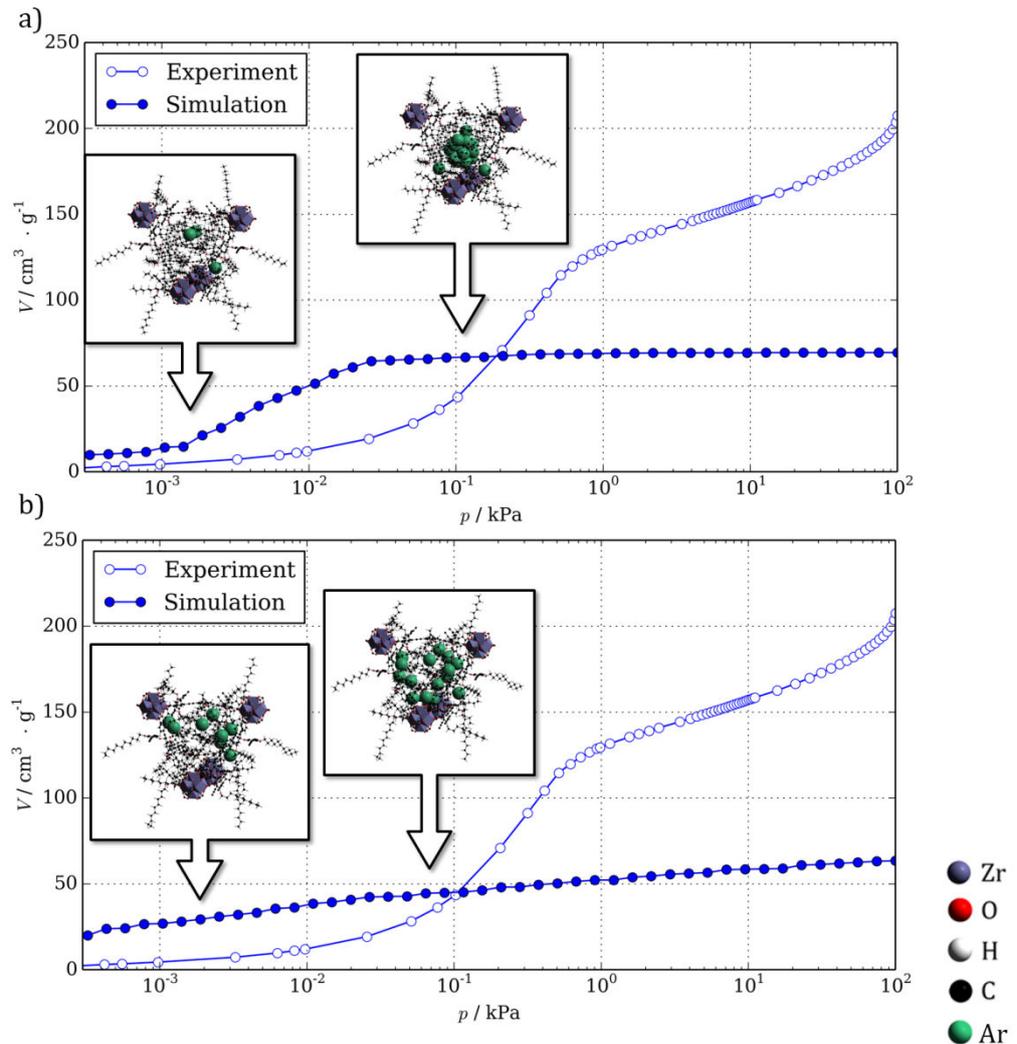


Abb. 135: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Argon in PIZOF-11 *Fd-3* (a) und PIZOF-11 *P1* (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.

Aus den Simulationsergebnissen für die Modelle von PIZOF-10 und PIZOF-11 in Raumgruppe *Fd-3* und *P1* wurden die isosteren Adsorptionswärmen (Q_{st}) bestimmt, die die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens bei den gegebenen Drücken widerspiegeln (Abb. 136). Für beide Modelle von PIZOF-10 wurden Verläufe der Adsorptionswärmen beobachtet, wie sie auch für den PEG-funktionalisierten PIZOF-7 gefunden wurden. Bedingt durch die verschiedenen Konformationen der Seitenketten im Modell in Raumgruppe *P1* werden günstige Adsorptionsplätze erzeugt, deren durchschnittliche Wechselwirkungsenergie mit dem Adsorbat zu einer höheren Adsorptionswärme ($15,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) als bei dem Modell in Raumgruppe *P1* bei 10^{-3} kPa ($12,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) führt. Anschließend nehmen die Adsorptionswärmen auf Werte von $12,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Modell in Raumgruppe *P1*) und $11,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ab (Modell in Raumgruppe *Fd-3*). Beide Kurven erreichen anschließend ein Plateau. Abhängig von der Kapazität der energetisch günstigen Adsorptionsplätze wird dieser Bereich von dem Modell in Raumgruppe *Fd-3* bei

$2 \cdot 10^{-2}$ kPa und von dem Modell in Raumgruppe *P1* bei 0,1 kPa erreicht. Die geringe Abnahme der Adsorptionswärme kurz vor dem Erreichen von 100 kPa kann mit der dichteren Packung des Adsorbats und der Aufnahme weniger zusätzlicher Argonatome pro Elementarzelle erklärt werden. Bei PIZOF-11 zeigt das Modell in Raumgruppe *Fd-3* zunächst höhere Adsorptionswärmen als das Modell in Raumgruppe *P1*. In diesem Druckbereich werden wenige Adsorptionsplätze mit günstigen Wechselwirkungen besetzt ($17,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Bei dem Modell in Raumgruppe *P1* werden im gleichen Druckbereich viele Adsorptionsplätze besetzt, für die sich durchschnittliche Adsorptionswärmen von $16,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergeben. Da die Kapazität dieser Adsorptionsplätze in der Summe höher ist als die in energetischer Hinsicht vergleichbarer Adsorptionsplätze im Modell in Raumgruppe *Fd-3*, ist die Adsorptionswärme im Durchschnitt geringer. Während die Adsorptionswärme, die für das Modell in Raumgruppe *P1* berechnet wurde, durch die gleichmäßig zunehmende Beladung mit Argon ebenso gleichmäßig abnimmt, fällt die Adsorptionswärme des Modells in Raumgruppe *Fd-3* bis zu einem Druck von $2 \cdot 10^{-3}$ kPa schnell ab. Das danach erreichte Plateau bei $14,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ spiegelt die nahezu vollständige Belegung aller Adsorptionsplätze wieder. Bei höheren Drücken nimmt die Adsorptionswärme durch dichtere Packung des Adsorbats und dadurch mögliche zusätzliche Aufnahme weniger Argonatome pro Elementarzelle noch leicht auf $13,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ab.

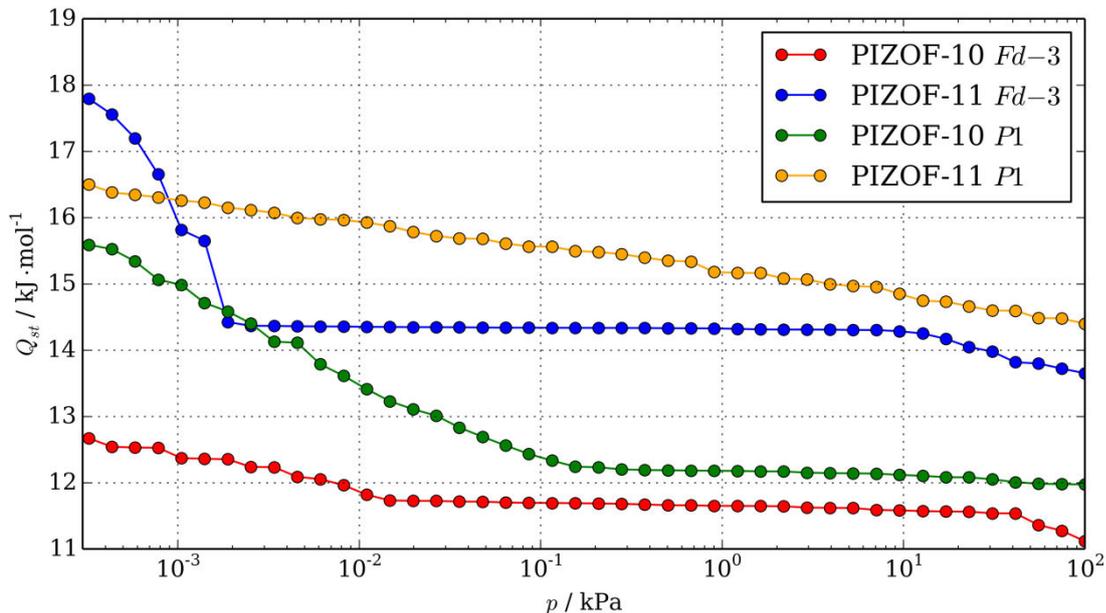


Abb. 136: Isostere Adsorptionswärmen (Q_{st}) von PIZOF-10 *Fd-3* (rot), PIZOF-11 *Fd-3* (blau), PIZOF-10 *P1* (grün) und PIZOF-11 *P1* (orange).

Eine Auftragung des Adsorptionspotentials stützt in Grenzen den vorgeschlagenen Adsorptionsmechanismus (Abb. 137), wobei berücksichtigt werden muss, dass der Einfluss der Flexibilität der Seitenketten durch die Monte Carlo-Simulationen nicht abgebildet werden kann. Die Steigungen der hier untersuchten Isothermen sind wie zuvor bei PIZOF-5 und PIZOF-7 zu

Beginn gering. Auch bei PIZOF-10 und PIZOF-11 kann also aufgrund dieser Beobachtung davon ausgegangen werden, dass die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ genauso wie die Ecken der großen Poren für das Adsorbat nicht erreichbar sind. Anschließend nimmt das Adsorptionspotential zu, das die Steigung der Adsorptionsisotherme reflektiert, bis ein Maximum erreicht wird. Dieser Wert liegt bei PIZOF-10 bei $0,9 \text{ kPa}$ und bei PIZOF-11 bei $0,3 \text{ kPa}$. Hier ist ein Großteil der Adsorptionsplätze belegt. Aufgrund des dafür nötigen freien Volumens, in dem ein Kondensationsartiger Prozess stattfinden kann, fehlt ein ausgeprägtes Maximum wie bei PIZOF-2, PIZOF-22, PIZOF-5 und PIZOF-11.

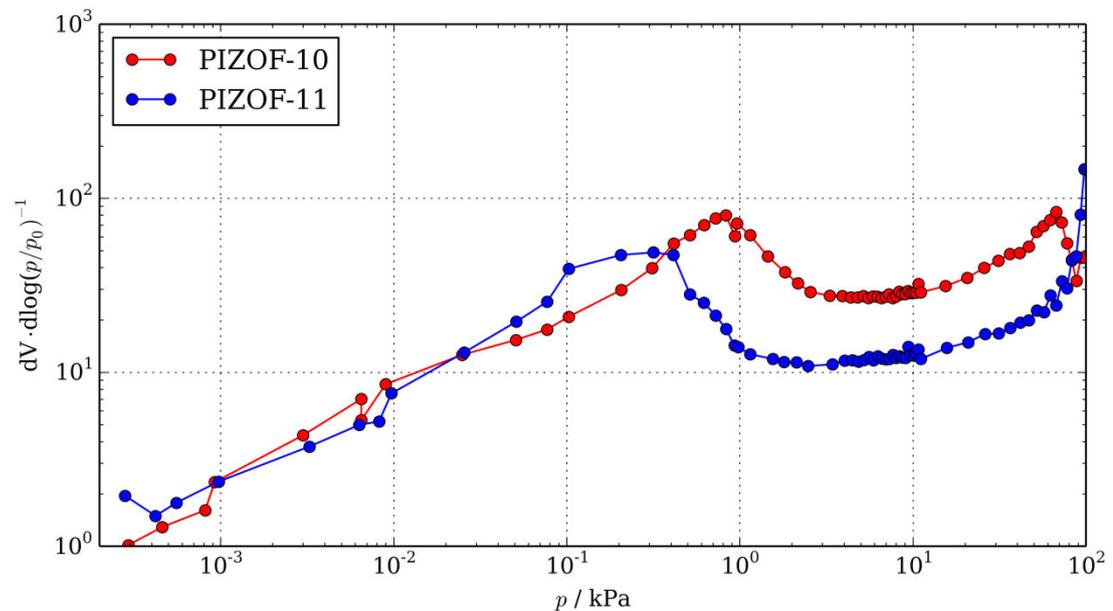


Abb. 137: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-10 (rot) und PIZOF-11 (blau).

4.4.4 Stickstoff-Adsorptionsisothermen

Zur Charakterisierung des Porensystems wurden Physisorptionmessungen mit Argon durchgeführt. Diese Daten wurden durch Stickstoff-Adsorptionsisothermen ergänzt, die bei 77 K gemessen wurden. Stickstoff wird wegen seiner spezifischen Wechselwirkungen mit polaren Gruppen des Adsorbens, die unter anderem zu einer schlechteren Vergleichbarkeit von BET-Oberflächen führen, zur Untersuchung der Porosität von Metall-organischen Gerüsten nur noch selten verwendet. Die spezifischen Wechselwirkungen aufgrund des Quadrupolmoments von Stickstoff sind allerdings aus der Perspektive der Modellierung interessant. Das Quadrupolmoment wird bei Berechnungen mit Kraftfeldmethoden durch Punktladungen am Adsorptivmodell nachgebildet, während für die Gerüstatome Ladungen bestimmt werden müssen. Durch die im Vergleich zu Argon komplexeren Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens können mit diesem

Modell die aus den Simulationen mit Argon postulierten Adsorptionsmechanismen überprüft und die Simulationsstrategie validiert werden. Für PIZOF-2, PIZOF-5 und PIZOF-11 wurden Adsorptionsisothermen mit den Adsorptiven Argon und Stickstoff gemessen. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Simulation von Stickstoff-Adsorptionsisothermen für diese PIZOFs, deren zentrale Phenylringe mit Alkoxy-Seitenketten funktionalisiert sind, vorgestellt und diskutiert.

4.4.4.1 Berechnung von Atomladungen

Um die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat vollständig beschreiben zu können, wurden die Ladungen der Gerüstatome der verschiedenen PIZOFs auf DFT-Niveau berechnet. Hierfür wurden aus der Strukturdatenbank die Modelle der entsprechenden Verbindungen entnommen und aus den periodischen Strukturen Ausschnitte kopiert, die aus jeweils zwei IBUs bestehen, die über einen Linker verknüpft sind. Die erhaltenen Ergebnisse werden hier anhand des PIZOF-2 exemplarisch beschrieben.

Aus dem *ESP-Fitting* nach dem MERZ-SINGH-KOLLMAN-Schema, das im Anschluss an die mit dem Programm Gaussian durchgeführten DFT-Berechnungen durchgeführt wurde, wurden die Atomladungen des Clusters erhalten (Abb. 138). Nach dem Übertragen der Ladungen auf die periodische Ausgangsstruktur wurden die Atomladungen ausgeglichen, so dass ein insgesamt elektrisch neutrales Modell erhalten wurde. Dieses wurde anschließend für die Berechnungen von Adsorptionsisothermen über Monte Carlo-Methoden genutzt.

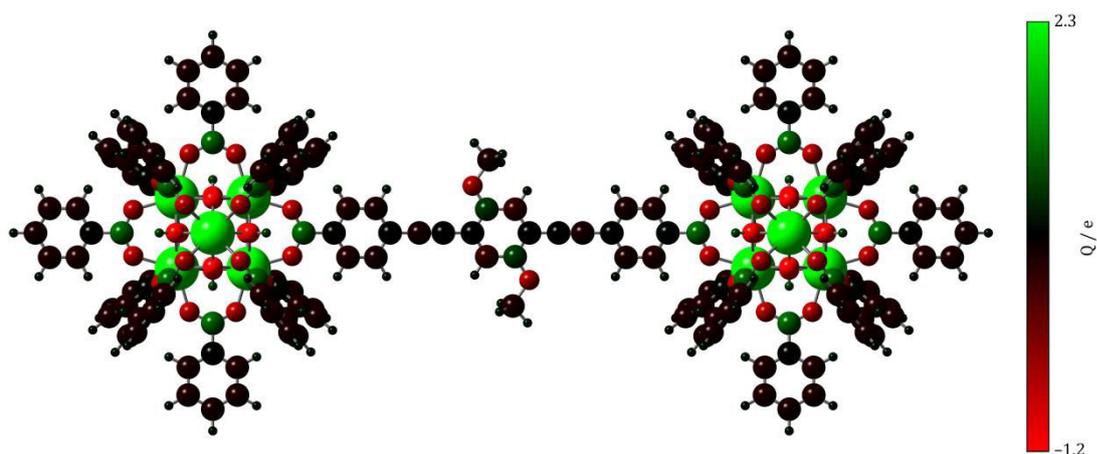


Abb. 138: Für die Berechnung der Atomladungen des periodischen Strukturmodells von PIZOF-2 verwendeter Cluster mit farblich hervorgehobener Ladungsverteilung.

Die ausgeprägtesten Ladungsunterschiede werden erwartungsgemäß im Bereich der anorganischen Baueinheit beobachtet, wobei die Zirkoniumkationen die dem Betrag nach größte positive ($Q = 2,21 e$) und die

Sauerstoffatome der Hydroxo-Anionen, welche die Flächen des Oktaeders aus Zirconiumkationen überkappen, die dem Betrag nach größte negative Ladung ($Q = -0,98 e$) tragen.

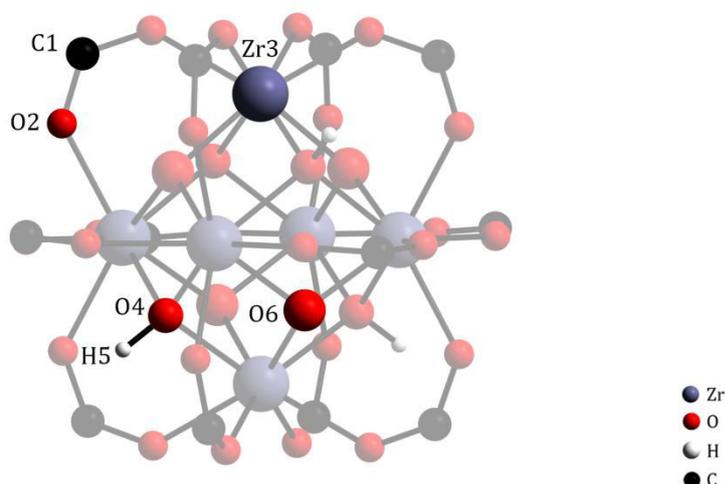


Abb. 139: Darstellung einer anorganischen Baueinheit von PIZOF-2 und UiO-66-(OH)₂ mit eingetragenen Bezeichnungen der verschiedenen Atome, die durch die Symmetrioperationen in der jeweiligen Raumgruppe die komplette IBU erzeugen.

Die erhaltenen Werte können mit Atomladungen, die nach einem ähnlichen Protokoll für verschiedene UiO-66-Derivate berechnet wurden, verglichen werden [10] (Tab. 10, Tab. 11). Im Bereich der IBU ergibt sich hinsichtlich der Atomladungen im Durchschnitt eine Abweichung von 15 %. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die zum Vergleich herangezogene Verbindung UiO-66-(OH)₂, die an dem zentralen Phenylring in *para*-Stellung mit zwei Hydroxy-Funktionen ausgestattet ist, über einen bedeutend kürzeren Linker verfügt.

Tab. 10: Aus DFT-Rechnungen erhaltene Ladungen für die Atome der anorganischen Baueinheit von PIZOF-2.

Bezeichnung	Q/e
C1	0,62
O2	-0,69
Zr3	2,21
O4	-0,98
H5	0,47
O6	-0,73

Tab. 11: Ladungen der Atome der anorganischen Baueinheit von UiO-66-(OH)₂ [10].

Bezeichnung	Q/e
C1	0,82
O2	-0,64
Zr3	2,4
O4	-1,39
H5	0,53
O6	-1,01

Im Bereich der Linkers sind die Beträge der Ladungen deutlich niedriger als im Bereich der anorganischen Baueinheit (Abb. 140). Die dem Betrag nach größte negative Ladung wird hierbei am Sauerstoffatom der Methoxy-Funktion beobachtet ($Q = -0,32 e$). Die dem Betrag nach größte positive Ladung wird an

dem direkt benachbarten Kohlenstoffatom, das Teil des zentralen Phenylrings ist, beobachtet ($Q = 0,35 e$).

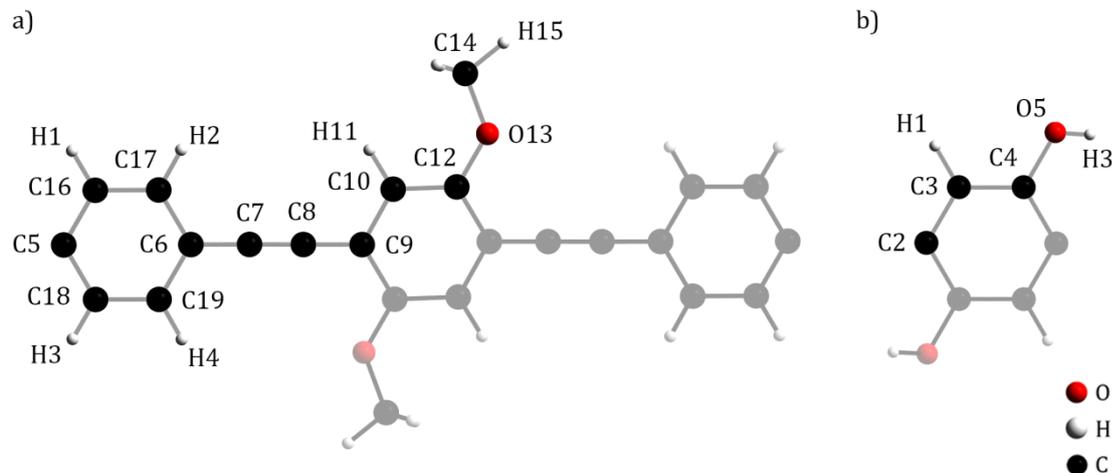


Abb. 140: Abbildung des Linkers von PIZOF-2 ohne die Carboxylatgruppen, welche der anorganischen Baueinheit zugeordnet werden (a). Die hervorgehobenen Atome bilden unter Anwendungen der Symmetrioperationen von Raumgruppe $Fd-3$ den vollständigen Linker. Abbildung des Linkers von UiO-66-(OH)₂ ohne Carboxylatgruppen (b).

Aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus beider Linker ist ein Vergleich der Ladungen aus der genannten Publikation nur eingeschränkt möglich. Die Ladungen der Kohlenstoffatome des zentralen Phenylrings des Linkers von PIZOF-2 und die Ladungen der entsprechenden Kohlenstoffatome des Phenylrings des UiO-66-(OH)₂-Linkers weichen um 25 % voneinander ab. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass bei dem UiO-MOF-Derivat Carboxylatgruppen direkt an den zentralen Phenylring gebunden sind, was einen erheblichen Einfluss auf die Ladungsverteilung hat (Tab. 12, Tab. 13). Weitere Details zu den Berechnungen können dem Anhang entnommen werden (Anhang A5).

Tab. 12: Ladungen für die Atome des Linkers von PIZOF-2 (DFT-Rechnungen).

Bezeichnung	Q / e
H1	0,14
H2	0,11
H3	0,14
H4	0,11
C5	0,09
C6	-0,06
C7	-0,27
C8	0,04
C9	-0,11
C10	-0,21
H11	0,13
C12	0,35
O13	-0,32
C14	-0,02
H15	0,08
C16	-0,16
C17	-0,1
C18	-0,16
C19	-0,11

Tab. 13: Ladungen der Atome des Linkers von UiO-66-(OH)₂ [10].

Bezeichnung	Q / e
H1	0,18
C2	-0,32
C3	-0,2
C4	0,4
O5	-0,6
H3	0,45

4.4.4.2 PIZOF-2

Die experimentelle Stickstoff-Adsorptionsisotherme von PIZOF-2 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die mit Argon gemessene Adsorptionsisotherme. Die Kurve ist hierbei zu niedrigeren Drücken verschoben (Abb. 141). Der Bereich geringer Steigung der Isothermen, der bei niedrigen Drücken auftritt, endet bei Stickstoff bereits bei 10^{-2} kPa, während dies bei der entsprechenden Argon-Adsorptionsisotherme bei erst bei 10^{-1} kPa beobachtet wird. Nach dem charakteristischen Anstieg, der in Abschnitt 4.4.3.1 der Vervollständigung der Monolage zugeordnet wurde, kommt es bei 4,2 kPa zu einer sprunghaften Zunahme des adsorbierten Stickstoffvolumens. Die Isotherme erreicht schließlich ihr Maximum mit einem adsorbierten Gasvolumen von $672 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

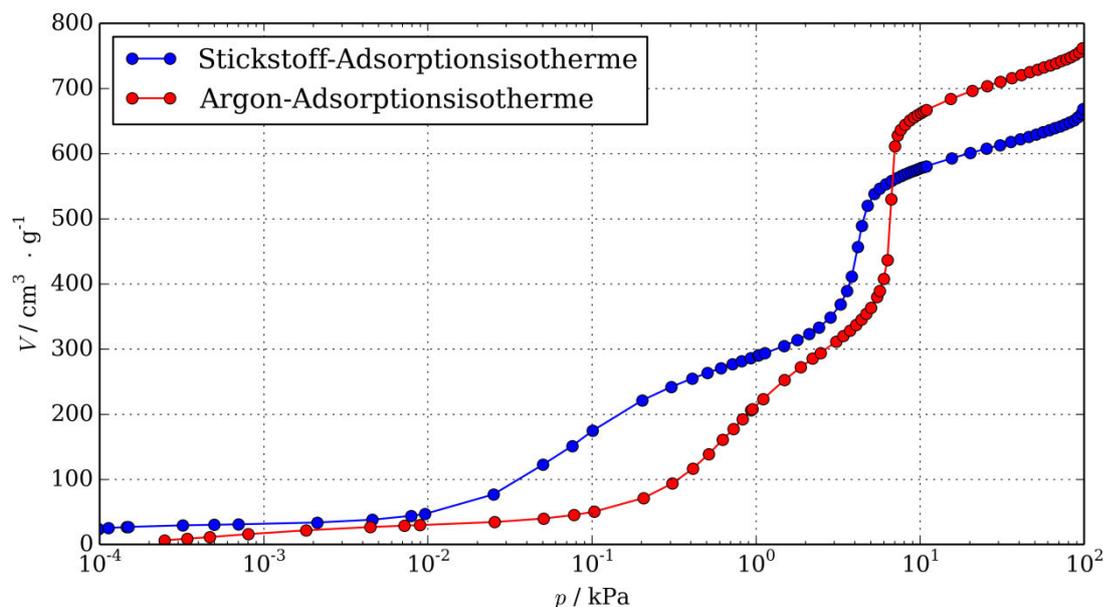


Abb. 141: Experimentelle Stickstoff-Adsorptionsisotherme (blau) im Vergleich mit der experimentellen Argon-Adsorptionsisotherme (rot) von PIZOF-2.

Zur Interpretation des Isothermenverlaufs und zur Postulierung eines Adsorptionsmechanismus wurden während der Simulation abgespeicherte Zwischenstände verwendet. Die Linker von PIZOF-2 sind am zentralen Phenylring mit Methoxy-Substituenten funktionalisiert. In der Reihe der Alkoxy-PIZOFs weist diese Verbindung das größte freie Volumen und dadurch auch die größte Kapazität in Adsorptionsuntersuchungen auf. Bei der Untersuchung der Adsorption von Argon durch PIZOF-2 wurde vermutet, dass die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ für das Adsorbat nicht erreichbar sind. Bei der Auswertung der simulierten Stickstoff-Adsorptionsisothermen wurden die gleichen Überlegungen angestellt: Jede anorganische IBU ist tetraedrisch von vier kleinen Poren und vier Ecken der großen Poren umgeben. Pro IBU können an diesen Positionen 8 Stickstoffmoleküle adsorbieren, woraus sich eine Beladung von 64 Stickstoffmolekülen pro Elementarzelle ergibt. Nach der Umrechnung der Beladung in das adsorbierte Gasvolumen zeigt ein Vergleich der Isothermen, dass im Bereich bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}$ in der Simulation doppelt so viel Stickstoff wie im Experiment aufgenommen wurde. Aufgrund der ähnlichen Adsorptionswärmen werden die beiden beschriebenen Adsorptionsplätze im gleichen Druckbereich belegt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass einer von beiden Adsorptionsplätzen für Stickstoff bei 77 K nicht zugänglich ist. Die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ werden durch die äußeren Phenylringe der Linker gebildet und haben keine Porenfenster. Die Ecken der großen Poren, deren Durchmesser bei PIZOF-2 mit NLDFT-Rechnungen mit 19 \AA bestimmt wurde, sind durch die kurzen Methoxy-Seitenketten des Linkers nicht abgeschirmt und damit für das Adsorbat erreichbar. Auch für das Adsorptiv Stickstoff kann die Hypothese aufgestellt werden, dass die kleinsten Poren des Systems bei Adsorptionsmessungen nicht

zugänglich sind. Möglicherweise wird die Erreichbarkeit dieses Adsorptionsplatzes durch Gitterschwingungen bei höheren Temperaturen möglich. Aufgrund der im Vergleich zur Messung mit Argon 10 K niedrigeren Temperatur des größeren kinetischen Durchmessers des Stickstoffmoleküls im Vergleich zu Argon entsprechen die Beobachtungen hinsichtlich der Erreichbarkeit der verschiedenen Adsorptionsplätze der Erwartung. Die Gesamtbeladungen sowie die Wechselwirkungsenergien und Adsorptionswärmen wurden aufgrund dieser Annahme ohne die Adsorptionsplätze in den kleinen Poren erneut berechnet.

Im ersten Abschnitt der Isotherme bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ kPa adsorbiert Stickstoff ausschließlich in den Ecken der Pore mit einem Durchmesser von 19 Å (Abb. 142). Die Volumenzunahme bis zu einem Druck von 1 kPa entspricht der Bildung einer Adsorbat-Monolage an den Wänden der großen Pore. Bei der anschließenden sprunghaften Zunahme an adsorbiertem Gasvolumen wird der noch freie Porenraum mit Stickstoff gefüllt. Dieser Vorgang ähnelt der Kapillarkondensation. Die maximale Beladung mit 623 Stickstoffmolekülen pro Elementarzelle wird bei 100 kPa erreicht. Durch die Simulation wird die bei 100 kPa aufgenommene Menge Stickstoff im Vergleich zum Experiment um $110 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ unterschätzt (125 Stickstoffmoleküle pro Elementarzelle). Als Ursache hierfür ist unter anderem die in den Simulationen nicht berücksichtigte Flexibilität des Gerüsts denkbar, die z.B. Konformationsänderungen der Linker im Adsorptionsprozess induziert (wie die Verdrehung von Phenylringen). Auch das zur Beschreibung des Adsorbats verwendete Modell könnte zu den Abweichungen beitragen: Der Parametersatz wurde zur Beschreibung der reinen Phase entwickelt. Die Kondensation in einem energetisch heterogenen Porenraum wurde bei der Parametrisierung nicht mit einbezogen. Die Verschiebung der simulierten Isotherme gegenüber der experimentellen zu kleineren Drücken ist nicht so stark ausgeprägt wie bei vergleichbaren Simulationen mit dem Adsorptiv Argon.

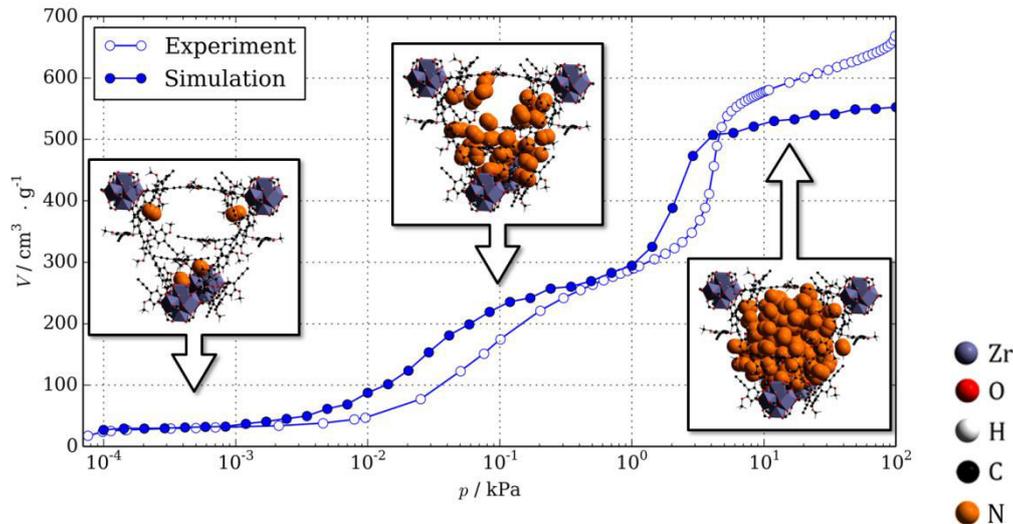


Abb. 142: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Stickstoff in PIZOF-2 *Fd-3* (a) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ nicht berücksichtigt werden.

Die Ausbildung der Adsorbat-Monolage wurde über ein automatisiertes Skript verfolgt, dass nur die Stickstoffmoleküle berücksichtigt, bei denen sich mindestens ein Stickstoffatom näher als $2,05 \text{ \AA}$ (VAN DER WAALS-Radius von Stickstoff einschließlich einer Toleranz von $0,5 \text{ \AA}$) an einem Gerüstatom befindet (Abb. 143). Im Gegensatz zu ähnlichen Berechnungen an den simulierten Argon-Adsorptionsisothermen ist hier im Bereich der sprunghaften Zunahme des adsorbierten Gasvolumens bei 2 kPa keine weitere erhebliche Änderung der Zahl an adsorbierten Molekülen im Bereich der Monolage zu beobachten. Dieser Umstand kann auf die Geometrie des Stickstoffmoleküls zurückgeführt werden: N_2 ist ein lineares zweiatomiges Molekül und kann daher in der Monolage verschiedene Orientierungen einnehmen. Dadurch ändert sich die über die genannten Kriterien der Monolage zugeordnete Anzahl an Adsorbatmolekülen bis zum Erreichen des Enddrucks nur unerheblich. Für PIZOF-2 wurde die maximale Kapazität der Monolage bei einem Druck von 100 kPa mit durchschnittlich 369 Stickstoffmolekülen pro Elementarzelle bestimmt.

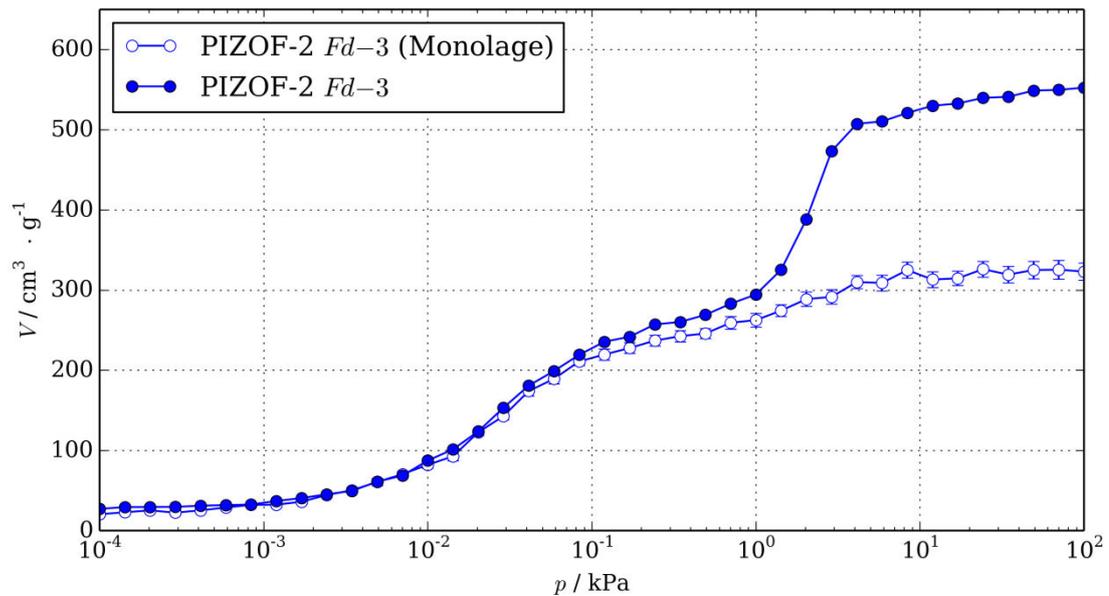


Abb. 143: Vergleich der simulierten Stickstoff-Adsorptionsisotherme von PIZOF-2 mit dem adsorbierten Gasvolumen, das der Adsorbat-Monolage zugeordnet werden kann (offene Symbole).

Die im Rahmen der Simulation bestimmten isosteren Adsorptionswärmen (Q_{st}) spiegeln den beschriebenen Adsorptionsmechanismus wieder (Abb. 144). Bei einem Druck von 10^{-4} kPa sind ausschließlich die Ecken der großen Pore belegt, die durch ihre Nähe zur anorganischen Baueinheit und die umgebenden äußeren Phenylringe der Linker energetisch besonders günstig sind. Die Belegung dieser Adsorptionsplätze entspricht einer isosteren Adsorptionswärme von $15,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieser Wert ist aufgrund der zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkungen leicht höher als der entsprechende Wert, der für die Adsorption von Argon an den gleichen Adsorptionsplätzen bestimmt wurde. Bei der sich anschließend ausbildenden Monolage werden zunächst energetisch besonders günstige Adsorptionsplätze, die sich beispielsweise im Bereich der Phenylringe des Linkers finden, belegt. Mit zunehmender Anzahl an adsorbierten Stickstoffatomen nimmt die Adsorptionswärme weiter ab. Bei etwa 1 kPa ist die Monolage nahezu vollständig und die isostere Adsorptionswärme erreicht $10,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die sprunghafte Zunahme adsorbierten Stickstoffs wird durch eine ebenso sprunghafte Abnahme der Adsorptionswärme auf $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ reflektiert. Die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffmolekülen sind geringer als die entsprechenden Wechselwirkungsenergien mit dem Adsorbens und führen zu der beschriebenen Abnahme der Adsorptionswärmen. Da bis zum Enddruck nur noch wenige zusätzlich Stickstoffmoleküle pro Elementarzelle aufgenommen werden, bleibt die Adsorptionswärme nahezu konstant und erreicht bei 100 kPa einen Wert von $8,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

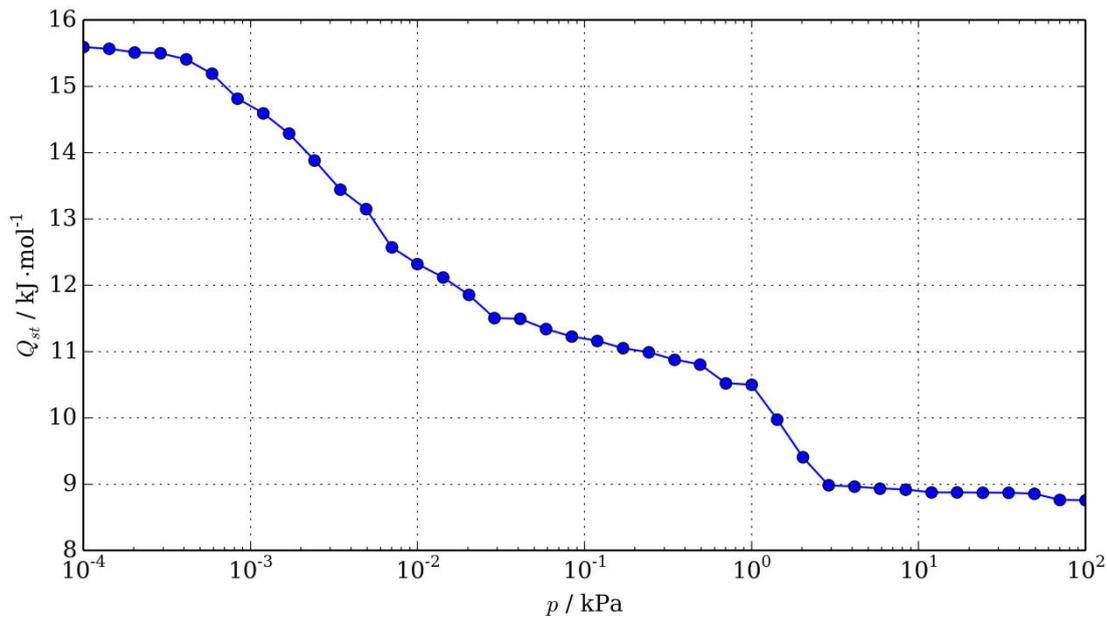


Abb. 144: Isostere Adsorptionswärme (Q_{st}) der Stickstoff-Adsorption in PIZOF-2.

Die logarithmische Auftragung des Adsorptionspotentials, das die Änderung der Steigung der experimentellen Adsorptionsisotherme wiedergibt, ergibt eine Kurve, deren Verlauf dem bei Argon beobachteten Adsorptionspotential ähnelt (Abb. 145). Das Belegen der energetisch günstigen Adsorptionsplätze im Bereich der Porenecken wird zu Beginn des Experiments bei niedrigen Drücken im Bereich von 10^{-4} kPa beobachtet. Der sich anschließende Anstieg mit dem lokalen Maximum bei $3 \cdot 10^{-4}$ kPa entspricht der Ausbildung der Adsorbat-Monolage. Der charakteristische starke Anstieg mit einem Maximum bei 3,9 kPa entspricht dem Auffüllen des noch nicht belegten Porenraums mit Stickstoff.

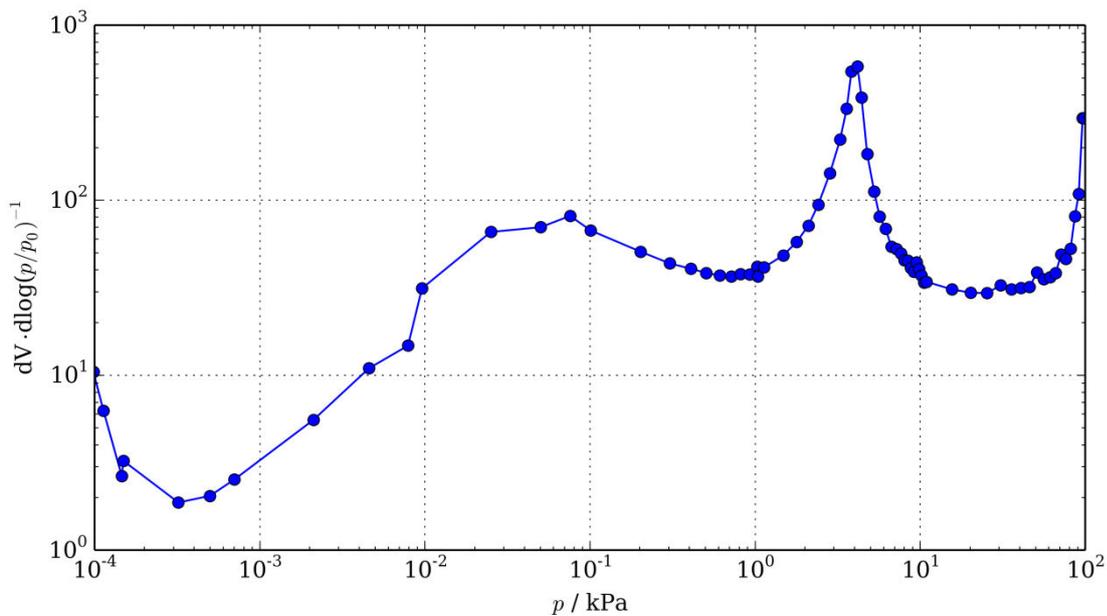


Abb. 145: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-2 für die Stickstoff-Adsorption bei 77 K.

4.4.4.3 PIZOF-5

Der zentrale Phenylring des Linkers von PIZOF-5 ist mit Pentoxy-Substituenten funktionalisiert. Die bei 77 K gemessene Stickstoff-Adsorptionsisotherme beginnt mit geringer Steigung und einem adsorbierten Gasvolumen von $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei 10^{-3} kPa (Abb. 146). Die kontinuierliche Adsorption von Stickstoff geht bei $0,4 \text{ kPa}$ in eine sprunghafte Zunahme des aufgenommenen Gasvolumens über. Die Steigung dieses Abschnitts ist weniger stark ausgeprägt als bei dem Methoxy-funktionalisierten PIZOF-2. Dieses Material nimmt bis zu einem Druck von 100 kPa ein Gasvolumen von $470 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Wie bereits bei der Stickstoff-Adsorptionsisotherme von PIZOF-2 beobachtet, ähnelt auch diese Kurve im Verlauf der entsprechenden Messung mit dem Adsorptiv Argon. Erneut sind verschiedenen Stufen der Isotherme im Vergleich zur Argon-Messung zu niedrigeren Drücken verschoben.

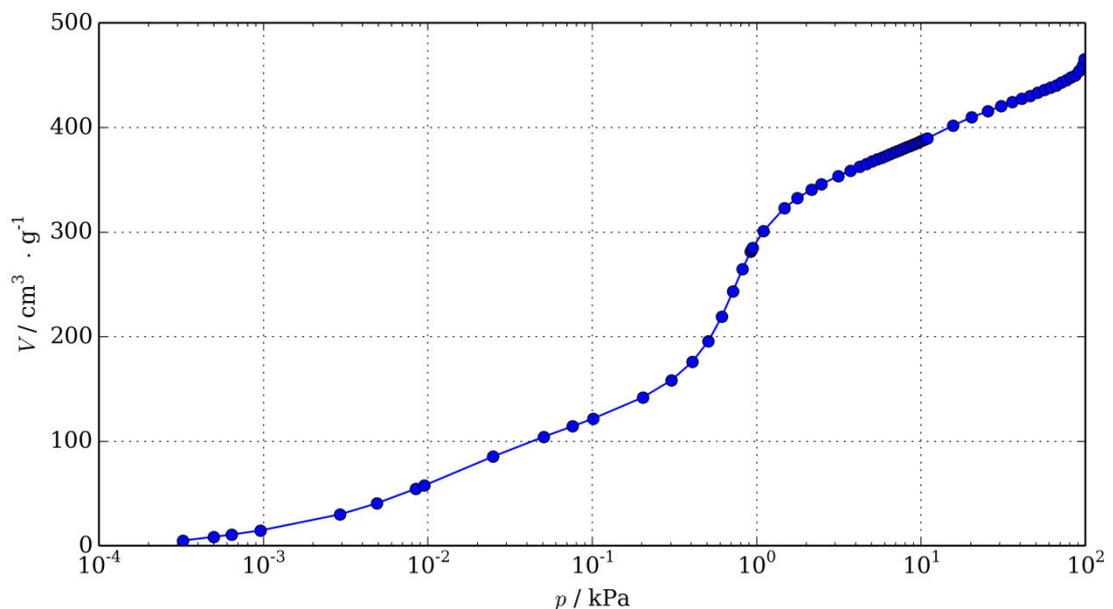


Abb. 146: Experimentell erhaltene Argon-Adsorptionsisotherme von PIZOF-5 (blau).

Zur Simulation der Adsorption von Stickstoff durch PIZOF-5 wurden die zwei unterschiedlichen Modelle verwendet, die bereits bei der Untersuchung des Adsorptionsmechanismus von Argon zum Einsatz kamen: Ein Modell in Raumgruppe $Fd-3$, bei dem alle Seitenketten innerhalb der Elementarzelle die gleichen Konformationen einnehmen und ein Modell in Raumgruppe $P1$, das aus *Quenched Dynamics* Simulationen erhalten wurde, bei dem sich die Konformationen der Seitenketten unterscheiden und einen heterogenen Porenraum erzeugen. Zur Untersuchung des Adsorptionsmechanismus wurden Zwischenstände der Monte Carlo-Simulationen im GIBBS-Ensemble herangezogen und den jeweiligen Bereichen der Isothermen gegenübergestellt (Abb. 147). Ein direkter Vergleich beider simulierten Adsorptionsisothermen mit der experimentellen Adsorptionsisotherme zeigt, dass die Abweichungen hinsichtlich des Kurvenverlaufs und der adsorbierten Gasvolumina deutlicher

ausgeprägt sind als bei PIZOF-2. Dies kann auf die Pentoxy-Seitenketten zurückgeführt werden, die sich im Porenraum vermutlich wie eine immobilisierte Flüssigkeit verhalten. In den verwendeten Modellen ändern sich die Konformationen der Seitenketten im Simulationsverlauf nicht und bilden einen definierten Porenraum mit einer großen Anzahl verschiedener Adsorptionsplätze. Tatsächlich führt die thermisch induzierte Bewegung der Seitenketten vermutlich zu einem Prozess, der dem Lösen von Stickstoff in einem Polymer gleicht. Dieser Effekt kann über derzeit verfügbare Simulationsmethoden nur unzureichend beschrieben werden, da die zusätzlichen Freiheitsgrade der Seitenketten den zu untersuchenden Phasenraum erheblich vergrößern. Die erhaltenen Ergebnisse können den tatsächlichen Simulationsmechanismus also nur näherungsweise beschreiben.

Werden bei den Monte Carlo-Simulationen alle Adsorptionsplätze berücksichtigt, wird das aufgenommene Volumen bei kleinen Drücken erheblich überschätzt. Wie bereits bei den Simulationen zur Adsorption von Argon in PIZOF-5 demonstriert, sind die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å wie auch die Ecken der großen Poren vermutlich nicht für das Adsorbat zugänglich. Werden diese beiden Adsorptionsplätze bei den Simulationen nicht berücksichtigt und die Adsorptionswärmen sowie die Beladungen vor diesem Hintergrund erneut berechnet, ergibt sich vor allem bei kleinen Drücken unterhalb von 10^{-3} kPa eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abb. 147). Bei dem in Raumgruppe *Fd-3* simulierten Strukturmodell beginnt die Adsorption von Stickstoff zwischen den Seitenketten bzw. zwischen den Seitenketten und den Porenwänden. Diese energetisch besonders günstigen Adsorptionsplätze weisen in der Regel nur eine geringe Kapazität auf. Bis zu einem Druck von $6 \cdot 10^{-2}$ kPa werden auch energetisch weniger günstige Adsorptionsplätze entlang der Seitenketten belegt, bis die Isothermensteigung bei 0,15 kPa stark zunimmt und im Zuge dieser Volumenzunahme Stickstoff in dem noch freien Porenraum adsorbiert wird. Aufgrund der im Vergleich zu PIZOF-2 längeren Seitenketten und der teilweisen Durchdringung des Porenraums durch diese Substituenten ist die Steigung in diesem Bereich geringer als bei PIZOF-2. Abschließend werden nur noch wenige zusätzliche Stickstoffmoleküle pro Elementarzelle aufgenommen bis der Enddruck von 100 kPa erreicht ist. Da alle Seitenketten in Raumgruppe *Fd-3* die gleiche Konformation aufweisen, ist auch der Porenraum symmetrisch, und es existieren viele energetisch gleichwertige Adsorptionsplätze. Bei dem in Raumgruppe *P1* simulierten Modell ist diese Randbedingung aufgehoben, und der sich ergebende Porenraum ist heterogener, wodurch eine große Anzahl energetisch leicht unterschiedlicher Adsorptionsplätze in der Simulationszelle entsteht. Dieser heterogene Porenraum wird bis zu einem Druck von 0,15 kPa gleichmäßig mit Stickstoff gefüllt, wobei hauptsächlich Adsorptionsplätze zwischen den Seitenketten bzw. den Seitenketten und der Porenwand belegt werden. Das übrige freie Volumen wird bei diesem Druck durch

Stickstoffmoleküle aufgefüllt. Bis zum Enddruck von 100 kPa nimmt das adsorbierte Volumen kaum noch zu. Das Modell in Raumgruppe *Fd-3* nimmt bei einem Druck von 100 kPa 428 Stickstoffmoleküle, das Strukturmodell in Raumgruppe *P1* 351 Stickstoffmoleküle pro Elementarzelle auf. Im Vergleich zum Experiment wird das bei 100 kPa aufgenommene Gasvolumen um $211 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Modell in Raumgruppe *Fd-3*) bzw. $261 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Modell in Raumgruppe *P1*) unterschritten. Umgerechnet auf eine Elementarzelle nimmt das Modell in Raumgruppe *Fd-3* 289 und das Modell in Raumgruppe *P1* 385 Stickstoffmoleküle zu wenig auf.

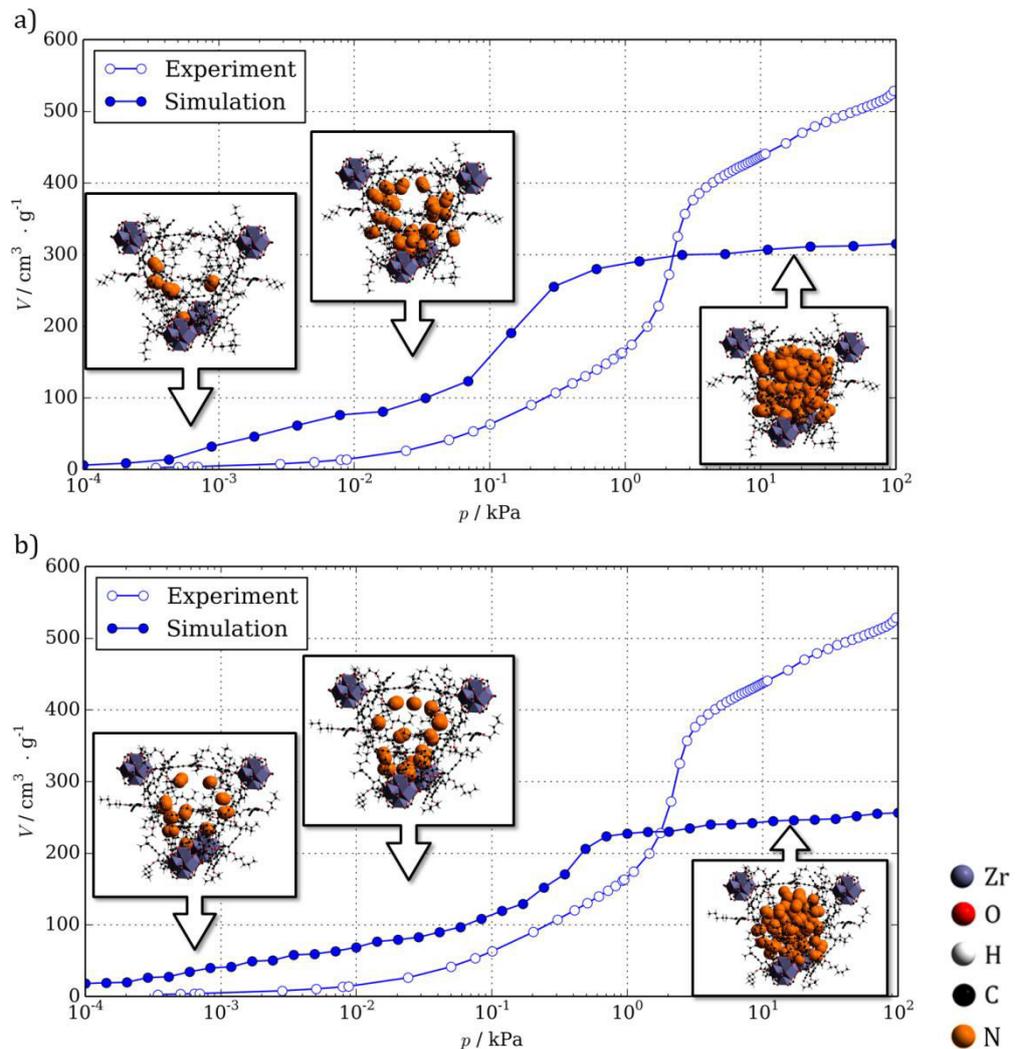


Abb. 147: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Stickstoff in PIZOF-5 *Fd-3* (a) und PIZOF-5 *P1* (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.

Werden für beide Strukturmodelle aus den im Simulationsverlauf erhaltenen Zwischenständen nur die Stickstoffmoleküle berücksichtigt, die sich näher als $2,05 \text{ \AA}$ (VAN DER WAALS Radius von Stickstoff einschließlich einer Toleranz von $0,5 \text{ \AA}$) an einem Gerüstatom befinden, wird die Kapazität der Adsorbat-Monolage erhalten (Abb. 148). Da die Pentoxy-Seitenketten den Porenraum

teilweise durchdringen und Teil des Gerüsts sind, ist der Anteil an Adsorbat-Molekülen, die der Monolage zugeordnet werden, deutlich höher als beispielsweise bei PIZOF-2, dessen Methoxy-Substituenten das freie Volumen der Pore mit einem Durchmesser von 19 Å kaum verkleinern. Bei dem Modell in Raumgruppe *Fd-3* werden bei 100 kPa 85 % des Adsorbats zur Monolage gezählt. Bei dem Strukturmodell in Raumgruppe *P1* liegt der Anteil der Stickstoffmoleküle im Bereiche der Monolage im Vergleich zur Gesamtbeladung bei 75 %. Bis zu einem Druck von etwa 1 kPa wird der Kurvenverlauf am besten durch das Modell angenähert, dessen Seitenketten verschiedene Konformationen einnehmen. Die dadurch erzeugte energetisch heterogene Umgebung nähert den von den Seitenketten, die sich wie eine immobilisierte Flüssigkeit verhalten, erfüllten Porenraum in dem genannten Druckbereich von beiden Modellen am besten an.

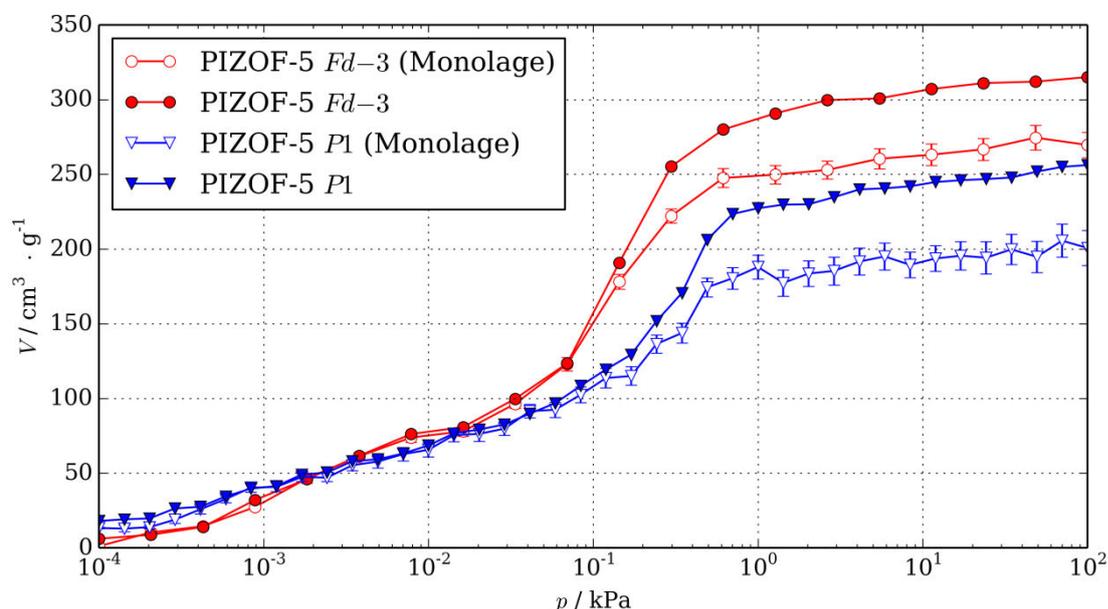


Abb. 148: Vergleich der simulierten Stickstoff-Adsorptionsisothermen von PIZOF-5 *Fd-3* (rot) und PIZOF-5 *P1* (blau), mit den jeweiligen adsorbierten Gasvolumina, die der Adsorbat-Monolage zugeordnet werden können (offene Symbole).

Der Verlauf der isothermen Adsorptionswärmen (Q_{st}) spiegelt die unterschiedlichen energetischen Umgebungen in den Porenräumen der beiden verwendeten Modelle zur Beschreibung des PIZOF-5 wieder (Abb. 149). Bei dem Modell in Raumgruppe *Fd-3* werden zunächst energetisch besonders günstige Adsorptionsplätze in der Nähe der zentralen Phenylringe der Linker besetzt. Die Adsorptionswärme beträgt bei 10^{-4} kPa $15,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Anschließend werden energetisch weniger günstige Adsorptionsplätze durch Stickstoffmoleküle belegt, die ebenfalls zur Monolage gezählt werden. Bei vollständig ausgebildeter Monolage beträgt die Adsorptionswärme $12,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und verringert sich im Bereich der sprunghaften Volumenzunahme weiter, um bei 100 kPa einen Wert von $10,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zu erreichen. Die für das Modell in Raumgruppe *P1* beobachteten

Adsorptionswärmen nehmen von $14,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 10^{-4} kPa bedingt durch die energetische Heterogenität des Porenraums kontinuierlich ab, da die Anzahl freier energetisch günstiger Adsorptionsplätze zu höheren Drücken hin abnimmt. Bei 100 kPa erreicht die Adsorptionswärme schließlich einen Wert von $8,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

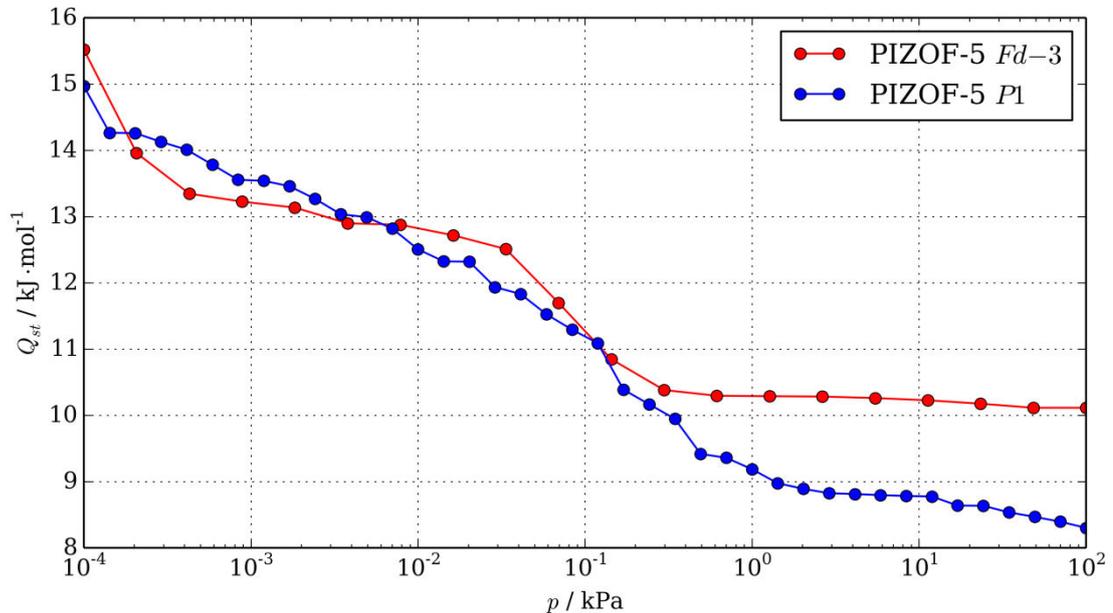


Abb. 149: Isostere Adsorptionswärmen (Q_{st}) der Stickstoff-Adsorption in PIZOF-5 *Fd-3* (rot) und PIZOF-5 *P1* (blau).

Die Auftragung des Adsorptionspotentials, das aus der experimentellen Isotherme errechnet wird, zeigt für die Adsorption von Stickstoff durch PIZOF-5 einen ähnlichen Verlauf wie bei Argon, die Kurve ist allerdings systematisch zu höheren Drücken verschoben (Abb. 150). Die Steigung der Isotherme ist zu Beginn gering, was die Hypothese unterstützt, dass die energetisch günstigen Adsorptionsplätze in den Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ und den Ecken der großen Poren im Gerüst für das Adsorbat hier nicht zugänglich sind. Die maximale Steigung, die auch dem Maximum des Adsorptionspotentials entspricht, wird bei 2 kPa beobachtet und konnte einer Kapillarkondensation-ähnlichen Adsorption von Stickstoff zugeordnet werden.

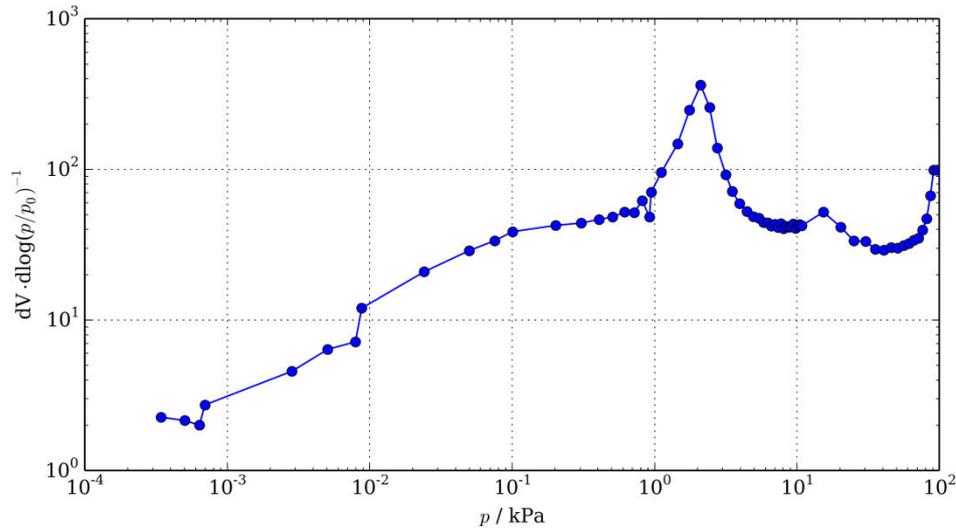


Abb. 150: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-5 für die Stickstoff-Adsorption bei 77 K.

4.4.4.4 PIZOF-11

Aus der Reihe der am zentralen Phenylring mit Alkoxy-Funktionalitäten ausgestatteten PIZOFs ist PIZOF-11 mit den Undecoxy-Seitenketten der Vertreter, dessen Porenraum durch die Substituenten am stärksten ausgefüllt wird. Die mit Stickstoff bei 77 K durchgeführten Physisorptionsmessungen ergaben eine Isotherme, deren Steigung von Beginn der Kurve an zunimmt, bis bei $8 \cdot 10^{-2}$ kPa ein Wendepunkt erreicht wird und die Steigung anschließend stetig abnimmt. Die Isotherme endet bei 100 kPa mit einem adsorbierten Gasvolumen von $185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ein Vergleich mit der für das gleiche Material aufgenommenen Argon-Adsorptionsisotherme zeigt erneut die bereits bei anderen Messungen beobachtete Verschiebung des Kurvenverlaufs zu niedrigeren Drücken. Wie schon bei den Argon-Messungen beobachtet, nimmt PIZOF-11 in der untersuchten Reihe von Materialien auch hier die geringste Menge des Adsorptivs auf.

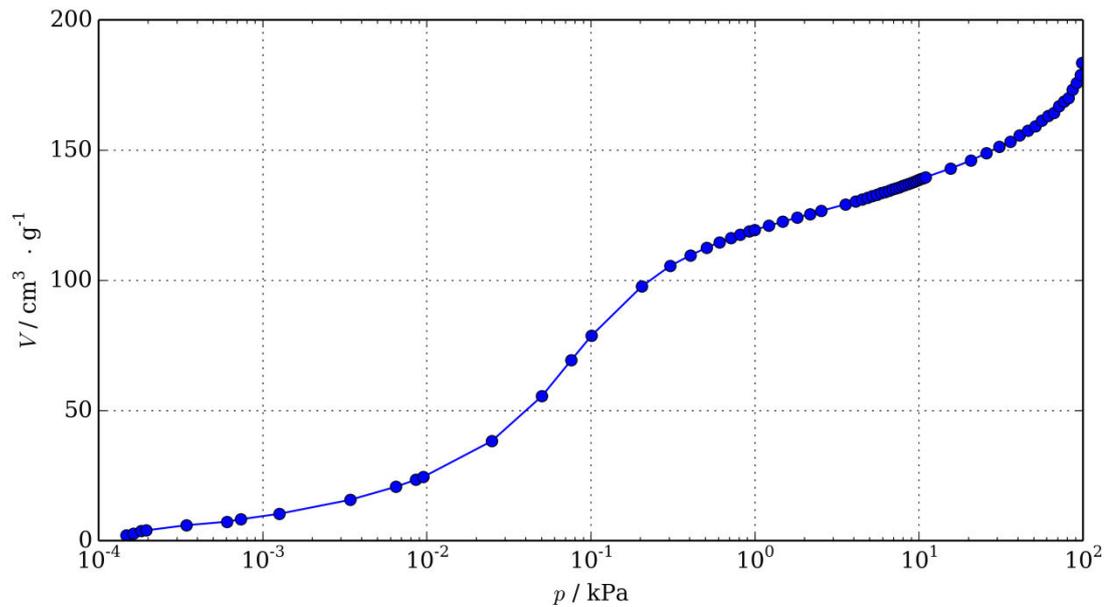


Abb. 151: Experimentell erhaltene Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-11 (blau).

Um den der Adsorption von Stickstoff durch PIZOF-11 bei 77 K zugrunde liegenden Mechanismus beschreiben zu können, wurden Monte Carlo-Simulationen im GIBBS-Ensemble durchgeführt. Als Adsorbens wurden dabei zwei verschiedene Modelle untersucht, die sich in den Konformationen der am zentralen Phenylring angebenen Seitenketten unterscheiden: Bei dem in Raumgruppe *Fd-3* simulierten Modell weisen alle Seitenketten im Porenraum die gleiche Konformation auf. Ein anderes Modell wurde in Raumgruppe *P1* aus *Quenched Dynamics* Rechnungen erhalten und stellt die energetisch günstigere Struktur dar. Hier nehmen die Seitenketten voneinander unabhängige Konformationen ein. Die bereits bei vorherigen Simulationen aufgestellte Hypothese, dass die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å sowie die Ecken der großen Pore bei PIZOFs mit langen Seitenketten nicht zugänglich sind, wird auch durch diese Simulationen bestätigt. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurden wie bereits zuvor bei anderen Modellen die genannten Adsorptionsplätze nicht berücksichtigt und die Adsorptionswärmen sowie die Beladung neu berechnet. Bedingt durch das angenommene Verhalten der Seitenketten als im Porenraum immobilisierte Flüssigkeit, deren Einfluss auf den Adsorptionsmechanismus mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht untersucht werden kann, sind erhebliche Abweichungen zwischen den simulierten Adsorptionsisothermen und der experimentellen Adsorptionsisotherme zu beobachten (Abb. 152). Die postulierten Adsorptionsmechanismen basieren auf der Annahme eines starren Gerüsts. Das für das Modell in Raumgruppe *Fd-3* berechnete maximal adsorbierte Volumen weicht von der im Experiment beobachteten Stickstoff-Aufnahme bei 100 kPa um $129 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ab. Für das Modell in Raumgruppe *P1* beträgt die Abweichung bei dem gleichen Druck $137 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Bei beiden Modellen ist der Porenraum nahezu vollständig durch die Undecoxy-Seitenketten erfüllt. Die höhere Symmetrie des Modells in Raumgruppe *Fd-3* führt zu einer Anordnung der

Seitenketten, die wenige energetisch sehr günstige Adsorptionsplätze erzeugt, die bei einem Druck von 10^{-4} kPa gefüllt werden. Bereits bei $2 \cdot 10^{-4}$ kPa beginnt die Füllung des freien Volumens im Porenraum, die bei 10^{-2} kPa nahezu abgeschlossen ist.

Aufgrund der verschiedenen Konformationen der im Porenraum befindlichen Seitenketten ergibt sich eine Vielzahl an Adsorptionsplätzen im Modell des PIZOF-5 in Raumgruppe $P1$, die sich hinsichtlich ihrer Wechselwirkungsstärke unterscheiden. Bereits zu Beginn der Isotherme bei einem Druck von 10^{-4} kPa ist ein Großteil der energetisch besonders günstigen Adsorptionsplätze belegt. Bis zum Enddruck nimmt die Beladung mit Stickstoff stetig zu und erreicht schließlich bei 100 kPa einen Wert von 67 Stickstoffmolekülen pro Elementarzelle. Für das Modell in Raumgruppe $Fd-3$ wird bei 100 kPa eine maximale Beladung von 82 Stickstoffmolekülen pro Elementarzelle beobachtet.

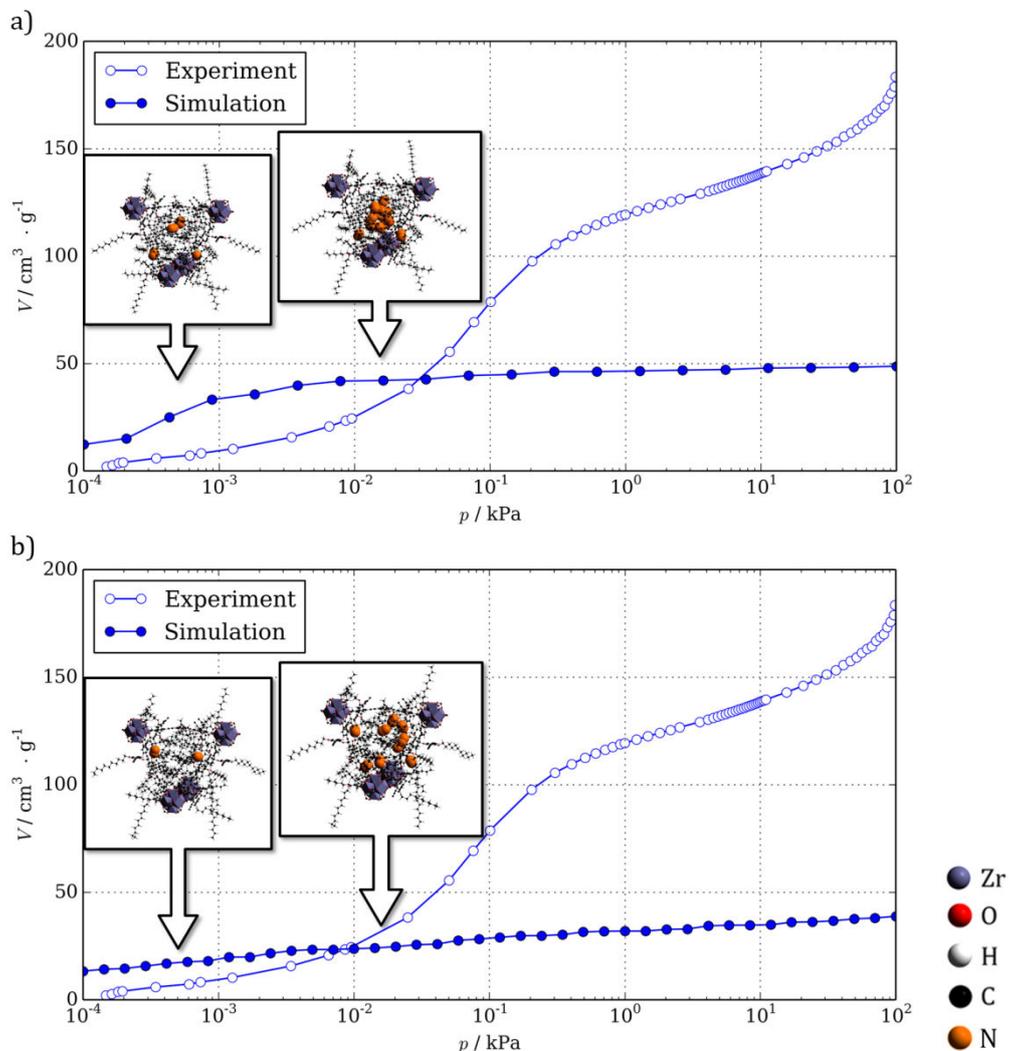


Abb. 152: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Stickstoff in PIZOF-11 $Fd-3$ (a) und PIZOF-11 $P1$ (b) anhand der simulierten Isothermen, bei denen die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ und die Ecken der großen Pore nicht berücksichtigt werden.

Die ebenfalls aus den Monte Carlo-Simulationen erhaltenen isothermen Adsorptionswärmern (Q_{st}) verdeutlichen die Unterschiede zwischen den Modellen hinsichtlich der postulierten Adsorptionsmechanismen (Abb. 153). Bei dem Modell, das in Raumgruppe *Fd-3* simuliert wurde, wird bei einem Druck von 10^{-4} kPa zunächst die Belegung weniger Adsorptionsplätze mit durchschnittlichen Adsorptionswärmern von bis zu $16,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beobachtet. Anschließend nehmen die Adsorptionswärmern auf einen Wert von $13,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab und reduzieren sich bis zu 100 kPa weiter auf $13,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Verlauf spiegelt den homogenen Porenraum des hochsymmetrischen Modells wieder, der wenige energetisch sehr günstige und viele gleichwertige Adsorptionsplätze, die energetisch weniger günstig sind, enthält. Die verschiedenen Konformationen der Seitenketten in dem Modell, das in Raumgruppe *P1* simuliert wurde, führen zu einer breiten Verteilung an Adsorptionsplätzen verschiedener Energien, die mit steigendem Druck sukzessive belegt werden. Die Kurve beginnt bei einer Adsorptionswärme von $16,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und nimmt kontinuierlich bis auf einen Wert von $11,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 100 kPa ab. Wie bei PIZOF-5 ist auch bei diesem System die Adsorptionswärme im Bereich höherer Drücke im Modell, das in Raumgruppe *P1* modelliert wurde, geringer. Die symmetrische Anordnung der Seitenketten führt zu einem größeren zusammenhängenden freien Volumen im Porenraum.

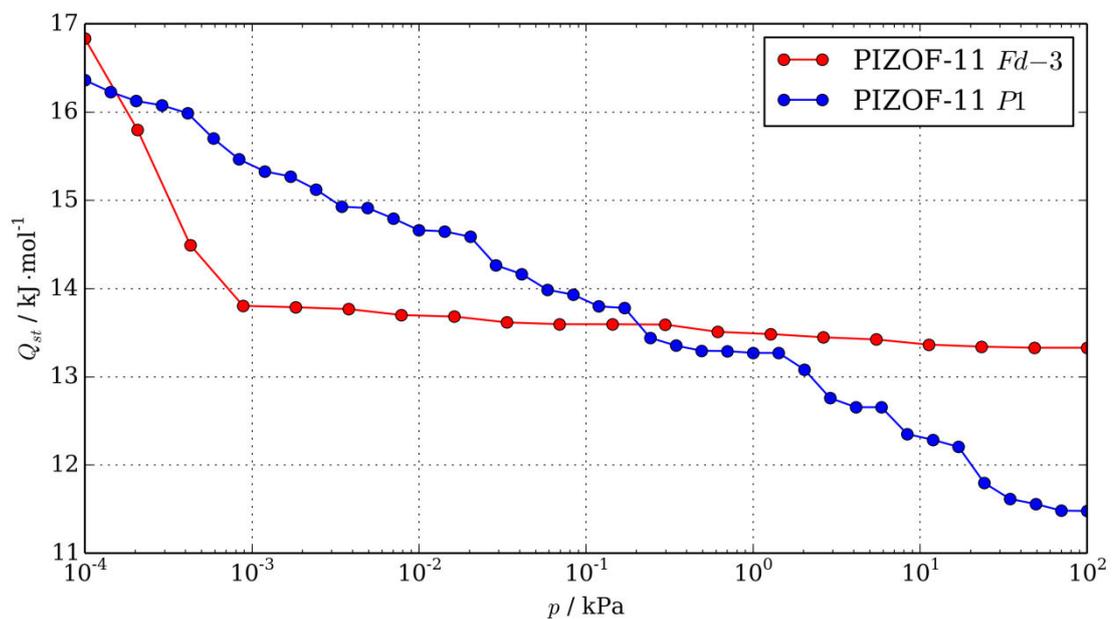


Abb. 153: Isostere Adsorptionswärmern (Q_{st}) der Stickstoff-Adsorption in PIZOF-11 *Fd-3* (rot) und PIZOF-11 *P1* (blau).

Die Auftragung des aus der experimentellen Stickstoff-Adsorptionsisotherme berechneten Adsorptionspotentials gegen den Druck zeigt einen Verlauf, wie er bereits bei der Auswertung experimenteller Argon-Adsorptionsisothermen von PIZOF-11 gefunden wurde (Abb. 154). Die niedrige Steigung zu Beginn der Isothermen deutet darauf hin, dass die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ und die Ecken der großen Poren für das Adsorbat nicht zugänglich

sind. Im weiteren Verlauf der Kurve fehlt ein ausgeprägtes Maximum, wie es noch bei PIZOF-5 beobachtet werden konnte: Ein kondensationsähnlicher Prozess im Porenraum kann also experimentell nicht beobachtet werden. Der Kurvenverlauf ergibt sich wahrscheinlich aus den Eigenschaften eines Materials, dessen Porenraum nahezu vollständig von Substituenten erfüllt wird, in denen sich Gase wie Stickstoff wie in einem Polymer lösen können.

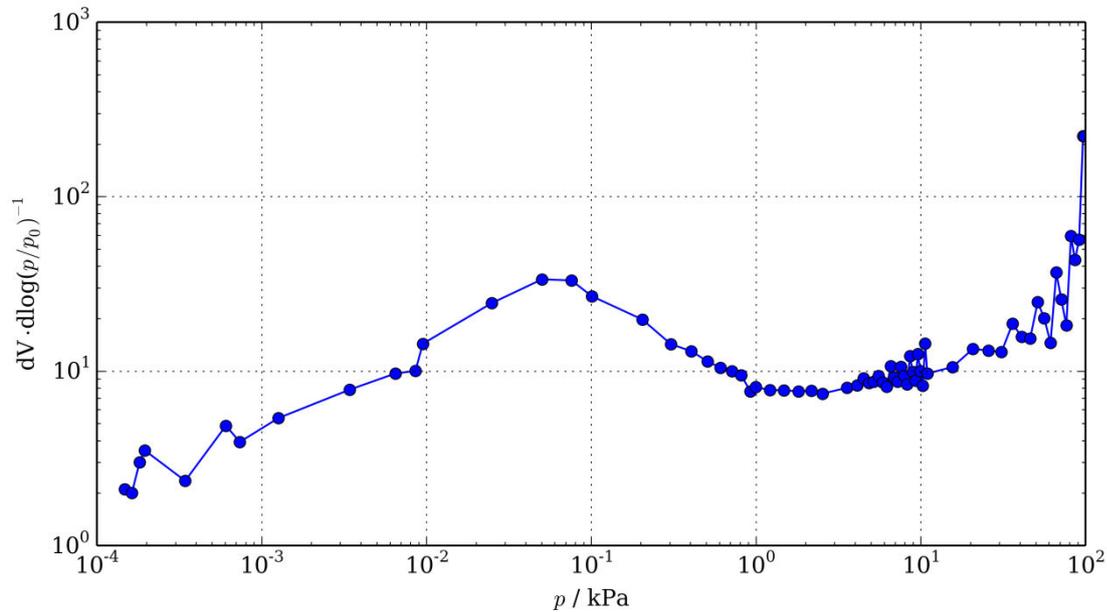


Abb. 154: Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Adsorptionspotentials von PIZOF-11 für die Stickstoff-Adsorption bei 77 K.

4.4.5 Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen

Im Folgenden werden die simulierten und experimentell gemessenen Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen von PIZOF-2, PIZOF-5 und PIZOF-11 gegenübergestellt und diskutiert. Kohlenstoffdioxid ist als Adsorptiv zur Untersuchung der Porosität von Materialien besonders geeignet, wenn Poren mit Durchmessern unterhalb von 7 Å vorhanden sind [160]. Da die Messungen im Fall der PIZOFs bei 273 K durchgeführt wurden, haben die einzelnen Gasmoleküle eine höhere kinetische Energie als Argon und Stickstoff, deren Physisorptionsmessungen bei 87 K bzw. 77 K durchgeführt wurden. Durch die im Vergleich zu anderen Messungen erhöhte Temperatur sind auch Gerüstschwingungen ausgeprägter, die die Erreichbarkeit kleiner Poren zusätzlich verbessern.

Für PIZOF-2, PIZOF-5 und PIZOF-11 wurden klassische Isothermen vom Typ-I erhalten (Abb. 155). Die bereits zuvor beschriebenen Unterschiede in den Längen der verschiedenen Seitenketten führen zu verschiedenen Belegungen des Porenraums durch die Substituenten. Der Linker von PIZOF-11 ist am zentralen Phenylring mit einer Undecoxy-Gruppe funktionalisiert und stellt den Vertreter der Alkoxy-PIZOFs mit der längsten Seitenkette dar. Das adsorbierte

Gasvolumen nimmt dementsprechend mit $34,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ den geringsten Wert in der untersuchten Reihe an. Der mit Pentoxy-Substituenten funktionalisierte PIZOF-5 nimmt mit $50,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ deutlich mehr Kohlenstoffdioxid auf als PIZOF-11, aber weniger als PIZOF-2, der mit $61,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei 100 kPa am meisten Kohlenstoffdioxid bei 273 K adsorbiert.

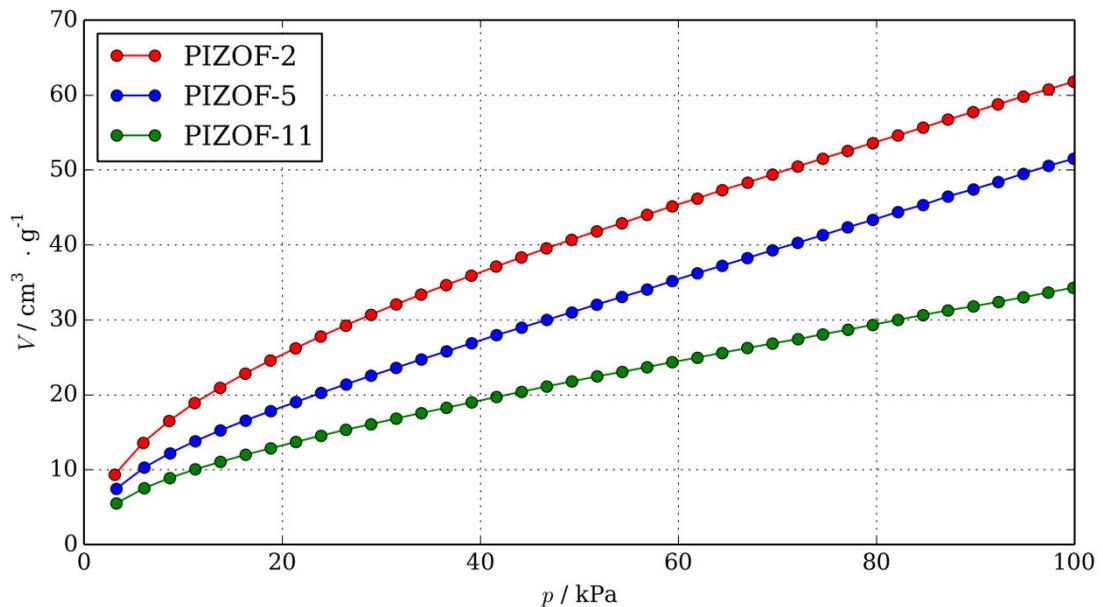


Abb. 155: Experimentell erhaltene Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen von PIZOF-2 (rot), PIZOF-5 und PIZOF-11 (blau).

Im Folgenden werden die für die verschiedenen Materialien erhaltenen Simulationsergebnisse diskutiert und den experimentellen Daten gegenübergestellt.

4.4.5.1 PIZOF-2

Die im GIBBS-Ensemble durchgeführten Monte Carlo-Simulationen erlauben durch abgespeicherte Zwischenstände eine Interpretation des Isothermenverlaufs auf molekularer Ebene. Wie bereits bei den für Argon und Stickstoff durchgeführten Simulationen wurde auch bei den Berechnungen mit dem Adsorptiv Kohlenstoffdioxid zunächst ein Modell verwendet, bei dem alle Poren des Systems zugänglich sind. Es ist bemerkenswert, dass dies zu einer Adsorptionsisotherme führt, die sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt (Abb. 156). Bei einem Druck von 22 kPa haben dabei alle kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ ein Kohlenstoffdioxid-Molekül aufgenommen. Da die anorganischen Baueinheiten tetraedrisch von jeweils vier dieser Poren umgeben sind und jede Pore durch die Linker der zwei sich interpenetrierenden Netze gebildet wird, muss jedes Kohlenstoffdioxid-Molekül zwei IBUs zugeordnet werden. Daraus ergibt sich bei 8 anorganischen Baueinheiten pro Elementarzelle eine Beladung von 16 Kohlenstoffdioxid-Molekülen pro Elementarzelle. Dieser Befund ist vor allem deswegen

interessant, weil die kleinen Poren für die Adsorptive Argon und Stickstoff bei den entsprechenden Experimenten vermutlich nicht zugänglich sind. Durch den geringen kinetischen Durchmesser von Kohlenstoffdioxid ($3,3 \text{ \AA}$) und die höhere Messtemperatur (273 K), die zu einer höheren kinetischen Energie des Adsorptivs und verstärkten Schwingungen der Atome in Gerüst führt, sind diese sehr kleinen Poren bei diesen Bedingungen wahrscheinlich zugänglich. Im Durchschnitt befinden sich in der Simulationszelle, die einer Elementarzelle entspricht, bei dem genannten Druck noch 8 weitere Kohlenstoffdioxid-Moleküle, die in einem Teil der Ecken der großen Poren adsorbiert sind. Diese Adsorptionsplätze sind ebenfalls energetisch günstig. Bis zu einem Druck von 100 kPa werden langsam weitere Adsorptionsplätze in der Nähe der Phenylringe der Linker und der Methoxy-Substituenten besetzt. Bei 100 kPa beträgt die Abweichung zum Experiment nur $7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Bei dem genannten Druck ist die Simulationszelle im Durchschnitt mit 77 Kohlenstoffdioxid-Molekülen beladen.

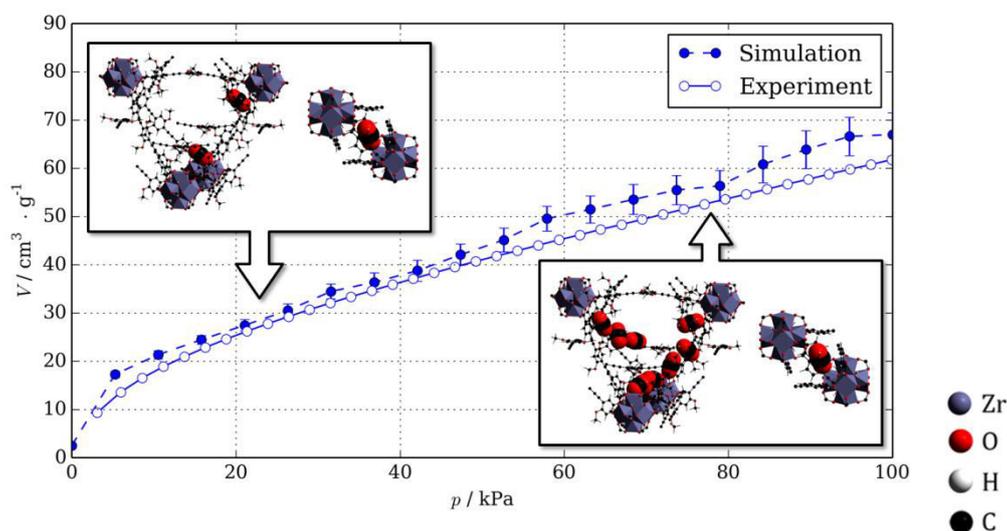


Abb. 156: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Kohlenstoffdioxid in PIZOF-2 anhand der simulierten Isotherme (ausgefüllte Symbole) im Vergleich mit experimentellen Daten (leere Symbole).

Die Auftragung der im Simulationsverlauf aus den erhaltenen Daten bestimmten isothermen Adsorptionswärme (Q_{st}) zeigt, dass die Belegung der Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ energetisch besonders günstig ist (Abb. 157). Die bei einem Druck von $0,1 \text{ kPa}$ bestimmte Adsorptionswärme ist mit $35,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ fast $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher als bei dem Zr-fum MOF bei niedrigen Beladungen. Hier wirkt sich neben der unmittelbaren Nähe zu jeweils zwei IBUs auch aus, dass die Porenwände durch sechs Phenylringe gebildet werden. Die den Atomen der Phenylringe zugeordneten LENNARD JONES Potentiale summieren sich und tragen damit zu der hohen Adsorptionswärme dieses Adsorptionsplatzes bei. Im weiteren Verlauf der Adsorptionsisothermen nimmt die isotherme Adsorptionswärme langsam ab, wobei zunächst die Ecken der großen Pore und im Anschluss Adsorptionsplätze nahe der Phenylringe der Linker belegt

werden. Bei 100 kPa wird eine Adsorptionswärme von $23,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht. Dieser Wert liegt leicht unter der Adsorptionswärme, die für den Zr-fum MOF bei 100 kPa bestimmt wurde ($25,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Ausbildung von Multilagen wird nicht beobachtet. Da die adsorbierten Moleküle verhältnismäßig weit voneinander entfernt sind und die Dichte des Materials geringer ist als bei dem Zr-fum MOF (und dadurch die Anzahl an mit dem Adsorbat wechselwirkenden Gerüstatomen niedriger ist), ist die Adsorptionswärme hier auch geringer als bei dem Zr-fum MOF.

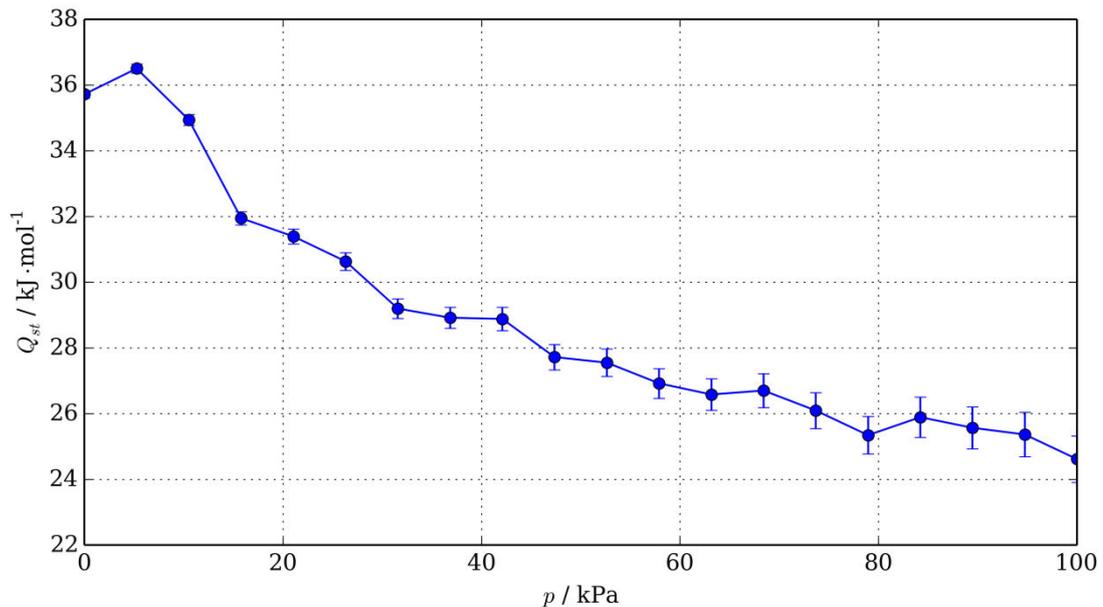


Abb. 157: Isostere Adsorptionswärmen (Q_{st}) der simulierten Kohlenstoffdioxid-Adsorption in PIZOF-2.

4.4.5.2 PIZOF-5

Zur Simulation der Kohlenstoffdioxid-Adsorption in PIZOF-5 wurden wie bei vorherigen Monte Carlo-Simulationen zwei Strukturmodelle als Adsorbens verwendet: Ein Modell wurde in Raumgruppe $Fd-3$ modelliert, bei dem alle an den zentralen Phenylring des Linkers gebundenen Pentoxy-Substituenten die gleiche Konformation aufweisen. Ein anderes Modell wurde durch *Quenched Dynamics* Simulationen erhalten und entspricht hinsichtlich der Konformationen der Seitenketten der Struktur im globalen energetischen Minimum. Bei dieser Struktur weisen alle Seitenketten unterschiedliche Konformationen auf. Dabei ist ein Teil der Seitenketten in Richtung der Porenmitte orientiert, ein anderer Teil ist entlang der Linker ausgerichtet und blockiert somit einen Teil der Ecken der großen Pore. Aus den gespeicherten Zwischenständen der Simulationen lassen sich Beladungen bei verschiedenen Drücken, sowie die Positionen der adsorbierten Kohlenstoffdioxid-Moleküle bestimmen. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Berechnungen mit PIZOF-2 wurden auch bei diesen Simulationen alle Poren des Systems berücksichtigt. Die

Simulation mit dem Strukturmodell in Raumgruppe *Fd-3* zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei höheren Drücken (Abb. 158). Während das adsorbierte Gasvolumen bei 100 kPa durch die Simulation um $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ unterschätzt wird (entspricht etwa 3 Kohlenstoffdioxidmolekülen pro Elementarzelle), wird es bei 20 kPa bereits um $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ überschätzt (entspricht etwa 13 Kohlenstoffdioxidmolekülen pro Elementarzelle). Da bei höheren Temperaturen grundsätzlich weniger Adsorbatmoleküle aufgenommen werden, ist die Beladung über den Isothermenverlauf deutlich geringer als bei Simulationen mit den Adsorptiven Stickstoff und Argon. Durch diesen Umstand ist die Standardabweichung, die sich aus den Fluktuationen der Beladung im Simulationsverlauf ergibt, größer als bei Simulationen mit anderen Adsorptiven. Zu Beginn der Isothermen sind bei der in Raumgruppe *Fd-3* modellierten Struktur ausschließlich die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ durch Adsorbat belegt. Bei steigenden Drücken besetzen Kohlenstoffdioxidmoleküle zusätzlich Adsorptionsplätze in den Ecken der großen Poren und zwischen den Seitenketten. Bei einem Druck von 100 kPa ist eine Simulationszelle durchschnittlich mit 69 Kohlenstoffdioxidmolekülen beladen.

Der für das Modell in Raumgruppe *P1* erhaltene Isothermenverlauf unterscheidet sich deutlich von dem Modell, bei dem alle Seitenketten die gleiche Konformation aufweisen: Die Simulation überschätzt die Kohlenstoffdioxid-Aufnahme über einen Großteil des Isothermenverlaufs um 8 bis $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Bereits bei Drücken um 20 kPa sind neben allen Adsorptionsplätzen in den kleinen Poren auch Adsorptionsplätze in den Ecken der großen Pore und zwischen Seitenketten bzw. Seitenketten und Porenwand belegt. In diesem Modell sind nicht alle Porenecken zugänglich. Durch die verschiedenen Konformationen der Seitenketten entstehen aber weitere energetisch günstige Adsorptionsplätze, die bei geringen Drücken belegt werden. Der durch die verschiedenen Seitenkettenkonformationen erzeugte heterogene Porenraum führt über den gesamten Isothermenverlauf zu einer im Vergleich zum Experiment erhöhten Aufnahme an Kohlenstoffdioxid. Bei 100 kPa befinden sich durchschnittlich 85 Kohlenstoffdioxidmoleküle in einer Simulationszelle. Die thermisch induzierte Bewegung der Seitenketten ist bei 273 K wahrscheinlich deutlich ausgeprägt. Vermutlich sind die Abweichungen auch auf den Einfluss der durch die Substituenten gebildeten immobilisierten Flüssigkeit zurückzuführen. Dass die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bei Kohlenstoffdioxid besser ist als bei Experimenten mit Argon oder Stickstoff, könnte unter anderem mit einer bei diesen Temperaturen verminderten Löslichkeit des Adsorbats in der immobilisierten Flüssigkeit zusammenhängen. Auch stellen die in Raumgruppe *Fd-3* gefundenen Konformationen der Seitenketten möglicherweise eine gute Mittelung der bei 273 K auftretenden Dynamik dar. Genau wie bei anderen Adsorptiven bleibt die

Beschreibung dieses Systems auch bei Simulationen mit Kohlenstoffdioxid eine Herausforderung.

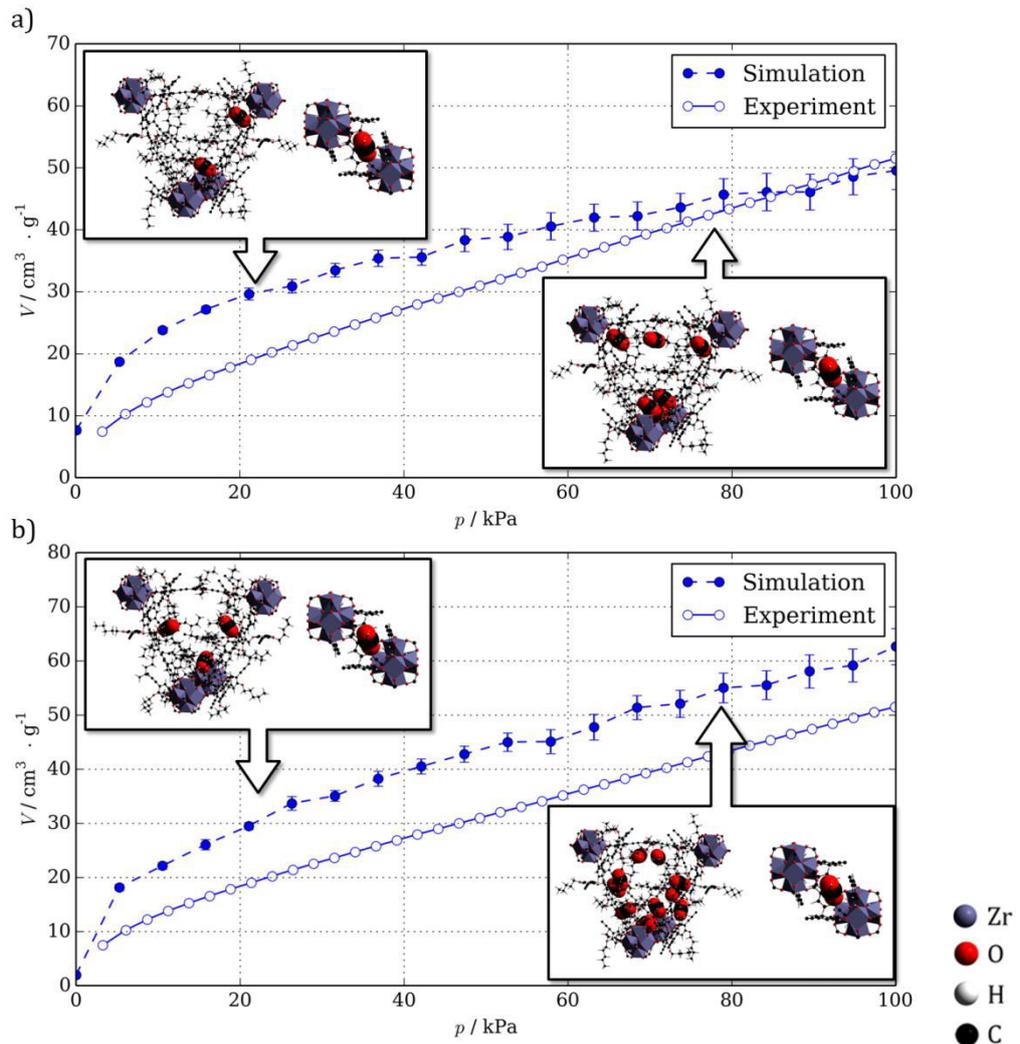


Abb. 158: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Kohlenstoffdioxid in PIZOF-5 *Fd-3* (a) und PIZOF-5 *P1* (b) anhand der simulierten Isothermen (ausgefüllte Symbole) im Vergleich mit der experimentellen Adsorptionsisotherme (leere Symbole).

Die im Simulationsverlauf berechneten isosteren Adsorptionswärmen (Q_{st}) von beiden Strukturmodellen des PIZOF-5 verlaufen über den untersuchten Druckbereich weitestgehend gleich (Abb. 159). Das Modell in Raumgruppe *Fd-3* weist bei einem Druck von 0,1 kPa mit $38,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ die höchste Adsorptionswärme auf, während das Modell in Raumgruppe *P1* nur $36,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht. Diese Adsorptionswärmen sind insgesamt höher als bei PIZOF-2, was auf die sich summierenden LENNARD JONES-Potentiale der Seitenketten zurückgeführt werden kann, die sich in unmittelbarer Nähe der meisten Adsorptionsplätze befinden. Bei 100 kPa wurde aus den Simulationsdaten beider Modelle eine isostere Adsorptionswärme von $28,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ errechnet. Bei diesem Druck sind neben den kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ auch die meisten Porenecken, sowie Adsorptionsplätze besetzt, die durch die Seitenketten gebildet werden. Die Ausbildung einer

vollständigen Monolage oder die Kondensation des Adsorbats wird auch bei diesen Modellen nicht beobachtet.

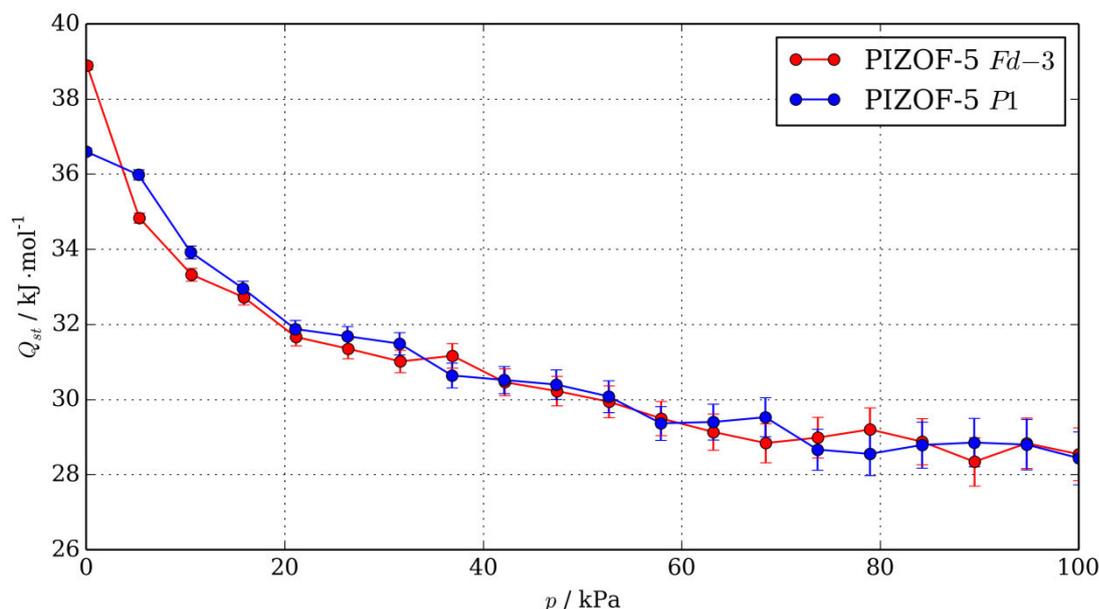


Abb. 159: Isostere Adsorptionswärmern (Q_{st}) der simulierten Kohlenstoffdioxid-Adsorption in PIZOF-5 *Fd-3* (rot) und PIZOF-5 *P1* (blau).

4.4.5.3 PIZOF-11

Auch die Adsorption von Kohlenstoffdioxid durch PIZOF-11 bei 273 K wurde mittels Monte Carlo-Simulationen im GIBBS-Ensemble untersucht. Der Linker von PIZOF-11 ist an den zentralen Phenylringen mit jeweils zwei Undecoxy-Substituenten ausgestattet. Wie bei den vorhergegangenen Simulationen wurden auch hier zwei verschiedene Strukturmodelle von PIZOF-11 verwendet: Ein Modell wurde in Raumgruppe *Fd-3* mit gleichen Konformationen aller Substituenten im Gerüst simuliert, ein weiteres Modell wurde als globales Energieminimum aus einer *Quenched Dynamics* Simulation erhalten. In diesem Modell in Raumgruppe *P1* nehmen sämtliche Seitenketten verschiedene, voneinander unabhängige Konformationen ein. Die Übereinstimmung zwischen simulierter und experimentell erhaltener Adsorptionsisotherme ist bei dem Modell in Raumgruppe *Fd-3* über den gesamten untersuchten Druckbereich gut (Abb. 160). Bei niedrigen Drücken wird Kohlenstoffdioxid zunächst nur in den kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å adsorbiert. Erst ab einem Druck von etwa 30 kPa werden zunehmend auch Adsorptionsplätze im Bereich der großen Pore belegt, die beinahe vollständig durch die Undecoxy-Seitenketten erfüllt ist. Über den gesamten Isothermenverlauf hinweg wird das aufgenommene Gasvolumen durch die Simulation um etwa 2 cm³·g⁻¹ überschätzt. Bei 100 kPa wird das adsorbierte Gasvolumen um 2 cm³·g⁻¹ unterschätzt (entspricht etwa 3 Kohlenstoffdioxidmolekülen pro Elementarzelle). In Simulationen mit dem Modell in Raumgruppe *P1* wird das aufgenommene Gasvolumen im Vergleich zur experimentellen Isotherme bei

Drücken bis 50 kPa erheblich (bis zu $16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) überschätzt. Die verschiedenen Konformationen der Seitenketten führen zu wenigen energetisch sehr günstigen Adsorptionsplätzen im Porenraum, die bereits bei niedrigen Drücken belegt werden. Aus diesem Grund ist die Aufnahme in diesem Bereich stark erhöht, da diese Adsorptionsplätze sofort belegt werden, während die Abweichung bei 100 kPa nur etwa $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ beträgt. Bei 100 kPa nimmt das Modell in Raumgruppe *Fd-3* 62 und das Modell in Raumgruppe *P1* 60 Adsorbatmoleküle auf. Der Einfluss der Dynamik der Seitenketten ist bei diesem PIZOF erheblich, was sich bereits bei den Simulationen mit Argon und Stickstoff zeigte. Dass das adsorbierte Gasvolumen für das Modell in Raumgruppe *Fd-3* in einem ähnlichen Bereich liegt wie beim Experiment, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich kaum Kohlenstoffdioxid in der immobilisierten Flüssigkeit löst und die übrigen Adsorptionsplätze die korrekte Adsorbat-Kapazität des Materials wiedergeben.

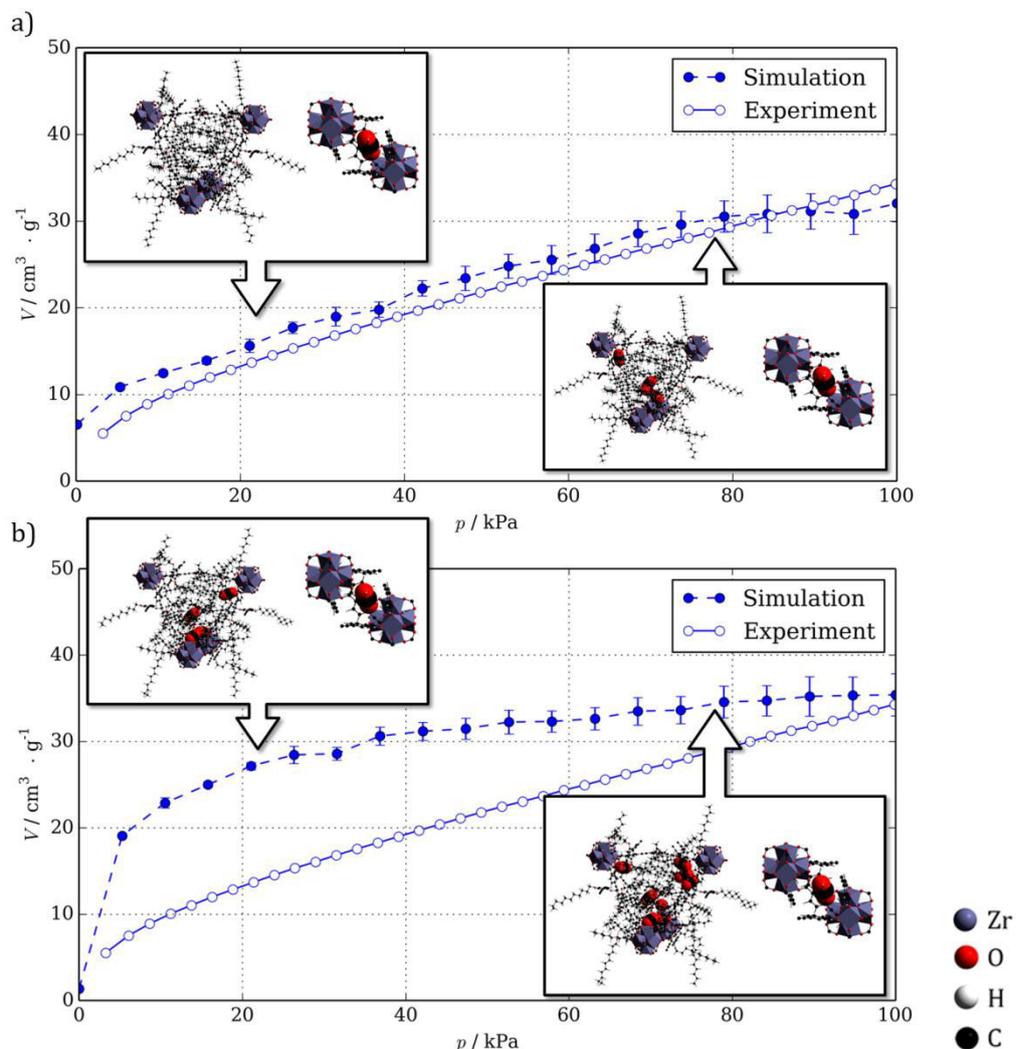


Abb. 160: Illustration des Adsorptionsmechanismus von Kohlenstoffdioxid in PIZOF-11 *Fd-3* (a) und PIZOF-11 *P1* (b) anhand der simulierten Isothermen (ausgefüllte Symbole) im Vergleich mit der experimentellen Adsorptionsisotherme (leere Symbole)

Der Verlauf der aus den Simulationsdaten berechneten isothermen Adsorptionswärmern (Q_{st}) verdeutlicht die Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Modellen (Abb. 161). Für die Struktur in Raumgruppe *Fd-3* wird bei 0,1 kPa eine Adsorptionswärme von $39,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. Dies ist die höchste Adsorptionswärme, die in der Reihe der Alkoxy-PIZOFs beobachtet wurde und lässt sich auf das durch die längeren Seitenketten aufgespannte Potential zurückführen: Die einzelnen Lennard-Jones-Potentiale summieren sich und erhöhen damit bei jedem Adsorptionsplatz die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. Bei dem Modell in Raumgruppe *P1* beträgt die isotherme Adsorptionswärme bei 0,1 kPa $36,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im weiteren Verlauf nimmt die Adsorptionswärme bei diesem Modell nur wenig ab und stabilisiert sich ab einem Druck von etwa 20 kPa bei $34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Adsorptionsplätze, die also ab 20 kPa belegt werden, unterscheiden sich energetisch kaum. Bei dem Modell in Raumgruppe *Fd-3* nimmt die Adsorptionswärme, wenn die kleinen Poren mit einem Durchmesser von $5,4 \text{ \AA}$ und die Ecken der großen Poren vollständig belegt sind, erheblich ab. Der durch die symmetrische Anordnung der Seitenketten erzeugte homogene Porenraum bietet bei höheren Belegungsgraden eine energetisch weniger günstige Umgebung als die Struktur in Raumgruppe *P1*. Ab einem Druck von 60 kPa stabilisiert sich die isotherme Adsorptionswärme bei $29,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Da der Porenraum bei beiden Modellen nahezu vollständig von den Undecoxy-Seitenketten durchdrungen ist, sind der postulierte Adsorptionsmechanismus sowie die errechneten isothermen Adsorptionswärmern nur grobe Näherungen. Der Einfluss der thermisch induzierten Bewegung der Seitenketten ist bei diesen Temperaturen wahrscheinlich erheblich. Die Beweglichkeit der Seitenketten sowie der Einfluss des Substitutionsmusters auf die Flexibilität wurde in Abschnitt 4.4.2 diskutiert.

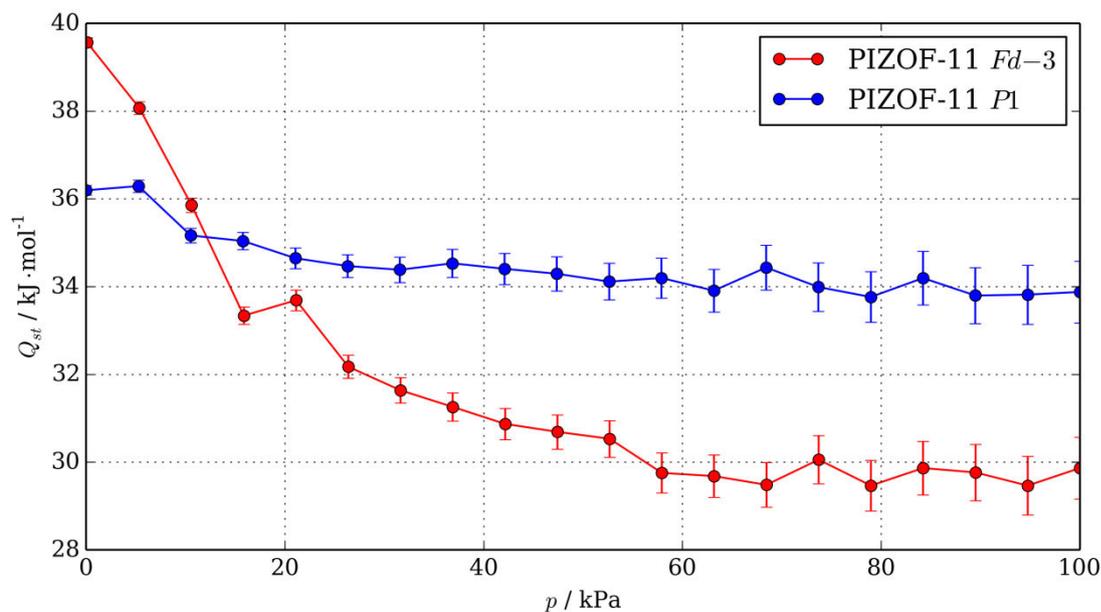


Abb. 161: Isostere Adsorptionswärmern (Q_{st}) der Kohlenstoffdioxid-Adsorption in PIZOF-11 *Fd-3* (rot) und PIZOF-11 *P1* (blau).

4.4.6 Kurzzusammenfassung: Adsorption

Durch Simulationen im GIBBS-Ensemble konnten die Adsorption von Argon, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid durch verschiedene PIZOFs beschrieben werden. Grundsätzlich wurden für die Adsorption von Argon und Stickstoff ähnliche Adsorptionsmechanismen beobachtet. Das adsorbierte Gasvolumen wurde in den Simulationen bei niedrigen Drücken zu Beginn der Adsorptionsisothermen von allen komplett zugänglichen Modellen deutlich überschätzt. Über die Anzahl der in den kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å und in den Porenecken zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen konnte gezeigt werden, dass die kleinen Poren bei der Adsorption von Argon und Stickstoff bei 87 K bzw. 77 K für das Adsorbat nicht zugänglich sind. Wurden diese Adsorptionsplätze nicht berücksichtigt, in denen die Poren während der Simulationen mit Pseudoatomen blockiert wurden, stimmten die simulierten und experimentellen Adsorptionsisothermen vor allem bei niedrigen Drücken sehr gut überein.

Bei PIZOF-2 und PIZOF-22 beginnt die Adsorption von Argon und Stickstoff in den Ecken der großen Poren, die durch ihre unmittelbare Nähe zu den IBUs und die umgebenden Phenylringe der Linker energetisch günstige Adsorptionsplätze darstellen. Bei PIZOF-5, PIZOF-7, PIZOF-10 und PIZOF-11 sind auch diese Adsorptionsplätze nicht zugänglich. Die Seitenketten schirmen diese Bereiche des Porenraums gegenüber dem Adsorbat ab. Im weiteren Verlauf der Isothermen beginnt als nächstes ein Anstieg, der der Ausbildung einer Adsorbatmonolage an den Wänden der großen Pore bzw. zwischen den Seitenketten und den Porenwänden zugeordnet werden konnte. Ist die Monolage vollständig, wird das übrige Porenvolumen durch Multilagenadsorption innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Druckintervalls gefüllt. Abhängig von dem noch freien Porenvolumen ist die entsprechende Stufe unterschiedlich stark ausgeprägt (Abb. 162).

Je länger der Seitenketten sind, umso weniger stimmen Experiment und Simulation ab dem Bereich der Isothermen, der der Ausbildung der Monolage zugeordnet werden konnte, überein: Bei PIZOF-2 und PIZOF-22 ist die Übereinstimmung mit dem Experiment am größten, bei PIZOF-5 und PIZOF-7 ist die Isothermenform zwar noch ähnlich, die Abweichungen aber schon ausgeprägt, bei PIZOF-10 und PIZOF-11 weichen die Simulationsergebnisse schließlich erheblich von den experimentellen Daten ab. Ursächlich für diese Unterschiede sind die Seitenketten, die an die Linker angebunden sind und den Porenraum unterschiedlich stark erfüllen. In den Simulationen werden die Seitenketten als unbeweglich angenommen, da der Phasenraum ohne diese Vereinfachung zu groß wäre, um Adsorptionsisothermen in einem realistischen Zeitraum berechnen zu können. Tatsächlich sind die Seitenketten beweglich (Abschnitt 4.4.2) und verhalten sich wahrscheinlich wie eine immobilisierte Flüssigkeit. Es kann also davon ausgegangen werden, dass ein Teil des

Adsorbats in diesem Bereich der Pore in einem Prozess der dem Lösen eines Gases in einem Polymer ähnelt, aufgenommen wird. Bei PIZOFs mit langen Seitenketten verbessert sich die Übereinstimmung hinsichtlich der Isothermenform, wenn Modelle verwendet werden, in denen alle Seitenketten voneinander unabhängige Konformationen einnehmen können. Hierdurch entstehen viele Adsorptionplätze mit leicht unterschiedlichen Energien. Diese Heterogenität im Modell reflektiert die Verhältnisse in einem Material, das eine immobilisierte Flüssigkeit enthält, offenbar besser als eine symmetrische Struktur.

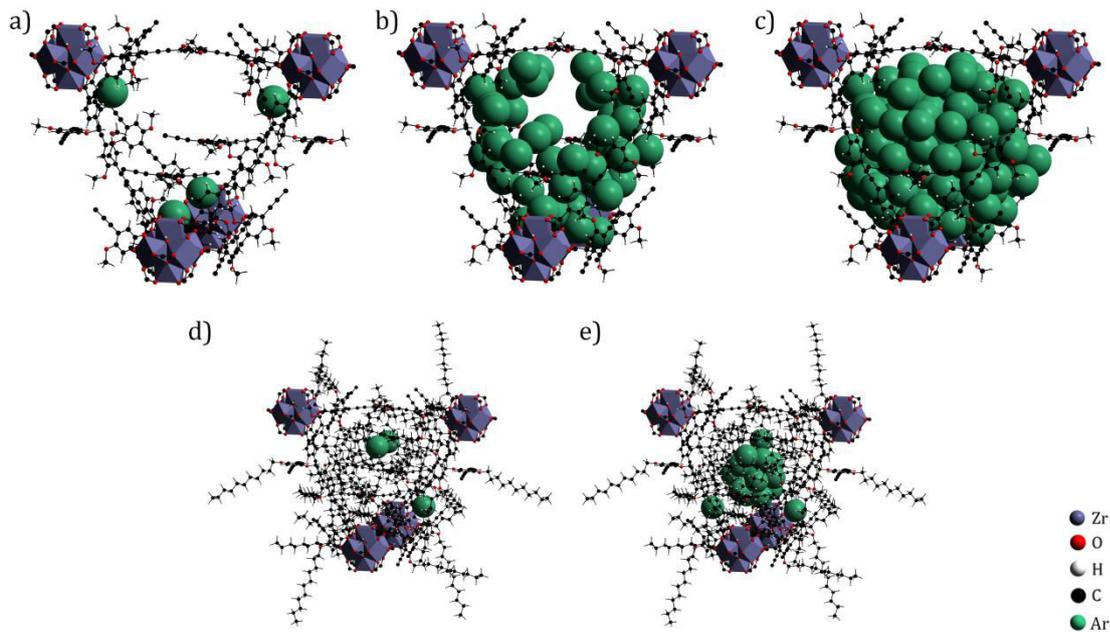


Abb. 162: Mechanismus der Argon-Adsorption durch PIZOF-2 und PIZOF-11. Zunächst werden bei PIZOF-2 die Ecken der große Pore gefüllt (a), im Anschluss bildet sich eine Monolage an den Porenwänden (b) und schließlich wird der restliche freie Porenraum durch das Adsorbat gefüllt (c). Bei PIZOF-11 werden zunächst einzelne Adsorptionsplätze in der großen Pore belegt (d) und schließlich wird der freie Porenraum gefüllt (e).

Die Abweichung zwischen Experiment und Simulation bei PIZOF-2 und PIZOF-22 beträgt bei 100 kPa 8 % bzw. 9 %. Ursache für diese Abweichung sind vermutlich Gerüstschwingungen und die Flexibilität der Linker, wodurch bei zunehmender Beladung neue Adsorptionsplätze erreichbar werden könnten (z.B. durch ein Verkippen der Phenylringe des Linkers). Beides kann durch die verwendeten Monte Carlo Methoden nicht modelliert werden.

Die Adsorption von Kohlenstoffdioxid durch die Alkoxy-PIZOFs wurde ebenfalls mittels Monte Carlo-Simulationen nachvollzogen. Die aus den Experimenten erhaltenen Typ I-Isothermen wurden durch die Berechnungen gut reproduziert. Eine bedeutsame Beobachtung war hier, dass die simulierten und experimentellen Isothermen deutlich besser übereinstimmen, wenn das gesamte Gerüst für das Adsorbat zugänglich ist - auch die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å. Der im Vergleich zu Stickstoff und Argon geringe

kinetische Durchmesser von Kohlenstoffdioxid ($3,3 \text{ \AA}$), die höhere kinetische Energie des Adsorbats bei 273 K und die bei dieser Temperatur ausgeprägten Gitterschwingungen führen scheinbar dazu, dass auch Bereiche des Gerüsts zugänglich sind, die bei anderen Experimenten nicht erreichbar waren. Auch bei diesen Simulationen wurde das Gerüst als starr angenommen. Dennoch sind die Abweichungen auch bei PIZOFs mit längeren Seitenketten im Vergleich zu Simulationen mit anderen Adsorptiven bei Kohlenstoffdioxid gering (etwa 90 % Übereinstimmung bei PIZOF-11). Vermutlich ist die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in der immobilisierten Flüssigkeit bei der vorgegebenen Temperatur gering. Zusätzlich stellen die Konformationen der Seitenketten wahrscheinlich eine gute Näherung des Mittelwerts dar, so dass die Abweichungen dem Betrag nach gering sind.

4.4.7 Berechnungen zur Stabilität von PIZOFs

Das zunehmende Interesse an Verbindungen aus der Klasse der Zirconium-organischen Gerüste beruht auf der im Vergleich zu anderen Metall-organischen Gerüsten außergewöhnlich hohen thermischen und chemischen Stabilität [16]. Untersuchungen hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen und verschiedenen Lösungsmitteln zeigten, dass sich die verschiedenen Materialien in dieser Hinsicht nicht gleich verhalten. Während der UiO-66 gegenüber den meisten Lösungsmitteln auch bei längerer Behandlung stabil ist, wurde beispielsweise für den UiO-67 schon nach kurzer Behandlung in wässrigen Lösungen ein starker Verlust der Kristallinität beobachtet.

Zunächst wurde vermutet, dass mit zunehmender Länge des verwendeten Linkers die $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ IBU leichter durch Wassermoleküle erreicht werden kann, die dann sukzessive in einer Austauschreaktion die Linker ersetzen und somit zu einem Zusammenbruch des Gerüsts führen [24]. Es zeigte sich jedoch in neueren Studien, dass wahrscheinlich im Trocknungsprozess nach den Stabilitätstests in wässrigen Lösungen auftretende Kapillarkräfte für den Verlust an Kristallinität verantwortlich sind: Wird vor der Trocknung bei reduziertem Druck ein Austausch gegen ein Lösungsmittel mit geringerer Oberflächenspannung (zum Beispiel Aceton) durchgeführt, bleiben zuvor als nicht wasserstabil eingeschätzte Verbindungen wie der UiO-67 intakt. Die postulierten Reaktionsmechanismen für den Austausch der Linker gegen Wasser- oder andere Lösungsmittelmoleküle wurde quantenchemisch auf DFT-Niveau untersucht und es zeigte sich, dass alle vorgeschlagenen Abläufe mit einer Zunahme der freien Reaktionsenthalpie verbunden und damit aus thermodynamischer Sicht unwahrscheinlich sind [161].

Auch der Einfluss der Konformation des Linkers auf die Stabilität des UiO-67 wurde durch WALTON et al. diskutiert: Der Torsionswinkel zwischen den beiden Phenylringen der Biphenyldicarbonsäure zeigt in quantenchemischen

Rechnungen auf DFT-Niveau ein energetisches Minimum bei 40° . Gleichzeitig liegt das energetische Minimum bezüglich des Torsionswinkels zwischen Carboxylatgruppe und Phenylring bei 0° . Da beide Bedingungen im Gerüst nicht gleichzeitig erfüllt werden können, wurde eine Verzerrung der anorganischen Baueinheit vermutet, die zu einer Destabilisierung führt. Auch bei den PIZOFs wurden verschiedene Stabilitäten gegenüber Wasser festgestellt. Auch bei einer Trocknung nach dem von MONDLOCH et al. vorgeschlagenen Verfahren ist PIZOF-2 stabil. Bei vorherigen Versuchen wurde kein Lösungsmittelaustausch durchgeführt. Hier ist PIZOF-2 deutlich stabiler als PIZOF-20 und PIZOF-9 am instabilsten. Es ist anzunehmen, dass sich dieser Trend auch nach einem Lösungsmittelaustausch wiederfindet (Abb. 163).

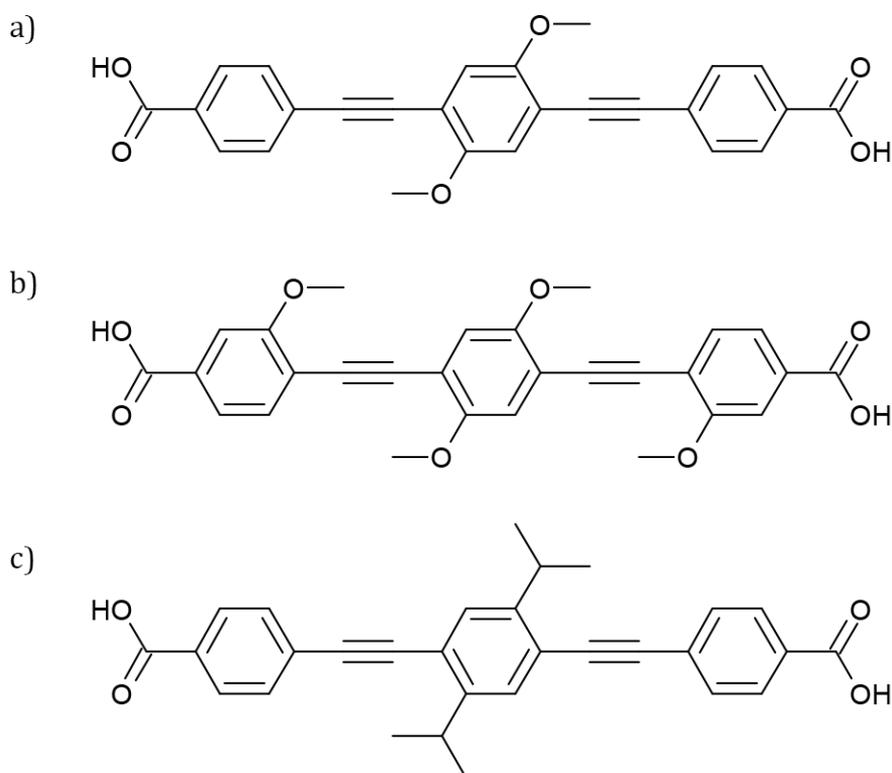


Abb. 163: Linker von PIZOF-2 (a), PIZOF-20 (b) und PIZOF-9 (c) in protonierter Form.

Im Rahmen der Modellierung der einzelnen Strukturen mittels Kraftfeldmethoden wurde beobachtet, dass die unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Substituenten der drei verschiedenen Linker sowie die unterschiedlichen Substitutionsmuster Einfluss auf die Ergebnisse der Berechnungen mittels Kraftfeldmethoden hatten. Wurde im Anschluss an die Geometrieoptimierung in Raumgruppe *Fd-3* ein Symmetrieabstieg nach Raumgruppe *P1* durchgeführt und die Geometrie der Struktur danach erneut optimiert, konnte eine Verdrehung der äußeren Phenylringe gegenüber der benachbarten Carboxylatgruppe beobachtet werden. Der Torsionswinkel zwischen der Carboxylatgruppe und dem Phenylring ($C_{\text{Phenyl}}-C_{\text{Phenyl}}-C_{\text{Carboxylat}}-O_{\text{Carboxylat}}$) wurde für PIZOF-2 mit $5,2^\circ$, PIZOF-20 mit $17,1^\circ$ und PIZOF-9 mit $49,5^\circ$ bestimmt (Abb. 164). Aus den *Quenched Dynamics*-

Simulationen im kanonischen Ensemble mit einer Schrittweite von 1 fs, einer Temperatur von 500 K (ANDERSEN-Thermostat) für eine Gesamtdauer von 0,5 ns ($5 \cdot 10^5$ MD-Schritte) und einer Geometrieoptimierung nach jeweils 10^4 MD-Schritten wurde für PIZOF-2 ein Torsionswinkel ($C_{\text{Phenyl}}-C_{\text{Phenyl}}-C_{\text{Carboxylat}}-O_{\text{Carboxylat}}$) von $5,1^\circ$, für PIZOF-20 von $17,3^\circ$ und für PIZOF-9 von $49,1^\circ$ bestimmt. Diese Ergebnisse weichen kaum von den über einfache Geometrieoptimierungen in Raumgruppe $P1$ erhaltenen Daten ab. Hierbei wurden alle Torsionswinkel zwischen Carboxylatgruppen und angrenzenden Phenylringen in der jeweiligen Elementarzelle vermessen und arithmetisch gemittelt.

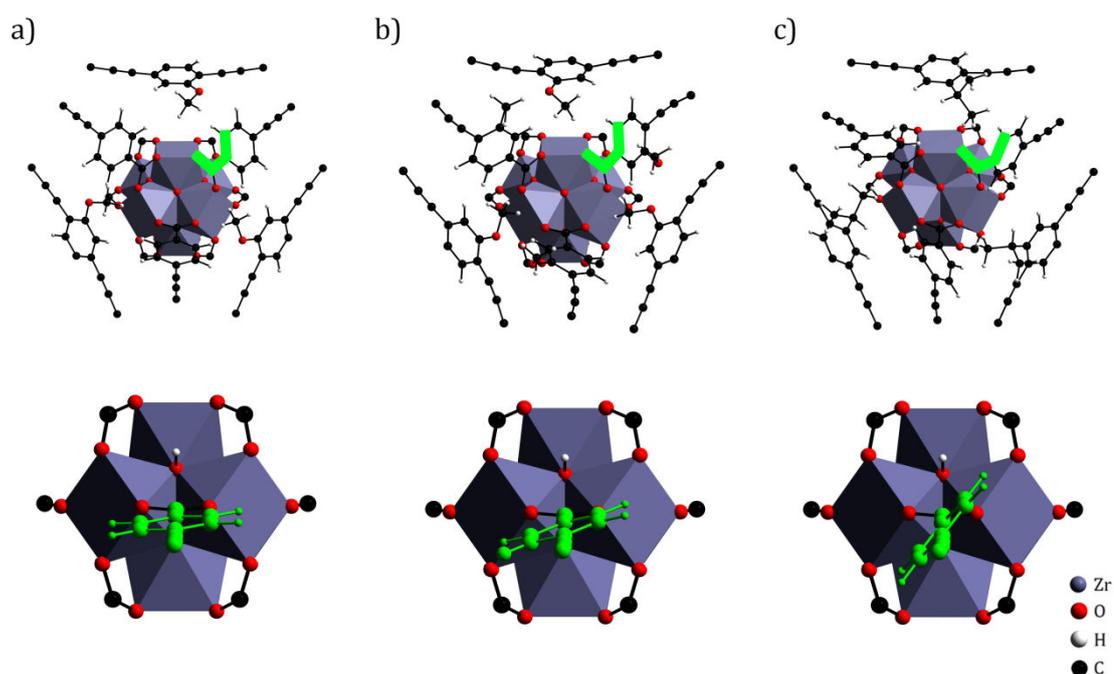


Abb. 164: Illustration der Verdrehung des in grün markierten Torsionswinkels Φ sowie Frontalansicht auf die IBUs mit grün eingefärbten Linkern von PIZOF-2 (a), PIZOF-20 (b) und PIZOF-9 (c).

Die Interpenetration führt dazu, dass sich in direkter Umgebung der äußeren Phenylringe der Linker jeweils zwei zentrale Phenylringe der Linker des anderen Netzes befinden. Die Methoxy-Substituenten von PIZOF-2 sind aufgrund des Alkoxy-Sauerstoffatoms verhältnismäßig flexibel und können eine Konformation einnehmen, in der repulsive Wechselwirkungen mit den benachbarten äußeren Phenylringen weitestgehend vermieden werden. Dieser Umstand führt zu der geringen Verdrehung des Phenylrings gegenüber der Carboxylatgruppe. PIZOF-20 nimmt eine Sonderstellung unter den bisher bekannten PIZOFs ein, da er nicht nur am zentralen Phenylring, sondern auch an den äußeren Phenylringen jeweils in *meta*-Position zur Carboxylatgruppe funktionalisiert ist. Die in diesem Fall an den Linker angebondenen Methoxygruppen führen zu einem größeren sterischen Anspruch des äußeren Phenylrings und damit zu einer ausgeprägteren Verzerrung im Vergleich zu PIZOF-2.

Der Linker von PIZOF-9 ist am zentralen Phenylring mit jeweils zwei Isopropyl-Funktionen ausgestattet. Dieser Substituent ist nicht nur sterisch besonders anspruchsvoll, sondern im Gegensatz zu den Alkoxy-funktionalisierten PIZOFs auch deutlich unflexibler. Dieser Umstand führt zu starken repulsiven Wechselwirkungen mit den benachbarten äußeren Phenylringen und somit zu der stärksten Abweichung von Gleichgewichtstorsionswinkel in der betrachteten Reihe.

Um das Ausmaß der energetischen Destabilisierung einschätzen zu können, wurden Konformationsanalysen hinsichtlich der Verdrehung der Carboxylatgruppe gegenüber einem benachbarten Phenylring durchgeführt. Um die hierfür durch die verschiedenen Kraftfelder erhaltenen Ergebnisse abzusichern, wurden ergänzend auch Einzelpunktrechnungen für die verschiedenen Konformationen auf HARTREE-FOCK- und DFT-Niveau ähnlich einem bereits publizierten Protokoll [100] durchgeführt. Die erhaltenen Kurvenverläufe zeigen, dass das energetische Minimum bei allen verwendeten Methoden einem Torsionswinkel von 0° entspricht, bei dem sich Phenylring und Carboxylatgruppe in einer Ebene befinden. Diese Energie wurde für die jeweilige Methode als Nullpunkt gewählt. Ein Maximum der Energie wird bei einem Torsionswinkel von 90° beobachtet (Abb. 165).

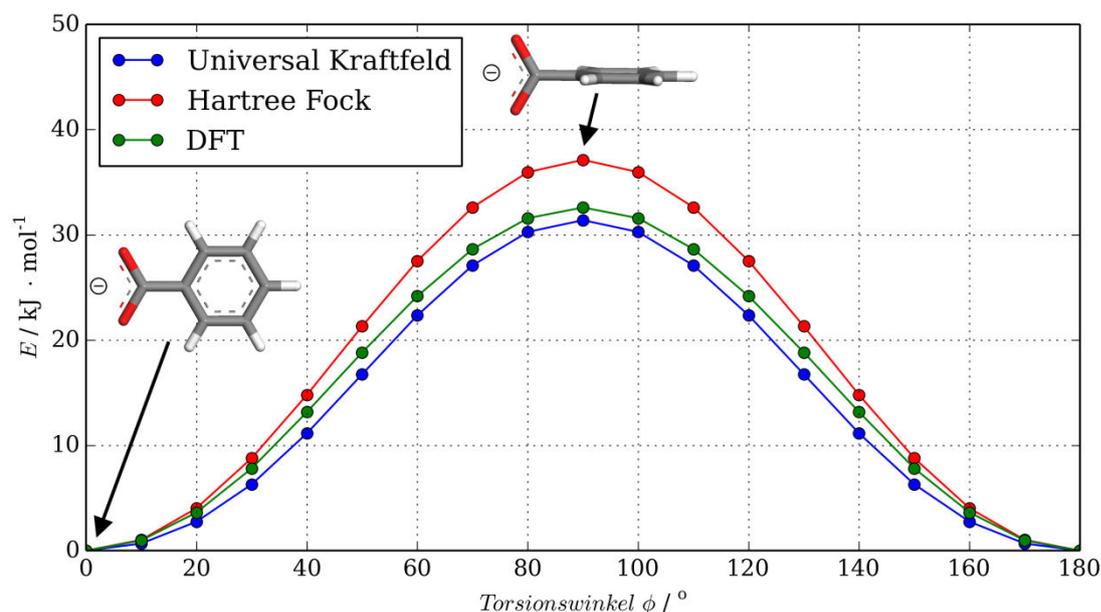


Abb. 165: Verlauf der im Rahmen einer Konformationsanalyse bzgl. des Torsionswinkels Φ erhaltenen Energien, die mittels des Universal-Kraftfelds (blau) sowie HARTREE FOCK- (rot) und DFT-Methoden (grün) berechnet wurden. Die Verdrehung der Carboxylatgruppe bezüglich des Phenylrings wird anhand eines Benzoatanions veranschaulicht.

Für die energetische Barriere bezüglich der Rotation um die Bindung zwischen Carboxylat- und Phenylgruppe wurden mit den verschiedenen Kraftfeldern und Methoden ähnliche Werte erhalten. Bei 90° wurde für die Berechnungen auf HARTREE FOCK-Niveau (Basissatz 6-31+G*) eine Energie von $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, für die

Berechnungen auf DFT-Niveau (Hybridfunktional B3LYP, Basissatz 6-31+G*) eine Energie von 32,5 kJ·mol⁻¹ und mittels des Universal-Kraftfelds eine Energie von 31,4 kJ·mol⁻¹ gefunden. Die Übereinstimmung der aus den Berechnungen mit dem Universal-Kraftfeld und über DFT-Methoden erhaltenen Ergebnisse sind bemerkenswert gut. Die aus Berechnungen nach der HARTREE-FOCK Methode erhaltenen Energien sind hierbei höher als die über DFT-Methoden berechneten Werte. Die Elektronenkorrelation wird bei HARTREE-FOCK Simulationen nur stark vereinfacht über ein gemitteltes Potential beschrieben. Die Energiedifferenz wird als Korrelationsenergie bezeichnet.

Die Berechnungen wurden ausdrücklich nicht durchgeführt, um eine exakte Rotationsbarriere bestimmen zu können. Hierfür sind weitergehende Studien mittels quantenchemischen Methoden nötig. Es sollte vielmehr gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen im Einklang mit aus populären quantenchemischen Rechenmethoden erhaltenen Daten stehen und somit eine Einordnung möglich ist.

Werden die durchschnittlich berechneten Torsionswinkel (C_{Phenyl}-C_{Phenyl}-C_{Carboxylat}-O_{Carboxylat}) über die aus den Konformationsanalysen erhaltenen Kurvenverläufe (aus der *Quenched Dynamics* Simulation) in Energien umgerechnet, werden die Destabilisierungsenergien (E_{Des}) pro Carboxylatgruppe erhalten (Tab. 14).

Tab. 14: Durch die Verdrehung der äußeren Phenylringe der Linker gegenüber der benachbarten Carboxylatgruppe hervorgerufene energetische Destabilisierungsenergien (E_{Des}) für PIZOF-2, PIZOF-20 und PIZOF-9 aus Kraftfeld- und quantenchemischen Berechnungen.

Verbindung	$E_{Des}(UFF) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{Des}(DFT) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{Des}(HF) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
PIZOF-2	0,41	0,62	0,64
PIZOF-20	2,14	2,96	3,16
PIZOF-9	16,5	18,3	20,7

Hier lässt sich sehr gut erkennen, dass die im Experiment beobachtete Reihenfolge der Stabilitäten gut reproduziert wird. Dies demonstriert die Eignung von Kraftfeldmethoden zur Beschreibung der Eigenschaften Metallorganischer Gerüste.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von Strukturen und Materialeigenschaften Zirconium-organischer Gerüstverbindungen mittels Kraftfeldmethoden. Neben der Strukturmodellierung stand die Beschreibung von Adsorptionseigenschaften im Fokus dieser Arbeit.

Für den Zr-fum MOF war es möglich, mit einer speziell für diese Verbindung entwickelten Simulationsstrategie, allein auf Basis des Röntgen-Pulverdiffraktogramms und des Wissens über die wahrscheinlichsten Strukturen der Bestandteile, einen Strukturvorschlag zu machen (Abschnitt 4.2.1). Die hierfür eingesetzte systematische Erzeugung und Energieminimierung von Strukturen führte zu einem Modell in Raumgruppe $Pn-3$ [17], dessen Richtigkeit später im Rahmen anderer Arbeiten durch Strukturlösungen aus Einkristalldaten bestätigt wurde [147]. Besonders vor dem Hintergrund des generellen Charakters des verwendeten Universal-Kraftfelds ist die gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bemerkenswert, wobei hier die Simulation dem Experiment voranging. Aufgrund der biologischen Unbedenklichkeit der eingesetzten Edukte ist der Zr-fum MOF ein Material, das für potentielle Anwendungen im Bereich der gezielten Medikamentenfreisetzung geeignet scheint.

Das auf dem beschriebenen Weg erhaltene Strukturmodell wurde als Ausgangspunkt für Monte Carlo-Simulationen im GIBBS-Ensemble verwendet, die den Mechanismus der Adsorption von Argon, Kohlenstoffdioxid und Methan durch den Zr-fum MOF erlaubten. Neben des Einflusses der mit 4,8 Å bzw. 5,4 Å und 7,5 Å vergleichsweise kleinen Poren auf den Adsorptionsmechanismus wurde vor allem deutlich, dass sich die mit einem Durchmesser von 3,5 Å sehr kleinen Porenfenster bedeutend auf die Adsorption von Gasen durch dieses Material auswirken (Abschnitt 4.2.2). Die kinetischen Durchmesser von Argon (3,4 Å), Methan (3,8 Å) und Kohlenstoffdioxid (3,3 Å) liegen im Bereich des beobachteten Durchmessers des Porenfensters. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationen legt nahe, dass vermutlich eine Diffusionshemmung vorliegt. Die im Experiment beobachteten Adsorptionsisothermen weichen teilweise erheblich von den simulierten Isothermen ab, da bei Monte Carlo-Simulationen zur Untersuchung von Adsorptionsphänomenen kinetische oder durch die Diffusion des Adsorbats hervorgerufene Effekte keine Rolle spielen. Das Adsorbat wird im Rahmen der Simulation zufällig an verschiedenen Positionen innerhalb des Adsorbens eingefügt. Gerade diese Eigenheit der Methoden verdeutlicht den Einfluss des kleinen Porenfensters in Bezug auf die Adsorption verschiedener Gase. Auf Basis dieser Beobachtungen wurde der Zr-fum MOF hinsichtlich der Adsorption von Methan und Kohlenstoffdioxid untersucht [33]. Leider zeigte sich, dass der durch den geringen Durchmesser des Porenfensters verursachte Molekularsieb-Effekt nicht durch die thermodynamische Selektivität hinsichtlich der Trennung

von Methan und Kohlenstoffdioxid unterstützt wird: Kohlenstoffdioxid wird aus thermodynamischer Sicht bevorzugt aufgenommen, gleichzeitig diffundiert es aufgrund des im Vergleich zu Methan geringeren kinetischen Durchmessers schneller durch das Gerüst (Abschnitt 4.2.3). Diese Effekte wirken in denkbaren Anwendungen, wie zum Beispiel der Druckwechsel-Adsorption, gegeneinander.

Ein weiteres Zirconium-organisches Gerüst, dessen Struktur im Anschluss an die Synthese nicht direkt gelöst werden konnte, da keine Einkristalle in ausreichender Qualität erhalten werden konnten, ist der Zr-PPPP MOF. Bei diesem System werden die Zirconium-basierten anorganischen Baueinheiten durch einen linearen Linker verknüpft, der aus vier miteinander verbundenen Phenylringen besteht. Die mittleren Phenylringe sind dabei mit jeweils einer Methylgruppe funktionalisiert. Aufgrund der Ähnlichkeit des aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramms mit jenem des PIZOF-2 wurde angenommen, dass beide Verbindungen isostrukturell sind. Diese Annahme war Ausgangspunkt für Kraftfeldsimulationen, in deren Verlauf die Kombination von Moleküldynamik-Simulationen und Geometrieoptimierungen zu einem Strukturvorschlag führten, der im Anschluss als Ausgangspunkt für weitere Simulationen verwendet werden konnte (Abschnitt 4.3.1). Ein Vergleich des experimentellen mit dem für das Modell simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms zeigt, dass die Beschreibung der Kristallstruktur mittels Simulationsmethoden weitgehend erfolgreich war. Das Material ist porös und enthält wie die PIZOFs ein kontinuierliches Porennetzwerk, das hier durch Poren mit einem Durchmesser von 12,7 Å aufgespannt wird. Für den Strukturvorschlag berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Der Mechanismus der Adsorption von Argon durch den Zr-PPPP MOF wurde mittels Monte Carlo-Simulationen untersucht (Abschnitt 4.3.2). Auf Basis der Rechenergebnisse konnte postuliert werden, dass zunächst die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze im Bereich der Ecken der Pore mit einem Durchmesser von 12,7 Å belegt werden. Diese sind aufgrund ihrer Nähe zu den IBUs, sowie zu den durch die Phenylringe der Linker gebildeten Porenwände energetisch besonders günstig. Anschließend bildet sich im Bereich der großen Pore eine Monolage aus Argonatomen. Schließlich kommt es zu einer sprunghaften Zunahme des adsorbierten Volumens, was anhand der Simulationsergebnisse einer Kapillarkondensation-ähnlichen Multilagenadsorption im restlichen freien Volumen der Pore zugeschrieben werden kann. Hierbei sind die potentiell günstigsten Adsorptionsplätze im Bereich der kleinen Poren mit einem Durchmesser von 6,4 Å nicht zugänglich. Dies ergibt sich aus der Umrechnung der experimentell beobachteten Argonaufnahme in eine Beladung pro Elementarzelle: In einer Elementarzelle des Zr-PPPP MOF befinden sich acht anorganische Baueinheiten, die tetraedrisch jeweils von vier Poren mit einem Durchmesser von 6,4 Å umgeben sind. Jede dieser Poren kann maximal vier Argonatom aufnehmen. Da dieser

Porentyp durch zwei IBUs aufgespannt wird, werden dabei jeder anorganischen Baueinheit jeweils zwei Argonatome pro Pore zugeordnet. Hieraus ergibt sich eine Aufnahme von 64 Argonatomen durch diesen Porentyp pro Elementarzelle. In den Ecken der großen Pore, die den energetisch nächstgünstigsten Adsorptionsplatz darstellen, kann jeweils ein Argonatom aufgenommen werden. Jede IBU ist tetraederisch von vier dieser Adsorptionsplätze umgeben. Hieraus ergibt sich eine maximale Kapazität von 32 Argonatomen pro Elementarzelle für diesen Adsorptionsplatz. Im Experiment werden bis zur Ausbildung der Monolage etwa 32 Argonatome pro Elementarzelle aufgenommen. Monte Carlo-Simulationen, bei denen alle Poren des Systems zugänglich sind, überschätzen die adsorbierte Menge Argon bis zur Ausbildung der Monolage erheblich.

Ein wesentlicher Bestandteil der durchgeführten Arbeiten beschäftigte sich mit der Modellierung verschiedener Eigenschaften der porösen interpenetrierten Zirconium-organischen Gerüste (*porous interpenetrated zirconium organic frameworks*, PIZOFs). Die untersuchten Verbindungen wurden im Wesentlichen anhand der am zentralen Phenylring gebundenen Substituenten in PEG- (Polyethylenglycol) und Alkoxy-funktionalisierte PIZOFs eingeteilt. Mittels Kraftfeldmethoden unter Verwendung des Universal-Kraftfelds wurde für jeden untersuchten PIZOF eine Struktur in Raumgruppe *Fd-3* erzeugt und geometrieoptimiert; hierbei wiesen alle Substituenten die gleiche Konformation auf. Daraus ergibt sich ein homogener Porenraum. Ebenso wurde eine Struktur in Raumgruppe *P1* generiert, bei der jede Seitenkette in der Elementarzelle eine individuelle Konformation einnehmen kann (Abschnitt 4.4.1). Diese aus *Quenched Dynamics* Simulationen erhaltenen Strukturen weisen einen heterogenen Porenraum auf, bei dem die Seitenketten entweder den Porenraum durchdringen oder entlang der Porenwände orientiert sind. Für die Untersuchung der Adsorption verschiedener Gase durch die PIZOFs wurden Monte Carlo-Simulationen im GIBBS-Ensemble verwendet. Eine wesentliche Vereinfachung, die bei dieser Methode zur Anwendung kommt, besteht darin, dass das Gerüst, also das Adsorbens, im Simulationsverlauf starr bleibt. Es zeigte sich jedoch im Verlauf der durchgeführten Arbeiten, dass die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment stark von der Länge der an den zentralen Phenylring gebundenen Seitenkette abhängig ist. Während die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation bei PIZOF-2, dessen Linker mit Methoxy-Substituenten ausgestattet ist, als sehr gut bezeichnet werden kann, nimmt sie über PIZOF-5 (Pentoxy-Seitenketten) zu PIZOF-11 (Undecoxy-Seitenketten) ab. Das gleiche Bild findet sich für die PIZOFs, deren Seitenketten PEG-funktionalisiert sind: PIZOF-22 (2-methoxyethoxy), PIZOF-7 (2-(2-methoxyethoxy)ethoxy) und PIZOF-10 (2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy). Im Rahmen der Arbeit wurde die Adsorption von Argon durch PIZOF-2, PIZOF-5, PIZOF-7, PIZOF-10, PIZOF-11 und PIZOF-22 untersucht (Abschnitt 4.4.3). Die Adsorption von Stickstoff (Abschnitt 4.4.4) und

Kohlenstoffdioxid (Abschnitt 4.4.5) wurde für PIZOF-2, PIZOF-5 und PIZOF-11 untersucht.

Da Stickstoff und Kohlenstoffdioxid ein Quadrupolmoment haben, wurden mittels DFT-Methoden die Ladungen der Gerüstatome bestimmt, um die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen korrekt abbilden zu können (Abschnitt 4.4.4.1). PIZOFs haben ein kontinuierliches Porennetzwerk, das durch Poren gebildet wird, deren Durchmesser für PIZOF-2 mit 19 Å bestimmt wurde. Mit zunehmender Länge der Seitenketten nimmt das freie Porenvolumen dabei ab. Durch die Interpenetration entstehen zwischen den IBUs der zwei Netze Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å, welche die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze darstellen. Durch die im Verlauf der Monte Carlo-Simulationen gespeicherten Zwischenstände konnten für alle untersuchten PIZOFs Adsorptionsmechanismen postuliert werden. Die größte Übereinstimmung zwischen experimentell erhaltener und simulierter Argon-Adsorptionsisotherme wurde für PIZOF-2 gefunden. Bei dieser Verbindung werden in der Simulation bis zu einem Druck von 0,1 kPa die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å sowie die Ecken der großen Pore mit einem Durchmesser von 19 Å belegt. Wie auch schon beim Zr-PPPP MOF zeigte ein Vergleich der Simulationsergebnisse in diesem Druckbereich mit der experimentell erhaltenen Isotherme, dass das aufgenommene Gasvolumen durch die Simulation überschätzt wird. Im Fall der PIZOFs können die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å gemäß der Simulationen jeweils zwei Argonatome aufnehmen. Die Adsorptionsplätze in den Ecken der großen Poren, die energetisch ebenfalls sehr günstig sind, können jeweils ein Argonatom aufnehmen. Bei acht anorganischen Baueinheiten pro Elementarzelle ergibt sich daraus für diese beiden Adsorptionsplätze insgesamt eine Kapazität von insgesamt 64 Argonatomen pro Elementarzelle. Eine Umrechnung der in diesem Bereich im Experiment beobachteten Gasaufnahme in eine Beladung pro Elementarzelle ergibt einen Mittelwert von 32 Argonatomen pro Elementarzelle. Daraus folgt, dass auch bei den PIZOFs einer der beiden beschriebenen Adsorptionsplätze nicht zugänglich ist. Wie bei dem Zr-PPPP MOF kann aufgrund der schlechten Zugänglichkeit der kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å davon ausgegangen werden, dass dieser Porentyp für das Adsorbat nicht erreichbar ist.

Bei PIZOF-2 werden als erstes die energetisch günstigen Adsorptionsplätze im Bereich der anorganischen Baueinheiten belegt. Anschließend bildet sich eine Monolage in der großen Pore aus, für die beim PIZOF-2 ein Durchmesser von 19 Å bestimmt wurde. Ist die Monolage vollständig ausgebildet, kommt es zu einer sprunghaften Zunahme des adsorbierten Gasvolumens. Dieser Teil des Mechanismus ähnelt der Kapillarkondensation in mesoporösen Systemen. Je kürzer die an den zentralen Phenylringen der Linker gebundenen Seitenketten sind, desto ausgeprägter spiegelt sich der beschriebene Mechanismus in den Isothermen wieder. Bei PIZOF-2 und PIZOF-22 sind die Adsorptionsplätze in

den Ecken der großen Poren zugänglich. Bei PIZOF-5, PIZOF-7, PIZOF-10 und PIZOF-11 blockieren die langen Seitenketten auch den Zugang zu diesen Adsorptionsplätzen. Ob die Adsorptionsplätze in den Ecken der großen Poren zugänglich sind, lässt sich bereits aus der differentiellen Auftragung der Isothermen erkennen, welche das Adsorptionspotential widerspiegeln: Große Steigungen der Isothermen bei kleinsten Drücken zu Beginn der Isothermen deuten auf eine Erreichbarkeit dieser Adsorptionplätze hin. Fehlt dieser Anstieg, ist mit großer Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass die Porenecken nicht erreichbar sind. Diese verhältnismäßig einfache Auswertemethode erlaubt somit bereits ohne ergänzende Simulationen Aussagen über den Adsorptionsmechanismus. Diese Methode wurde für Metallorganische Gerüste im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal in dieser Form angewendet.

Da die Seitenketten im Simulationsverlauf unbeweglich sind, entsteht gerade bei Simulationen mit den Strukturmodellen in Raumgruppe *P1* häufig eine größere Anzahl an Adsorptionsplätzen, die unterschiedliche Adsorptionswärmen aufweisen. Die Modelle in Raumgruppe *Fd-3* weisen sehr homogene Porenräume auf, in denen eine begrenzte Anzahl an energetisch gleichwertigen Adsorptionsplätzen entsteht, die aber in der Summe eine vergleichsweise hohe Kapazität aufweisen. Aufgrund dieser Unterschiede enthalten die simulierten Adsorptionsisothermen für Modelle in Raumgruppe *Fd-3* häufig ausgeprägte Stufen, die der Belegung der verschiedenen Adsorptionsplätze entsprechen. Die für die Modelle in Raumgruppe *P1* simulierten Adsorptionsisothermen sind durch die breite Verteilung der Adsorptionswärmen häufig glatter und Stufen weniger stark ausgeprägt. Beide Modelle können die vermutete Eigenschaft der Seitenketten als immobilisierte Flüssigkeit nicht korrekt abbilden. Dies bezöge sich aber intuitiv auch nur auf Raum- oder erhöhte Temperaturen. Bei den tiefen Temperaturen der Sorptionsmessungen ist eher von einem glasartigen Zustand auszugehen. Immerhin aber deutet ein Vergleich der Simulationsergebnisse an, dass die große energetische Heterogenität der Adsorptionsplätze der Modelle in Raumgruppe *P1* das im Experiment beobachtete Adsorptionsverhalten bei PIZOFs mit längeren Seitenketten besser abbildet.

Die für Argon und Stickstoff postulierten Adsorptionsmechanismen ähneln sich hinsichtlich der Reihenfolge der im Isothermenverlauf belegten Adsorptionsplätze. Alle Stickstoff-Adsorptionsisothermen sind im Vergleich zu den Argon-Adsorptionsisothermen systematisch zu kleineren Drücken verschoben. Aufgrund der durch das Quadrupolmoment des Stickstoffs hervorgerufenen Wechselwirkungen, ist die Beschreibung der verschiedenen Systeme deutlich komplizierter. Dass dennoch, wie beim Adsorptiv Argon, gute Übereinstimmungen zwischen experimenteller und simulierter Adsorptionsisotherme erreicht werden, spricht für die gute Parametrisierung des Modells und bestätigt somit die postulierten Adsorptionsmechanismen.

Wie beschrieben, entscheidet die Flexibilität der Seitenketten der Linker mit über das Ausmaß der Abweichungen zwischen Simulation und Experiment. Im Rahmen von Moleküldynamik-Simulationen konnte gezeigt werden, dass die PEG-tragenden Linker aufgrund der in den Seitenketten befindlichen Sauerstoffatome im Vergleich zu den Alkoxy-PIZOFs über zusätzliche Konformations-Freiheitsgrade verfügen (Abschnitt 4.4.2). Dies führt bei 100 kPa zu einer höheren Aufnahme an Adsorbat der PEG-PIZOFs im Vergleich zu den Alkoxy-PIZOFs.

Die Simulation der Adsorption von Kohlenstoffdioxid an PIZOF-2, PIZOF-5 und PIZOF-11 zeigte, dass die kleinen Poren mit einem Durchmesser von 5,4 Å bei einer Temperatur von 273 K vermutlich zugänglich sind: Die Abweichung zwischen experimentellen und simulierten Adsorptionsisotherme sind gering, so dass anscheinend alle Poren des Systems erreichbar sind. Der geringe kinetische Durchmesser von Kohlenstoffdioxid (3,3 Å) sowie die bei 273 K ausgeprägten Gitterschwingungen führen dazu, dass das Adsorbat auch die kleinen Poren erreichen kann.

Abschließend wurde versucht, die verschiedenen Stabilitäten von PIZOF-2, PIZOF-20 und PIZOF-9 über strukturelle Merkmale zu erklären (Abschnitt 4.4.7). Wie durch Arbeiten von MONDLOCH et al. demonstriert, sind Zirconium-organischen Verbindungen in der Regel nicht ausgeprägt hydrolyseempfindlich, vielmehr kommt es durch die große Oberflächenspannung von Wasser beim Trocknen unter reduziertem Druck zu Kapillarkräften, welche die Gerüste teilweise oder vollständig zerstören. Wird vor dem Trocknungsprozess ein Lösungsmittelaustausch zu einem Lösungsmittel mit geringerer Oberflächenspannung durchgeführt, bleiben viele vorher als instabil geltende Verbindungen intakt. Bei Experimenten hinsichtlich der Stabilität gegenüber der Hydrolyse erwies sich PIZOF-2 aber auch ohne Lösungsmittelaustausch als sehr stabil, während PIZOF-20 durch die Behandlung an Kristallinität einbüßt und das Gerüst von PIZOF-9 stark beschädigt wird. Bei den Struktursimulationen wurde beobachtet, dass die verschiedenen Substituenten und Substitutionsmuster der Linker zu sterischen Wechselwirkungen führen. Diese repulsiven Wechselwirkungen wirken sich hauptsächlich in Form einer Verdrehung des äußeren Phenylrings der Linker gegenüber der Carboxylatgruppe der IBU aus. Für PIZOF-2 wurde in diesem Zusammenhang ein Torsionswinkel ($C_{\text{Phenyl}}-C_{\text{Phenyl}}-C_{\text{Carboxylat}}-O_{\text{Carboxylat}}$) von 5,1°, für PIZOF-20 von 17,3° und für PIZOF-9 von 49,1° bestimmt. Je stärker die Abweichung von 0°, umso energetisch ungünstiger ist die beobachtete Konformation in Bezug auf die Verdrillung der Ebenen der Carboxylatgruppe und des benachbarten Phenylrings. Die Ergebnisse der durchgeführten Berechnung legen nahe, dass die unterschiedlichen Stabilitäten gegenüber der Trocknung über die Destabilisierung durch repulsive Wechselwirkungen im Bereich der Carboxylatgruppen der Linker verursacht werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in dieser Arbeit erfolgreich die Anwendbarkeit von Kraftfeldmethoden zur Modellierung Zirconium-organischer Gerüste demonstriert werden konnte. Trotz der vielen der Methode zu Grunde liegenden Vereinfachungen konnten Strukturmodelle mit hoher Genauigkeit modelliert, komplexe Adsorptionsmechanismen aufgeklärt und Hypothesen zur Stabilität verschiedener PIZOFs aufgestellt werden. Die Modellierung des Verhaltens der an die zentralen Phenylringe der PIZOF-Linker gebundenen Seitenketten als immobilisierte Flüssigkeit bleibt dabei eine Herausforderung. Die Entwicklung und Implementierung neu parametrisierter Kraftfelder [13] [11] sowie der Einsatz alternativer Simulationsmethoden, wie mit Moleküldynamik-Berechnungen kombinierte Monte Carlo-Simulationen [162], bieten hier interessante Perspektiven. Durch die Kombination verschiedener Softwarepakete und die Entwicklung eigener Software gelang die Implementierung eines Protokolls zur Untersuchung von Adsorptionseigenschaften Zirconium-organischer Gerüste, das die Grundlage für weitere Studien sein kann.

6 Literatur

- [1] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [2] Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O'Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Science* **2012**, *336*, 1018–1023.
- [3] Wang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315–1329.
- [4] Sculley, J.; Yuan, D.; Zhou, H.-C. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2721.
- [5] Farha, O. K.; Yazaydin, A. Ö.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944–948.
- [6] Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 32–51.
- [7] Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Science* **2010**, *329*, 424–428.
- [8] Li, B.; Wen, H.-M.; Zhou, W.; Chen, B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3468–3479.
- [9] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.
- [10] Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G. *Chem. Commun. (Camb).* **2011**, *47*, 9603–9605.
- [11] Bureekaew, S.; Amirjalayer, S.; Tafipolsky, M.; Spickermann, C.; Roy, T. K.; Schmid, R. *Phys. status solidi* **2013**, *250*, 1128–1141.
- [12] Tafipolsky, M.; Amirjalayer, S.; Schmid, R. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1169–1176.
- [13] Addicoat, M. A.; Vankova, N.; Akter, I. F.; Heine, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 880–891.
- [14] Wilmer, C. E.; Leaf, M.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 83–89.
- [15] Bosch, M.; Zhang, M.; Zhou, H.-C. *Adv. Chem.* **2014**, *2014*, 1–8.
- [16] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- [17] Wißmann, G.; Schaate, A.; Lilienthal, S.; Bremer, I.; Schneider, A. M.; Behrens, P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64–70.
-

- [18] Zahn, G.; Zerner, P.; Lippke, J.; Kempf, F. L.; Lilienthal, S.; Schröder, C. A.; Schneider, A. M.; Behrens, P. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9198–9207.
- [19] Schaate, A.; Roy, P.; Preusse, T.; Lohmeier, S. J.; Godt, A.; Behrens, P. *Chemistry* **2011**, *17*, 9320–9325.
- [20] Ahnfeldt, T.; Guillou, N.; Gunzelmann, D.; Margiolaki, I.; Loiseau, T.; Férey, G.; Senker, J.; Stock, N. *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 5265–5268.
- [21] Chui, S. S. *Science (80-.)*. **1999**, *283*, 1148–1150.
- [22] Serre, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 6285–6289.
- [23] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [24] DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Jasuja, H.; Glover, T. G.; Huang, Y.; Walton, K. S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5642.
- [25] Schaate, A.; Dühnen, S.; Platz, G.; Lilienthal, S.; Schneider, A. M.; Behrens, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 790–796.
- [26] Hinterholzinger, F. M.; Wuttke, S.; Roy, P.; Preusse, T.; Schaate, A.; Behrens, P.; Godt, A.; Bein, T. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3899–3901.
- [27] Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6443–6445.
- [28] Bon, V.; Senkovskyy, V.; Senkovska, I.; Kaskel, S. *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, *48*, 8407–8409.
- [29] Reinsch, H.; Stassen, I.; Bueken, B.; Lieb, A.; Ameloot, R.; De Vos, D. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 331–337.
- [30] Guillerm, V.; Ragon, F.; Dan-Hardi, M.; Devic, T.; Vishnuvarthan, M.; Campo, B.; Vimont, A.; Clet, G.; Yang, Q.; Maurin, G.; Férey, G.; Vittadini, A.; Gross, S.; Serre, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 9267–9271.
- [31] Tsuruoka, T.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4739–4743.
- [32] Diring, S.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531–4538.
- [33] Zahn, G.; Schulze, H. A.; Lippke, J.; König, S.; Sazama, U.; Fröba, M.; Behrens, P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 186–194.
-

- [34] Gold, R.; Kappos, L.; Arnold, D. L.; Bar-Or, A.; Giovannoni, G.; Selmaj, K.; Tornatore, C.; Sweetser, M. T.; Yang, M.; Sheikh, S. I.; Dawson, K. T. *N. Engl. J. Med.* **2012**, *367*, 1098–1107.
- [35] Amirjalayer, S.; Tafipolsky, M.; Schmid, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 463–466.
- [36] Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [37] James B. Foresman. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, USA, 1996; pp. 253–282.
- [38] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [39] Giese, T. J.; York, D. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244107.
- [40] Amin, E. A.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 75–85.
- [41] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *120*, 215–241.
- [42] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [43] Scientific Computing & Modelling (SCM) NV. The success of density functional theory <http://www.scm.com/Products/whydft.html> (accessed Jul 26, 2015).
- [44] Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127–8134.
- [45] Morse, P. M. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 57–64.
- [46] London, F. *Zeitschrift für Phys.* **1930**, *63*, 245–279.
- [47] Jones, J. E. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1924**, *106*, 441–462.
- [48] Jones, J. E. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1924**, *106*, 463–477.
- [49] Mie, G. *Ann. Phys.* **1903**, *316*, 657–697.
- [50] Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- [51] Lorentz, H. A. *Ann. Phys.* **1881**, *248*, 127–136.
- [52] Bertheloth, D. *Comptes Rendus Hebd. des Seances l Acad. des Sci.* **1898**, *126*, 1703–1855.
- [53] Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, *369*, 253–287.
-

- [54] Shi, S.; Yan, L.; Yang, Y.; Fisher-Shaulsky, J.; Thacher, T. J. *Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1059–1076.
- [55] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909.
- [56] Fletcher, R. *Comput. J.* **1964**, *7*, 149–154.
- [57] Broyden, C. G. *IMA J. Appl. Math.* **1970**, *6*, 76–90.
- [58] Panagiotopoulos, A. Z. *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 813–826.
- [59] Panagiotopoulos, A. Z.; Quirke, N.; Stapleton, M.; Tildesley, D. J. *Mol. Phys.* **1988**, *63*, 527–545.
- [60] Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98–103.
- [61] Swope, W. C. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 637.
- [62] Hockney, R. W. *J. ACM* **1965**, *12*, 95–113.
- [63] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation Of Liquids*; Oxford University Press (OUP): New York, USA, 1991; p. 80.
- [64] Woodcock, L. V. *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *10*, 257–261.
- [65] Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2384.
- [66] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.
- [67] Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
- [68] Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695–1697.
- [69] Brünger, A.; Brooks, C. L.; Karplus, M. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 495–500.
- [70] Metropolis, N.; Ulam, S. *J. Am. Stat. Assoc.* **1949**, *44*, 335–341.
- [71] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- [72] Ma, S.; Simmons, J. M.; Sun, D.; Yuan, D.; Zhou, H.-C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5263–5268.
- [73] Vishnyakov, A.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V; Bülow, M.; Wang, Q. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 713–718.
- [74] Karra, J. R.; Walton, K. S. *Langmuir* **2008**, *24*, 8620–8626.
-

- [75] Chowdhury, P.; Mekala, S.; Dreisbach, F.; Gumma, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 246–252.
- [76] Jorge, M.; Fischer, M.; Gomes, J. R. B.; Siquet, C.; Santos, J. C.; Rodrigues, A. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 15475–15487.
- [77] Yuan, D.; Getman, R. B.; Wei, Z.; Snurr, R. Q.; Zhou, H.-C. *Chem. Commun. (Camb).* **2012**, *48*, 3297–3299.
- [78] Granato, M. A.; Martins, V. D.; Ferreira, A. F. P.; Rodrigues, A. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *190*, 165–170.
- [79] Alvarez, E.; Guillou, N.; Martineau, C.; Bueken, B.; Van de Voorde, B.; Le Guillouzer, C.; Fabry, P.; Nouar, F.; Taulelle, F.; de Vos, D.; Chang, J.-S.; Cho, K. H.; Ramsahye, N.; Devic, T.; Daturi, M.; Maurin, G.; Serre, C. *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 3735–3739.
- [80] Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12808–12814.
- [81] Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551–8566.
- [82] Materials Studio 5.5, 6.0, 7.0, BIOVIA/Dassault Systèmes, San Diego, CA, USA, 2015.
- [83] Perl 5.8, perl.org, 2002.
- [84] Gale, J. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 629–637.
- [85] Martin, M. G. *Mol. Simul.* **2013**, *39*, 1212–1222.
- [86] Python 2.7, python.org, 2013.
- [87] Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
- [88] Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [89] Favre-Nicolin, V.; Černý, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 734–743.
- [90] Rietveld, H. M. *Zeitschrift für Krist.* **2010**, *225*, 545–547.
- [91] Schaate, A. Persönliche Kommunikation, 2011.
- [92] Tanaka, H. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 2626.
- [93] Bhattacharya, S.; Gubbins, K. E. *Langmuir* **2006**, *22*, 7726–7731.
- [94] Nelder, J. A.; Mead, R. *Comput. J.* **1965**, *7*, 308–313.
-

- [95] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [96] Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786–4796.
- [97] Shrake, A.; Rupley, J. A. *J. Mol. Biol.* **1973**, *79*, 351–371.
- [98] Evans, J. S.; Mathiowetz, A. M.; Chan, S. I.; Goddard, W. A. *Protein Sci.* **1995**, *4*, 1203–1216.
- [99] Shortle, D. *Protein Sci.* **2003**, *12*, 1298–1302.
- [100] Chen, P. .; Chen, S. . *Comput. Chem.* **2002**, *26*, 171–178.
- [101] Hübner, O.; Glöss, A.; Fichtner, M.; Klopfer, W. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3019–3023.
- [102] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [103] Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129–145.
- [104] Besler, B. H.; Merz, K. M.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431–439.
- [105] Bell, I. H.; Wronski, J.; Quoilin, S.; Lemort, V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 2498–2508.
- [106] SQLite 3.8.9, sqlite.org, 2015.
- [107] García-Pérez, E.; Gascón, J.; Morales-Flórez, V.; Castillo, J. M.; Kapteijn, F.; Calero, S. *Langmuir* **2009**, *25*, 1725–1731.
- [108] Greathouse, J. A.; Kinnibrugh, T. L.; Allendorf, M. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3425–3431.
- [109] Wang, T. C.; Bury, W.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Vermeulen, N. A.; Mondloch, J. E.; Deria, P.; Zhang, K.; Moghadam, P. Z.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Stoddart, J. F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3585–3591.
- [110] Snurr, R. Q.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13742–13752.
- [111] Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32.
- [112] Moellmer, J.; Celer, E. B.; Luebke, R.; Cairns, A. J.; Staudt, R.; Eddaoudi, M.; Thommes, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 345–353.
- [113] Bae, Y.-S.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q. *Langmuir* **2010**, *26*, 5475–5483.
-

- [114] Polanyi, M. *Zeitschrift für Phys.* **1920**, *2*, 111.
- [115] Chen, S. G.; Yang, R. T. *Langmuir* **1994**, *10*, 4244–4249.
- [116] Maes, N.; Zhu, H.-Y.; Vansant, E. F. *J. Porous Mater.* **1995**, *2*, 97–105.
- [117] Zahn, G. Persönliche Kommunikation, 2014.
- [118] Lippke, J. Persönliche Kommunikation, 2015.
- [119] Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. *Chemistry* **2011**, *17*, 6643–6651.
- [120] Rappe, A. K.; Colwell, K. S.; Casewit, C. J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3438–3450.
- [121] Rose, J.; Chauveteau, G.; Tabary, R.; Renard, M.; Omari, A.; Toulhoat, H. *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 686–688.
- [122] Dobrzynski, P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1886–1900.
- [123] Leenstra, W. R.; Amicangelo, J. C. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5317–5323.
- [124] Rahman, A. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, A405–A411.
- [125] Barker, J. A.; Fisher, R. A.; Watts, R. O. *Mol. Phys.* **1971**, *21*, 657–673.
- [126] White, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9352.
- [127] Garberoglio, G. *Langmuir* **2007**, *23*, 12154–12158.
- [128] Krungleviciute, V.; Lask, K.; Heroux, L.; Migone, A. D.; Lee, J.-Y.; Li, J.; Skoulidas, A. *Langmuir* **2007**, *23*, 3106–3109.
- [129] Ancilotto, F.; Da Re, M.; Grubišić, S.; Hernando, A.; Silvestrelli, P. L.; Toigo, F. *Mol. Phys.* **2011**, *109*, 2787–2796.
- [130] Maddox, M. W.; Gubbins, K. E. *Int. J. Thermophys.* **1994**, *15*, 1115–1123.
- [131] Terzyk, A.; Furmaniak, S.; Gauden, P.; Kowalczyk, P. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2009**, *27*, 281–296.
- [132] Rowley, L. ; Nicholson, D.; Parsonage, N. . *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 401–414.
- [133] Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. *AIChE J.* **2001**, *47*, 1676–1682.
- [134] Gubbins, K. E.; Gray, C. G. *Theory of Molecular Fluids*; Oxford University Press (OUP), 1984.
-

- [135] Siepmann, J. I.; Martin, M. G.; Potoff, J. J.; Wick, C. D.; Chen, B.; Stubbs, J. M.; Rai, N.; Kamath, G.; Lubna, N. The Transferable Potentials for Phase Equilibria Family of Force Fields
<http://www.chem.umn.edu/groups/siepmann/trappe/> (accessed Jul 28, 2015).
- [136] Merker, T.; Engin, C.; Vrabec, J.; Hasse, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 234512.
- [137] Harris, J. G.; Yung, K. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12021–12024.
- [138] Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; Park, T.-H.; Koh, K.; Liu, J.; Levan, M. D.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Lanuza, M.; Galloway, D. B.; Low, J. J.; Willis, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18198–18199.
- [139] Yang, Q.; Zhong, C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17776–17783.
- [140] Yang, Q.; Xue, C.; Zhong, C.; Chen, J.-F. *AIChE J.* **2007**, *53*, 2832–2840.
- [141] Bae, Y.-S.; Mulfort, K. L.; Frost, H.; Ryan, P.; Punnathanam, S.; Broadbelt, L. J.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *Langmuir* **2008**, *24*, 8592–8598.
- [142] Yang, Q.; Zhong, C.; Chen, J.-F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1562–1569.
- [143] Peng, X.; Zhao, J.; Cao, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *310*, 391–401.
- [144] Liu, Y.; Wilcox, J. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 1940–1947.
- [145] Martin, M. G.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2569–2577.
- [146] Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6638–6646.
- [147] Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.
- [148] Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49–56.
- [149] Yang, Q.; Guillerm, V.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Zhong, C.; Devic, T.; Serre, C.; Maurin, G. *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, *48*, 9831–9833.
- [150] Thommes, M. *Chemie Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.
- [151] Quantachrome instruments. *Powder Tech Note 43*. 2009,.
- [152] Huang, B. L.; McGaughey, A. J. H.; Kaviany, M. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2007**, *50*, 393–404.
-

-
- [153] Civalleri, B.; Napoli, F.; No?l, Y.; Roetti, C.; Dovesi, R. *CrystEngComm* **2006**, *8*, 364.
- [154] Zhou, W.; Wu, H.; Yildirim, T.; Simpson, J. R.; Walker, A. R. H. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 054114.
- [155] Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525–10532.
- [156] Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 549–556.
- [157] Dunne, J. A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L. *Langmuir* **1996**, *12*, 5896–5904.
- [158] Pillai, R. S.; Peter, S. A.; Jasra, R. V. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 268–276.
- [159] Li, B.; Wang, H.; Chen, B. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1474–1498.
- [160] Linares-Solano, A.; Salinas-Mar?tnez de Lecea, C.; Alca?niz-Monge, J.; Cazorla-Amor?s, D. *TANSO* **1998**, *1998*, 316–325.
- [161] Mondloch, J. E.; Katz, M. J.; Planas, N.; Semrouni, D.; Gagliardi, L.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, *50*, 8944–8946.
- [162] Neyts, E. C.; Bogaerts, A. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *132*, 1320.
-

7 Anhang

Dieses Kapitel enthält weitergehende Informationen zu den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen und Simulationsstrategien. Ein gekennzeichnete Teil der Daten befindet sich in digitaler Form auf dem dieser Arbeit beigelegten Datenträger. Diese Daten können auch über das Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover bezogen werden (Ansprechpartner: Prof. Dr. Peter Behrens und Dr. Andreas Schneider).

A1 Simulation von Adsorptionsisothermen: Kraftfeldparameter

Tabelle A1 und A2 enthalten die Parameter für LENNARD JONES-Potentiale (12-6-Form), die für die Atome der verschiedenen untersuchten Zirconiumorganischen Gerüstverbindungen verwendet wurden. In den Monte Carlo-Simulationen wurden die Parameter für Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome aus dem Dreiding-Kraftfeld entnommen und die Parameter zur Beschreibung der Zirconiumatome aus dem Universal-Kraftfeld.

Tab A1: Parameter für LENNARD JONES-Potentiale aus dem Dreiding-Kraftfeld [55].

Atomtyp	$\sigma / \text{\AA}$	ϵ / K
C	3,473	47,859
O	3,003	48,161
H	2,846	7,649

Tab A2: Parameter für LENNARD JONES-Potentiale aus dem Universal-Kraftfeld [50].

Atomtyp	$\sigma / \text{\AA}$	ϵ / K
Zr	2,783	34,724
C	3,431	52,841
O	3,118	30,195
H	2,571	22,143

A2 Zr-fum MOF: Indizierung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms

Aus der Indizierung (Tab. A3) des Röntgen-Pulverdiffraktogramms für den Zr-fum MOF wurde eine kubische Elementarzelle erhalten: $a = b = c = 17,909 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 5744 \text{ \AA}^3$.

Tab. A3: Indizierung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms des Zr-fum MOF [17].

N	2θ (obs)	H	K	L	2θ(calc)	obs-calc	Int.	d (obs)	d (calc)
1	8,5288	1	1	1	8,5448	-0,0161	100	10,3591	10,3396
2	9,8503	2	0	0	9,8698	-0,0195	38,0	8,97220	8,95449
3	13,9644	2	2	0	13,9754	-0,0110	2,9	6,33675	6,33178
4	19,8121	4	0	0	19,8138	-0,0017	4,5	4,47763	4,47725
5	21,6132	3	3	1	21,6120	0,0012	9,1	4,10838	4,10860
6	22,1783	4	2	0	22,1805	-0,0022	3,3	4,00496	4,00457
7	22,7303	4	2	1	22,7355	-0,0052	2,5	3,90893	3,90806
8	24,3302	4	2	2	24,3284	0,0018	6,3	3,65539	3,65566
9	25,3402	4	3	1	25,3380	0,0022	2,3	3,51194	3,51224
10	25,8287	3	3	3	25,8289	-0,0002	9,8	3,44661	3,44659
11	28,1654	4	4	0	28,1642	0,0012	2,2	3,16576	3,16589
12	29,4929	5	3	1	29,4834	0,0095	4,0	3,02621	3,02717
13	29,9122	6	0	0	29,9113	0,0009	16,6	2,98474	2,98483
14	30,7427	6	1	1	30,7509	-0,0082	1,4	2,90598	2,90522
15	31,9732	6	2	1	31,9729	0,0003	1,9	2,79689	2,79691
16	32,7638	5	3	3	32,7649	-0,0011	5,4	2,73118	2,73109
17	34,6741	4	4	4	34,6744	-0,0003	5,6	2,58496	2,58494
18	35,7728	5	5	1	35,7771	-0,0043	3,9	2,50805	2,50776
19	38,5853	5	5	3	38,5837	0,0016	5,3	2,33146	2,33155
20	40,2560	8	0	0	40,2531	0,0029	1,6	2,23847	2,23862

A3 Zr-PPPP MOF: Indizierung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms

Aus der Indizierung (Tab. A4) des Röntgen-Pulverdiffraktogramms für den Zr-PPPP MOF wurde eine kubische Elementarzelle erhalten: $a = b = c = 38,9082 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 58901 \text{ \AA}^3$.

Tab. A4: Indizierung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms des Zr-PPPP MOF.

N	2θ (obs)	H	K	L	2θ (calc)	obs-calc	Int.	d (obs)	d (calc)
1	3,9193	1	1	1	3,9327	-0,0134	100	22,5264	22,4494
2	6,4200	2	2	0	6,4242	-0,0042	10,4	13,7564	13,7474
3	7,5308	3	1	1	7,5345	-0,0037	5,9	11,7295	11,7238
4	7,8660	2	2	2	7,8791	-0,0040	0,4	11,2305	11,2247
5	9,0884	4	0	0	9,0900	-0,0015	10,2	9,72251	9,72088
6	9,9054	3	3	1	9,9075	-0,0021	3,1	8,92235	8,92049
7	11,1389	4	2	2	11,1387	0,00016	3,1	7,93695	7,93706
8	11,8157	3	3	3	11,8168	-0,0010	8,2	7,48381	7,48314
9	12,8656	4	4	0	12,8687	-0,0031	0,6	6,87537	6,87370
10	13,4589	5	3	1	13,4611	-0,0021	0,9	6,57358	6,57251
11	14,9323	5	3	3	14,9283	0,00402	0,4	5,92807	5,92968
12	15,7784	4	4	4	15,7776	0,00083	3,0	5,61206	5,61235
13	16,2665	5	5	1	16,2664	0,00011	0,9	5,44473	5,44478
14	17,0510	6	4	2	17,0508	0,00022	1,4	5,19596	5,19603
15	17,5026	5	5	3	17,5050	-0,0024	0,6	5,06291	5,06222
16	18,2387	8	0	0	18,2378	0,00094	1,1	4,86018	4,86044
17	19,3549	8	2	2	19,3544	0,00051	0,7	4,58236	4,58247
18	19,7587	5	5	5	19,7575	0,00125	1,8	4,48960	4,48988
19	20,4124	8	4	0	20,4122	0,00016	0,9	4,34272	4,34731
20	20,7953	9	1	1	20,7956	-0,0003	2,0	4,26809	4,26802

A4 Molekulardynamik-Simulationen an PIZOFs

In Abbildung A1 werden die Fits der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) der Gammaverteilung an die nach der in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Methodik erhaltenen Daten für PIZOF-5, -7, -10, -11 und -22 dargestellt.

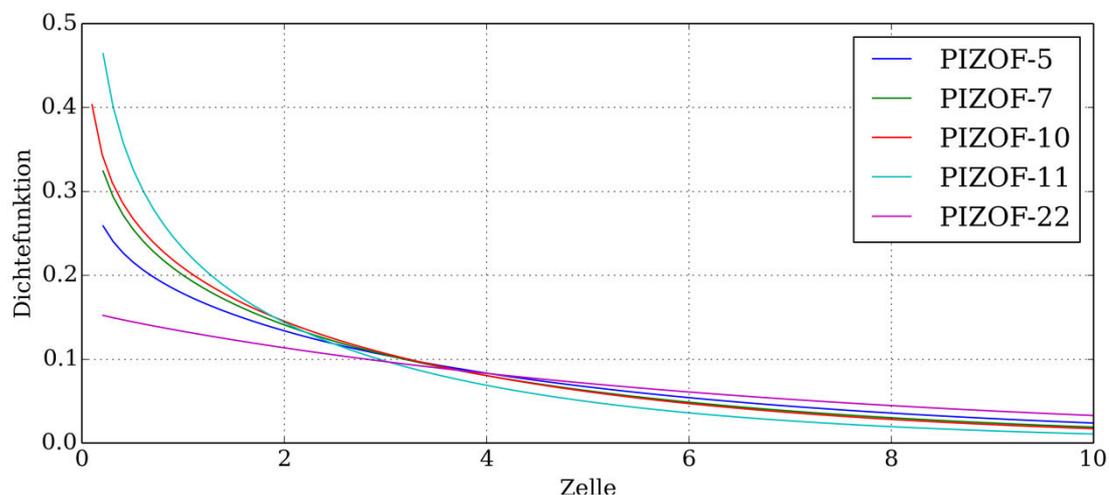


Abb. A1: Fit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) der Gammaverteilung an die normierten Wahrscheinlichkeitsdichten aus den Berechnungen von PIZOF-5, -7, -10, -11, -22.

A5 Berechnung von Atomladungen

Um elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens berücksichtigen zu können, wurden DFT-Rechnungen mit Gaussian09 durchgeführt (Abschnitt 3.3.6). Im Folgenden wird zunächst exemplarisch eine Eingabedatei für die Ladungsberechnung gezeigt. Im Anschluss folgt eine Auflistung der verschiedenen Cluster mit jeweils einem Verweis auf die im digitalen Anhang hinterlegten Atomkoordinaten und Atomladungen. Diese Ladungen wurden auf die periodischen Strukturen übertragen und zur Ladungsneutralität ausgeglichen. Die Pfade zu den Dateien mit den periodischen Strukturmodellen (PBC) inklusive der ausgeglichenen Ladungen werden zu jedem Modell genannt. Dieses Dateiformat kann u.a. von dem ebenfalls hinterlegten Programm pyTowhee für Monte Carlo-Simulationen verwendet werden. Für das ESP-Fitting wurde für Zirconium ein Atomradius von 2,2 Å angenommen.

Es wurden Atomladungen für den Zr-fum MOF, den Zr-PPPP MOF sowie PIZOF-2, -5, -7, -10, -11, -22 berechnet. Da in dieser Arbeit nur der Zr-fum MOF, der Zr-PPPP MOF und PIZOF-2, -5, -11 im Zusammenhang mit Berechnungen erwähnt werden, für die Atomladungen benötigt werden, beschränkt sich die Aufzählung auf diese Materialien.

A6 Eingabedatei für Gaussian09 zur Ladungsberechnung (Beispiel)

Der Übersicht halber wurden die Atomkoordinaten sowie die Konnektivitäten entfernt und können den jeweiligen MOL-Dateien entnommen werden.

```
%nprocshared=4
%mem=2GB
%Chk=Zr-Cluster.chk
%NoSave

#p b3lyp/gen pseudo=read geom=connectivity scf=tight pop=(mk,readradii,minimal)

Zr-Cluster

0 1

{Platzhalter Koordinaten und Konnektivitäten}

Zr 0
LANL2DZ
****
C O H 0
6-31+g(d,p)
****
Zr 0
LANL2DZ

Zr 2.20
```

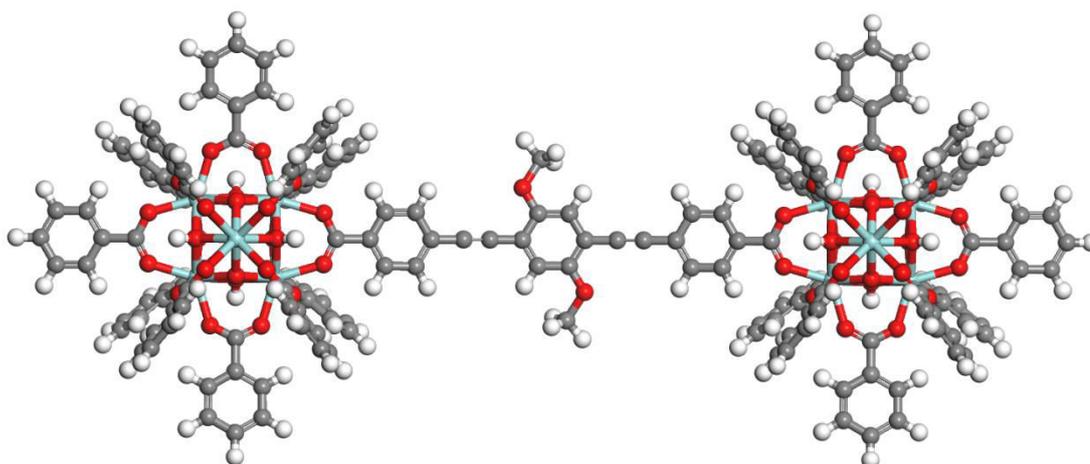
A7 PIZOF-2: Berechnung von Atomladungen

Abb. A2: Cluster zur Berechnung der Atomladungen von PIZOF-2.

Pfad zur MOL-Datei: *Ladungsberechnung/PIZOF-2.mol*

Datei des Modells (PBC) mit Ladungen: *Ladungsberechnung/PIZOF-2.txt*

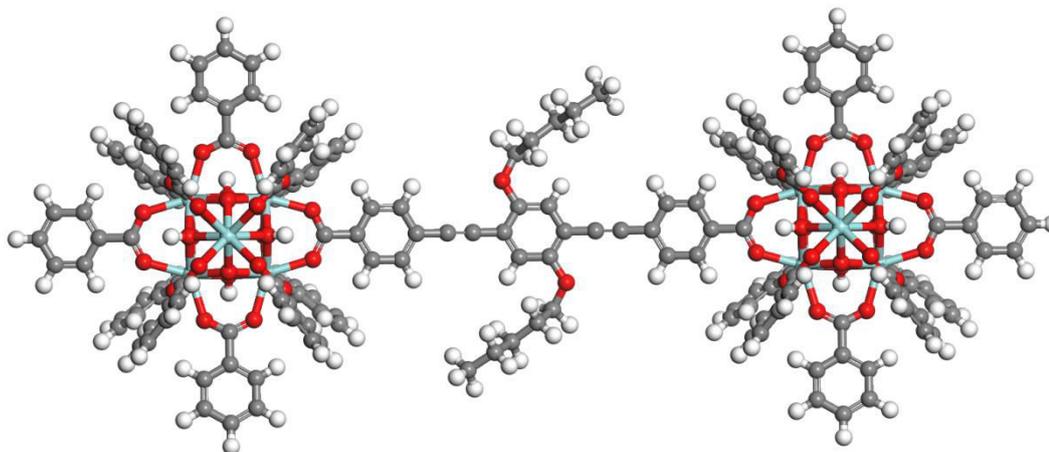
A8 PIZOF-5: Berechnung von Atomladungen

Abb. A3: Cluster zur Berechnung der Atomladungen von PIZOF-5.

Pfad zur MOL-Datei: *Ladungsberechnung/PIZOF-5.mol*

Datei des Modells (PBC) mit Ladungen: *Ladungsberechnung/PIZOF-5.txt*

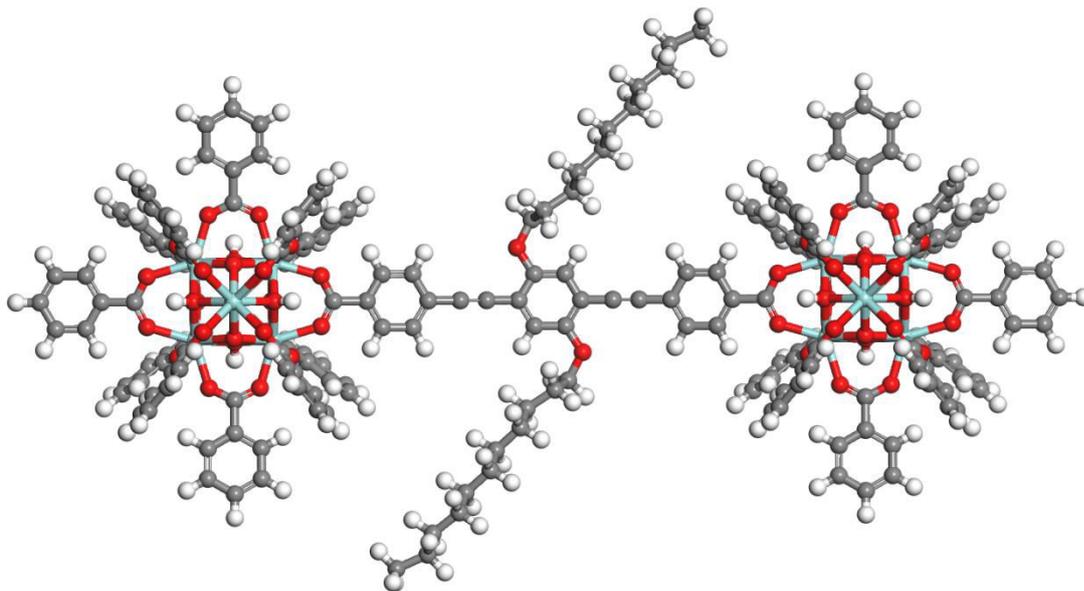
A9 PIZOF-11: Berechnung von Atomladungen

Abb. A4: Cluster zur Berechnung der Atomladungen von PIZOF-11.

Pfad zur MOL-Datei: *Ladungsberechnung/PIZOF-11.mol*

Datei des Modells (PBC) mit Ladungen: *Ladungsberechnung/PIZOF-11.txt*

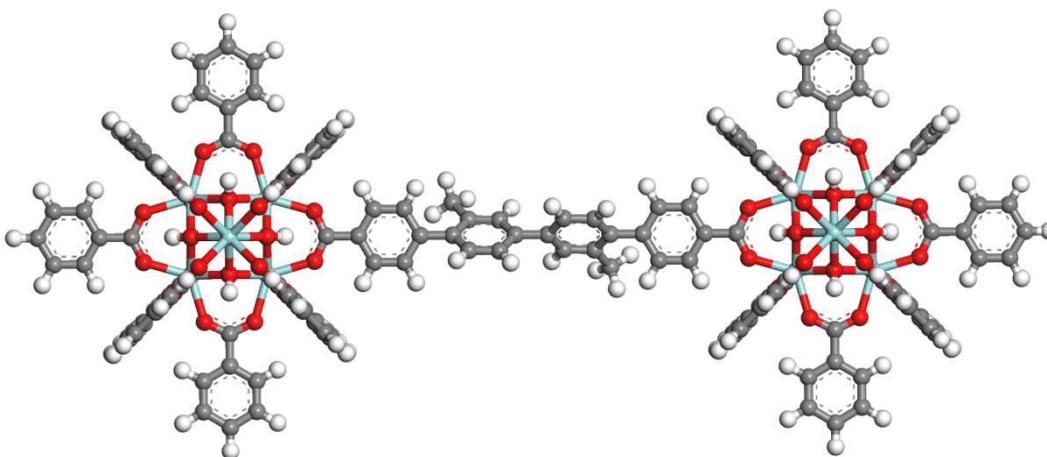
A10 Zr-PPPP MOF: Berechnung von Atomladungen

Abb. A5: Cluster zur Berechnung der Atomladungen des Zr-PPPP MOF.

Pfad zur MOL-Datei: *Ladungsberechnung/Zr-PPPP.mol*

Datei des Modells (PBC) mit Ladungen: *Ladungsberechnung/Zr-PPPP.txt*

A11 Zr-fum MOF: Berechnung von Atomladungen

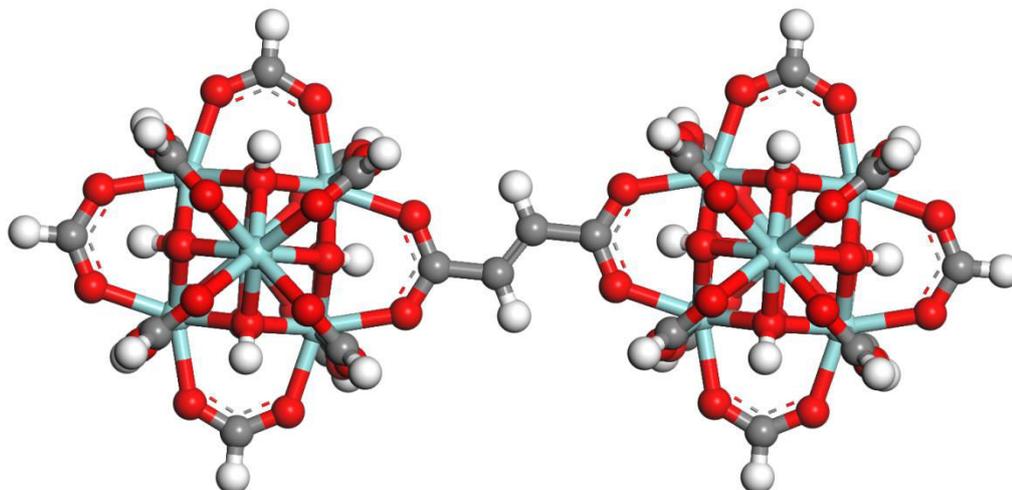


Abb. A6: Cluster zur Berechnung der Atomladungen des Zr-PPPP MOF.

Pfad zur MOL-Datei: *Ladungsberechnung/Zr-fum.mol*

Datei des Modells (PBC) mit Ladungen: *Ladungsberechnung/Zr-fum.txt*

A12 Simulation von Adsorptionsisothermen

Im Folgenden werden die mit MCCCS Towhee durchgeführten Monte Carlo-Simulationen zur Berechnung von Adsorptionsisothermen beschrieben. Die für die Berechnungen benötigten Dateien wurden automatisch durch ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Python-Skript (pyTowhee) generiert. Über Ausschnitte einer Eingabedatei, die keine Atomkoordinaten, Atomladungen oder Atomtypen enthält, soll der grundsätzliche Dateiaufbau zur Durchführung von Berechnungen im GIBBS-Ensemble beschrieben werden. Das Format der Eingabedateien, sowie der Dateien die Atomkoordinaten und Kraftfeldparametern enthalten ist auf <http://towhee.sourceforge.net> dokumentiert.

A13 Eingabedatei MCCCS Towhee (Beispiel)

Mit dieser Datei wurde die Beladung einer Simulationszelle mit dem Gerüst von PIZOF-2 durch Argon bei 87,45 K und 100 kPa in 10^7 Monte Carlo-Schritten berechnet.

```
inputformat
'Towhee'
ensemble
'npt'
temperature
87.45
pressure
100.0
nmolty
2
```

```
nmolectyp
1 900
numboxes
2
stepstyle
'moves'
nstep
1000000
printfreq
1000
blocksize
100000
moviefreq
0
backupfreq
0
runoutput
'none'
pdb_output_freq
500000
pressurefreq
10
trmaxdispfreq
1
volmaxdispfreq
1000
potentialstyle
'internal'
ffnumber
1
ff_filename
/MS_Dreiding
classical_potential
'Lennard-Jones'
classical_mixrule
'Lorentz-Berthelot'
lshift
F
ltailc
T
rmin
1.0
rcut
12.5
rcutin
5.0
electrostatic_form
'none'
nfield
0
solvation_style
'none'
linit
T
initboxtype
'dimensions'
initstyle
'coords' 'none'
'none' 'full cbmc'
initlattice
'none' 'none'
'none' 'simple cubic'
initmol
1 0
0 900
inix iniy iniz
1 1 1
10 10 10
```

```
hmatrix
39.8144 0.0 0.0
0.0 39.8144 0.0
0.0 0.0 39.8144
218.801 0 0
0 218.801 0
0 0 218.801
pmvol
0.01
  pmvlpr
  0.0d0 1.0d0
  rmvol
  0.1d0
  tavol
  0.5d0
pm2boxcbswap
0.2
  pm2cbswmt
  0.0d0 1.0d0
  pm2cbswpr
  1.0d0
pmlboxcbswap
0.1
  pm1cbswmt
  0.0d0 1.0d0
pmtraat
0.0
  pmtamt
  0.0d0 1.0d0
  rmtraa
  0.5d0
  tatraa
  0.5d0
pmtracm
1.0
  pmtcmt
  0.0d0 1.0d0
  rmtrac
  0.5d0
  tatrac
  0.5d0
pmrotate
0.0
  pmromt
  0.0d0 1.0d0
  rmrot
  0.05d0
  tarot
  0.5d0
cbmc_formulation
'Martin and Frischknecht 2006'
cbmc_setting_style
'Martin and Frischknecht'
input_style
'basic connectivity map'
nunit
2448
nmaxcbmc
2448
lpdbnames
F
forcefield
'MS_Dreiding'
charge_assignment
'manual'
{Atomtypen}
```

A14 Details zu Berechnungen von Adsorptionsisothermen

Im Folgenden werden die verschiedenen im GIBBS-Ensemble durchgeführten Monte Carlo-Simulationen detaillierter beschrieben. Um zu zeigen, dass bei den Rechnungen ein Gleichgewicht erreicht wurde, wird zu jeder Rechnung eine Grafik der Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit von der Anzahl der Simulationsschritte gezeigt. Berechnungen mit dem Adsorptiv Stickstoff benötigen aufgrund der Berücksichtigung elektrostatischer Wechselwirkungen in Kombination mit der niedrigen Temperatur und der dadurch hohen Beladung viel Rechenzeit. Diese Simulationen wurden daher in mehrere Einzelrechnungen unterteilt. Im Folgenden wird die Entwicklung der Zellbeladung der jeweils ersten Einzelrechnung gezeigt. Die Anzahl der Simulationsschritte bezieht sich auf die entsprechenden Einzelrechnungen.

Modell: PIZOF-2 *Fd-3*
Adsorptiv: Argon
Monte Carlo-Schritte: 10^7
Temperatur: 87,45 K
Anzahl Druckpunkte: 48
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

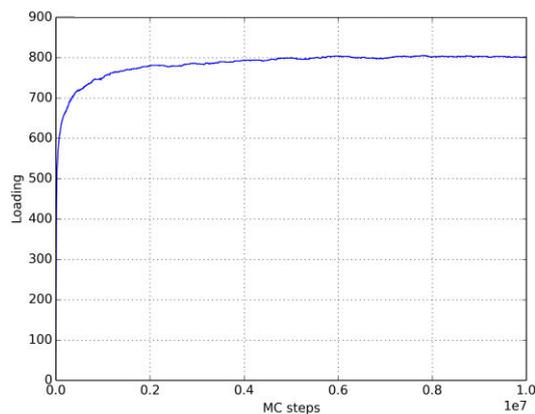


Abb A7: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-2 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-5 *Fd-3*
Adsorptiv: Argon
Monte Carlo-Schritte: 10^7
Temperatur: 87,45 K
Anzahl Druckpunkte: 48
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

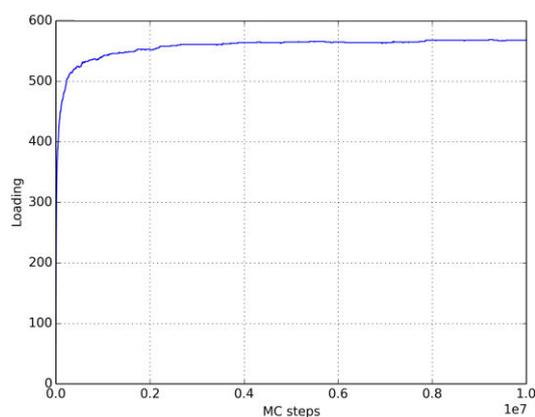


Abb A8: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-5 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-5 *P1*
Adsorptiv: Argon
Monte Carlo-Schritte: 10^7
Temperatur: 87,45 K
Anzahl Druckpunkte: 48
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

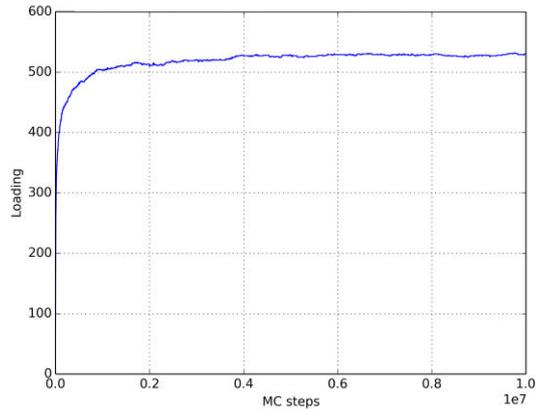


Abb A9: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-5 *P1* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-7 *Fd-3*
Adsorptiv: Argon
Monte Carlo-Schritte: 10^7
Temperatur: 87,45 K
Anzahl Druckpunkte: 48
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

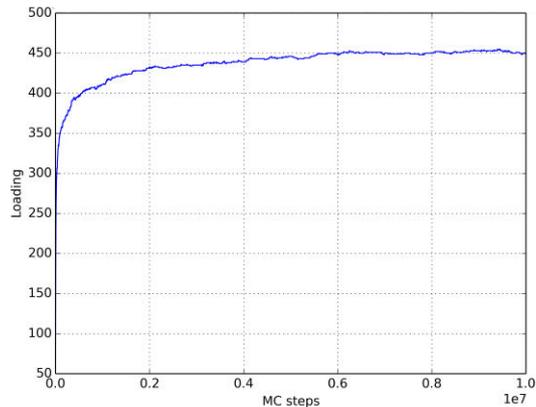


Abb A10: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-7 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-7 *P1*
Adsorptiv: Argon
Monte Carlo-Schritte: 10^7
Temperatur: 87,45 K
Anzahl Druckpunkte: 48
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

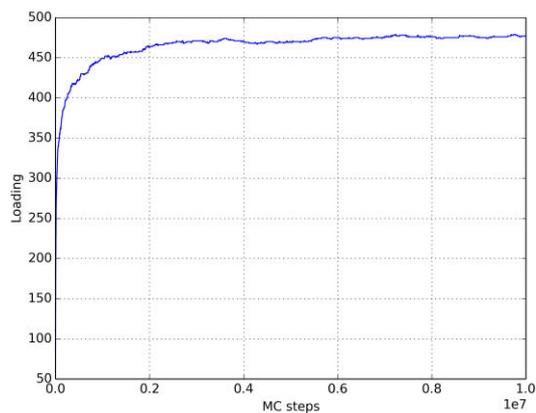


Abb A11: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-7 *P1* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-10 *Fd-3*
 Adsorptiv: Argon
 Monte Carlo-Schritte: 10^7
 Temperatur: 87,45 K
 Anzahl Druckpunkte: 48
 Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

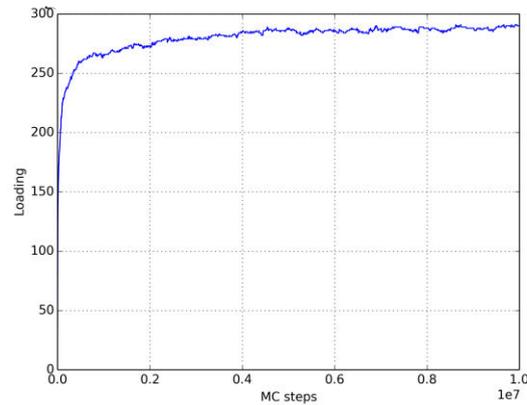


Abb A12: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-10 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-10 *P1*
 Adsorptiv: Argon
 Monte Carlo-Schritte: 10^7
 Temperatur: 87,45 K
 Anzahl Druckpunkte: 48
 Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

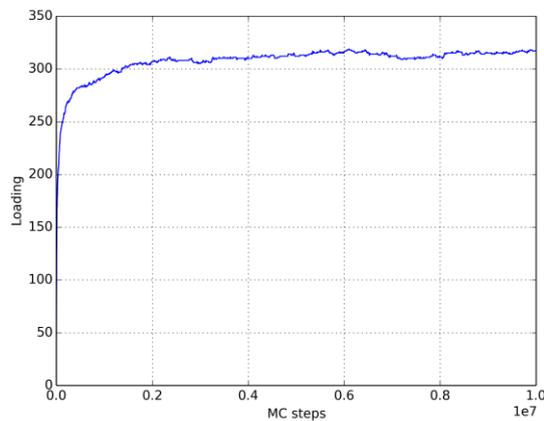


Abb A13: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-10 *P1* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-11 *Fd-3*
 Adsorptiv: Argon
 Monte Carlo-Schritte: 10^7
 Temperatur: 87,45 K
 Anzahl Druckpunkte: 48
 Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

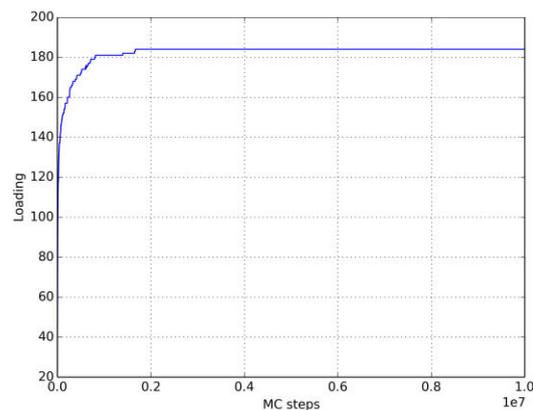


Abb A14: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-11 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-11 *P1*
Adsorptiv: Argon
Monte Carlo-Schritte: 10^7
Temperatur: 87,45 K
Anzahl Druckpunkte: 48
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

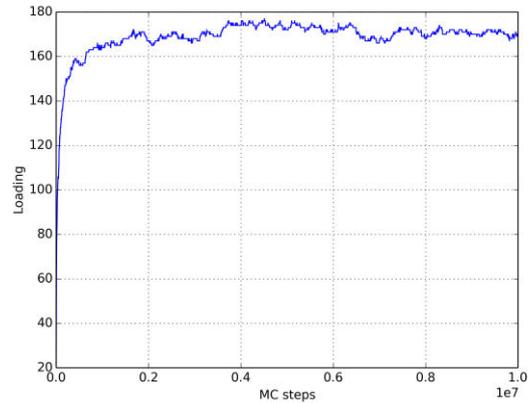


Abb A15: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-11 *P1* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-22 *Fd-3*
Adsorptiv: Argon
Monte Carlo-Schritte: $7 \cdot 10^6$
Temperatur: 87,45 K
Anzahl Druckpunkte: 48
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

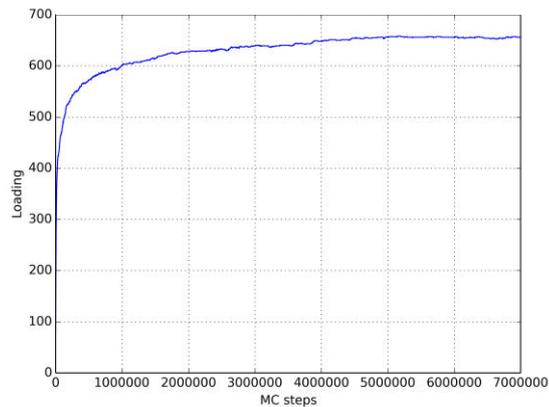


Abb A16: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-22 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-22 *P1*
Adsorptiv: Argon
Monte Carlo-Schritte: 10^7
Temperatur: 87,45 K
Anzahl Druckpunkte: 48
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

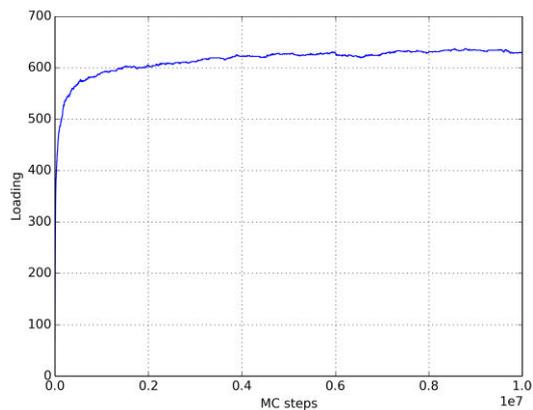


Abb A17: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-22 *P1* bei 100 kPa.

Modell: Zr-PPPP MOF
 Adsorptiv: Argon
 Monte Carlo-Schritte: $7 \cdot 10^6$
 Temperatur: 87,45 K
 Anzahl Druckpunkte: 48
 Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

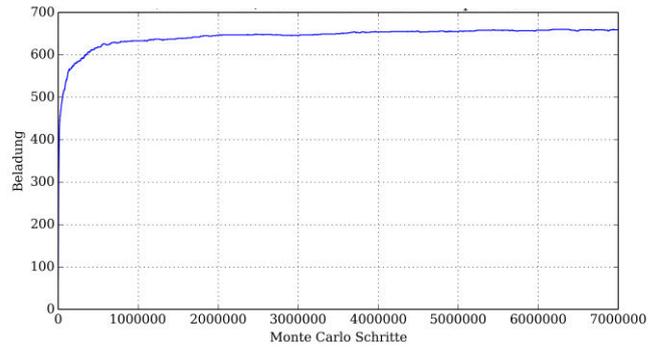


Abb A18: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für den Zr-PPPP MOF bei 100 kPa.

Modell: Zr-fum MOF (SC)
 Adsorptiv: Argon
 Monte Carlo-Schritte: $7 \cdot 10^6$
 Temperatur: 87,45 K
 Anzahl Druckpunkte: 48
 Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

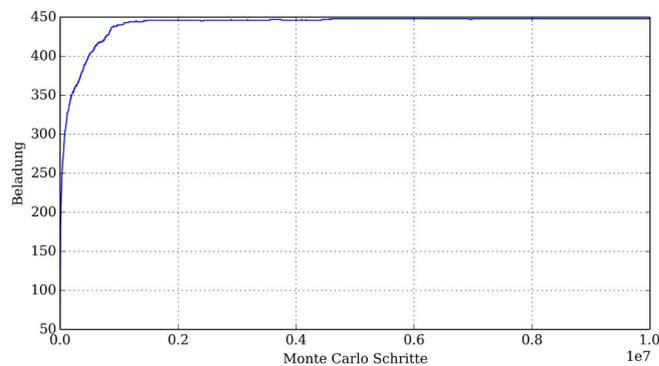


Abb A19: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für den Zr-fum MOF bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-2
 Adsorptiv: Stickstoff
 Anzahl Einzelrechnungen: 3
 Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
 Temperatur: 77,45 K
 Anzahl Druckpunkte: 40
 Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

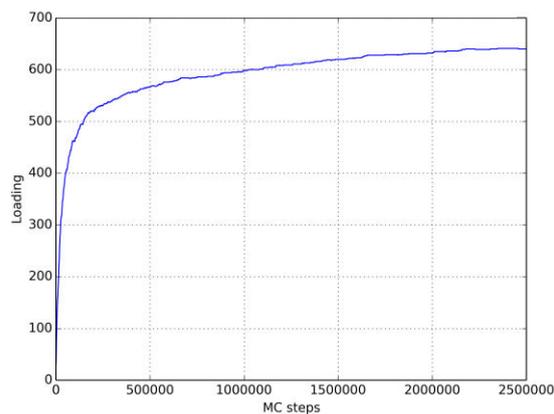


Abb A20: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-2 bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-5 *Fd-3*
Adsorptiv: Stickstoff
Anzahl Einzelrechnungen: 3
Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
Temperatur: 77,45 K
Anzahl Druckpunkte: 20
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

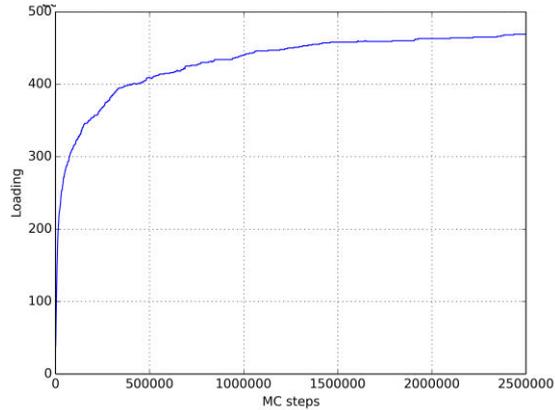


Abb A21: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-5 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-5 *P1*
Adsorptiv: Stickstoff
Anzahl Einzelrechnungen: 2
Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
Temperatur: 77,45 K
Anzahl Druckpunkte: 40
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

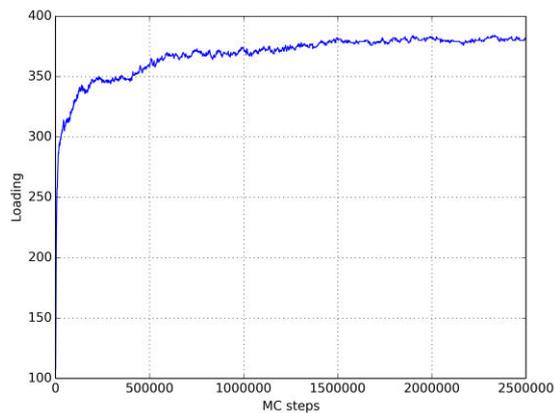


Abb A22: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-5 *P1* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-11 *Fd-3*
Adsorptiv: Stickstoff
Anzahl Einzelrechnungen: 2
Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
Temperatur: 77,45 K
Anzahl Druckpunkte: 20
Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

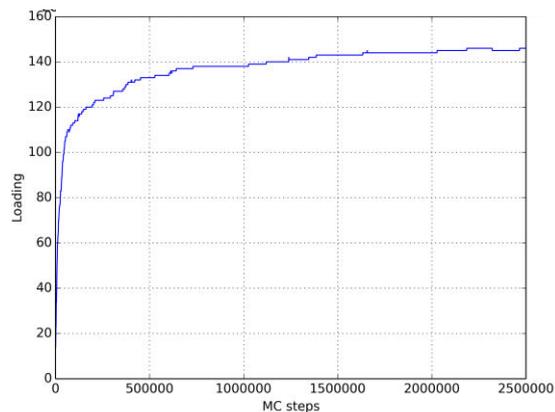


Abb A23: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-11 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-11 *P1*
 Adsorptiv: Stickstoff
 Anzahl Einzelrechnungen: 1
 Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
 Temperatur: 77,45 K
 Anzahl Druckpunkte: 40
 Niedrigster Druck: 10^{-4} kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

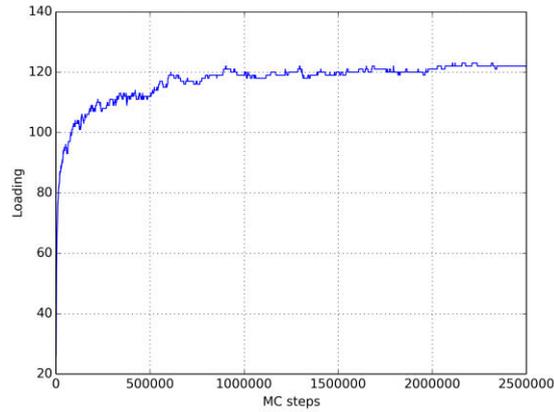


Abb A24: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-11 *P1* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-2
 Adsorptiv: Kohlenstoffdioxid
 Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
 Temperatur: 273,15 K
 Anzahl Druckpunkte: 20
 Niedrigster Druck: 10^{-2} kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

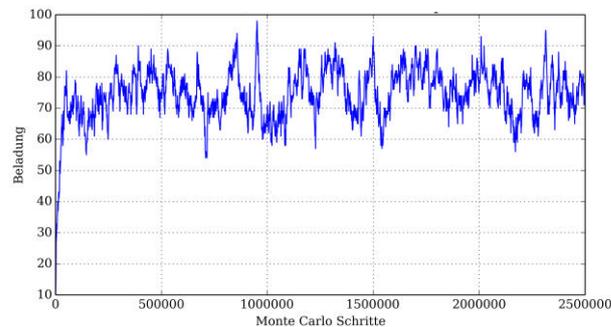


Abb A25: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-2 bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-5 *Fd-3*
 Adsorptiv: Kohlenstoffdioxid
 Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
 Temperatur: 273,15 K
 Anzahl Druckpunkte: 20
 Niedrigster Druck: 10^{-2} kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

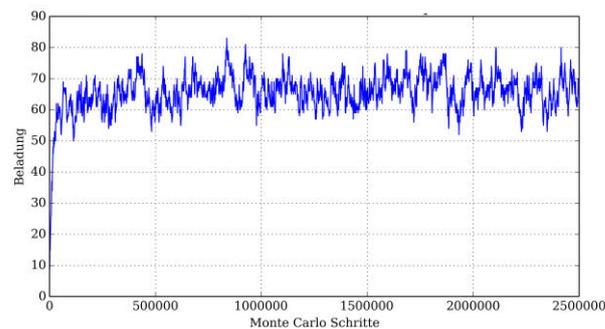


Abb A26: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-5 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-5 *P1*
Adsorptiv: Kohlenstoffdioxid
Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
Temperatur: 273,15 K
Anzahl Druckpunkte: 20
Niedrigster Druck: 10^{-2} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

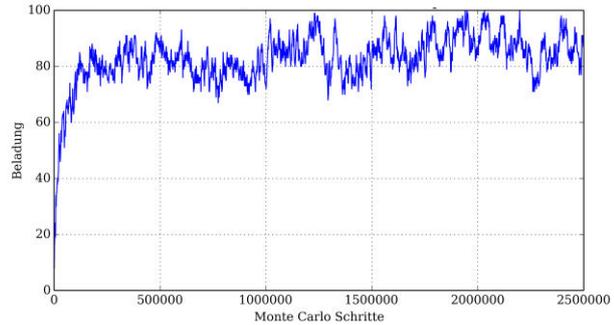


Abb A27 Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-5 *P1* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-11 *Fd-3*
Adsorptiv: Kohlenstoffdioxid
Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
Temperatur: 273,15 K
Anzahl Druckpunkte: 20
Niedrigster Druck: 10^{-2} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

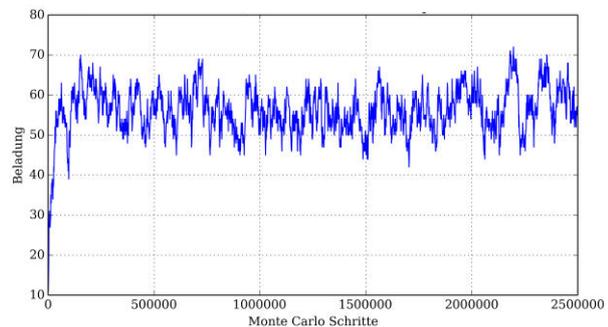


Abb A28: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-11 *Fd-3* bei 100 kPa.

Modell: PIZOF-11 *P1*
Adsorptiv: Kohlenstoffdioxid
Monte Carlo-Schritte: $2,5 \cdot 10^6$
Temperatur: 273,15 K
Anzahl Druckpunkte: 20
Niedrigster Druck: 10^{-2} kPa
Höchster Druck: 100 kPa

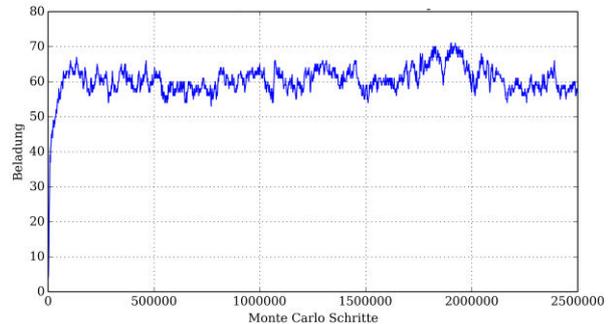


Abb A29: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für PIZOF-11 *P1* bei 100 kPa.

Modell: Zr-fum MOF (SC)
 Adsorptiv: Kohlenstoffdioxid
 Monte Carlo-Schritte: $5 \cdot 10^6$
 Temperatur: 298,15 K
 Anzahl Druckpunkte: 40
 Niedrigster Druck: 2 kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

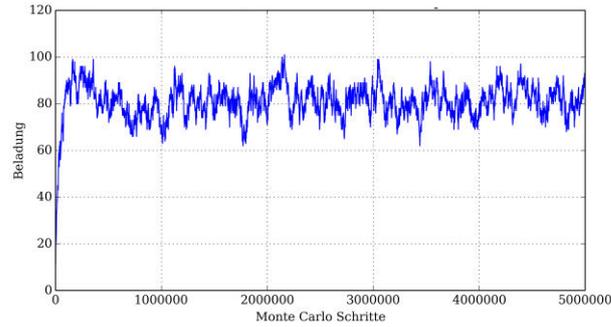


Abb A30: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für den Zr-fum MOF bei 100 kPa.

Modell: Zr-fum MOF (SC)
 Adsorptiv: Methan
 Monte Carlo-Schritte: $5 \cdot 10^6$
 Temperatur: 298,15 K
 Anzahl Druckpunkte: 40
 Niedrigster Druck: 1 kPa
 Höchster Druck: 100 kPa

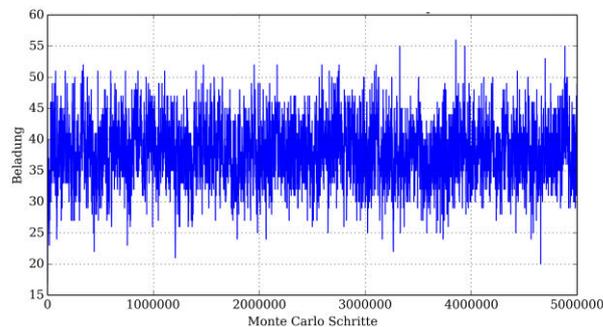


Abb A31: Entwicklung der Zellbeladung in Abhängigkeit der Simulationsschritte für den Zr-fum MOF bei 100 kPa.

A15 Umrechnung: Zellbeladung in adsorbiertes Volumen

Die experimentell erhaltenen Adsorptionsisothermen geben das adsorbierte Gasvolumen für jeden untersuchten Druck in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei Standardbedingungen wieder, so dass bei der Umrechnung der Beladung der Simulationszelle, die einer Elementarzelle entspricht, in das adsorbierte Volumen (V_{Ads}) in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ näherungsweise von einem idealen Gas ausgegangen werden kann. Neben der Adsorbat-Beladung der Simulationszelle $x(EZ)$ wird die molare Masse des Inhalts der Elementarzelle (nur Gerüstatome) $M(EZ)$ in Gramm pro Mol benötigt (Gl. A1).

$$V_{Ads} = \frac{273,15K \cdot x(EZ) \cdot 8315 \frac{\text{kPa} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot K}}{(M(EZ) \cdot 100 \text{kPa})} \quad (\text{Gl. A1})$$

A16 Entwickelte Programme

Die im Folgenden beschriebenen Programme wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und eingesetzt und können dem digitalen Anhang entnommen werden. Die Perl-Skripte verwenden die Programmierschnittstelle von

Materials Studio 7.0. Die Python-Skripte wurden in Python 2.7.6.4 (WinPython) entwickelt und hängen von den Programmibliotheken Numpy 1.8, Scipy 0.13.3, Matplotlib 1.3.1, PyQt 4.9.6-1, SQLite 3, TkInter und CoolProp 4.1.2 ab.

Dateiname: *AnalyzePoreDensity.py*
Pfad: *Programme/Python/AnalyzePoreDensity*
Interpreter: Python
Beschreibung: Das Programm liest eine aus Materials Studio als Textdatei exportierte Trajektorie einer Moleküldynamik ein und erzeugt basierend auf einem definierten Gitter Wahrscheinlichkeitsdichten für jede Zelle dieses Gitters. Dieses Skript wurde für die Berechnungen in Abschnitt 4.4.2 verwendet.

Dateiname: *pyMonolayer.py*
Pfad: *Programme/Python/pyMonolayer*
Interpreter: Python
Beschreibung: Dieses Programm liest die Ergebnisse von Monte Carlo-Simulationen zur Berechnung einer Adsorptionsisotherme ein und identifiziert nach vorgegebenen Regeln Atome oder Moleküle des Adsorbats, die einer Monolage zuzuordnen sind.

Dateiname: *pyTowhee.py*
Pfad: *Programme/Python/pyTowhee*
Interpreter: Python
Beschreibung: Dieses Programm dient der automatischen Erzeugung von Eingabedateien für die Simulation von Adsorptionsisothermen mittels MCCCIS Towhee im GIBBS-Ensemble. pyTowhee hat eine grafische Benutzeroberfläche (GUI).

Dateiname: *pyTowheeAnalysis.py*
Pfad: *Programme/Python/pyTowheeAnalysis*
Interpreter: Python
Beschreibung: Dieses Programm dient der automatischen Auswertung von Ergebnissen der Simulation von Adsorptionsisothermen mittels MCCCIS Towhee im GIBBS-Ensemble. pyTowheeAnalysis hat eine grafische Benutzeroberfläche (GUI).

Dateiname: *pyTowheeVLCC.py*
Pfad: *Programme/Python/pyTowheeVLCC*
Interpreter: Python
Beschreibung: Dieses Programm erzeugt Eingabedateien für MCCCIS Towhee für Simulationen im isotherm-isobaren Ensemble. Das Programm wurde eingesetzt, um die verschiedenen Adsorptiv-Modelle zu validieren.

Dateiname: *pyTowheeVLCCAnalysis.py*
Pfad: *Programme/Python/pyTowheeVLCC*
Interpreter: Python

Beschreibung: Dieses Programm wertet die Ergebnisse aus Simulationen mit MCCC'S Towhee aus, deren Eingabedateien mittels pyTowheeVLCC erzeugt wurden.

Dateiname: *pyPoresPoint.py*

Pfad: *Programme/Python/pyPoresPoint*

Interpreter: Python

Beschreibung: Dieses Programm findet den maximalen Durchmesser einer Pore ausgehend von Startkoordinaten, die einen beliebigen Punkt innerhalb dieser Pore beschreiben.

Dateiname: *DiffIsotherm.py*

Pfad: *Programme/Python/DiffIsotherm*

Interpreter: Python

Beschreibung: Dieses Programm wurde zur Berechnung des Adsorptionspotentials aus experimentellen Adsorptionsisothermen verwendet.

Dateiname: *Assign_Charges.pl*

Pfad: *Programme/Perl*

Interpreter: Perl

Beschreibung: Über dieses Programm können in Materials Studio Atomladungen, die in einer Textdatei hinterlegt sind, auf Gerüstatome übertragen werden.

Dateiname: *cluster-generator_complete.pl*

Pfad: *Programme/Perl*

Interpreter: Perl

Beschreibung: Dieses Programm kopiert einen Cluster aus einer PIZOF-Struktur und sättigt freie Koordinationsstellen mit Benzoat-Anionen ab. Die auf diesem Weg erhaltenen Strukturen können zur Ladungsberechnung in Gaussian verwendet werden.

Dateiname: *Zr-fum_complete.pl*

Pfad: *Programme/Perl*

Interpreter: Perl

Beschreibung: Dieses Programm wurde verwendet, um Strukturvorschläge für den Zr-fum MOF zu erzeugen.

A17 Strukturmodelle

Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Strukturmodelle des Zr-fum MOF, des Zr-PPPP MOF sowie von PIZOF-2, -5, -7, -10, -11 und -22 sind im digitalen Anhang in Form von CIF-Dateien hinterlegt. Der Dateiname setzt sich aus der Bezeichnung der Verbindung und der Raumgruppe des Strukturmodells zusammen. Die Dateien befinden sich im Unterordner "*Strukturmodelle*".

A18 Vergleich der PIZOF-Strukturmodelle

Für PIZOF-5, PIZOF-7, PIZOF-10, PIZOF-11 und PIZOF-22 wurden Strukturmodelle in Raumgruppe *Fd-3* und in Raumgruppe *P1* erzeugt. Während die Konformationen der Seitenketten der Modelle in Raumgruppe *Fd-3* als Mittelwerte betrachtet werden können, entsprechen die Konformationen der Seitenketten der Modelle in Raumgruppe *P1* energetischen Minima. In der folgenden Tabelle werden die über das Universal-Kraftfeld berechneten Energien der verschiedenen Modelle verglichen (Tab. A5).

Tab. A5: Vergleich der über das Universal-Kraftfeld erhaltenen Energien der PIZOF-Strukturen in Raumgruppe *Fd-3* und *P1*.

Titel	$E(Fd-3) / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E(P1) / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta E / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
PIZOF-5	28341.05	27841.57	-499.48
PIZOF-7	28909.69	28398.43	-511.26
PIZOF-10	28872.72	28477.4	-395.32
PIZOF-11	27624.66	27072.83	-551.83
PIZOF-22	28880.21	28264.8	-615.41

8 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sebastian Lilienthal
Geburtsdatum	7. Juni 1985
Geburtsort	Hannover
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Ledig

Ausbildung und Werdegang

seit 04/2011	<p>Promotion zum Dr. rer. nat. (Chemie)</p> <p>Titel der Dissertation: "Metall-organische Gerüstverbindungen: Simulation von Strukturen und Adsorptionseigenschaften mittels Monte Carlo- und Moleküldynamik-Methoden"</p> <p>Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover, Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Peter Behrens</p>
10/2005 – 03/2011	<p>Studium der Chemie (Diplom) an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover</p> <p>Erlangung des Diploms im März 2011</p> <p>Titel der Diplomarbeit: "Modellierung der Polysialinsäure mit Kraftfeldmethoden"</p> <p>Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover, Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Peter Behrens</p>
08/2004 – 04/2005	<p>Zivildienst</p> <p>Ableistung des Zivildienstes in der Kindertagesstätte "Langes Feld" in Gehrden</p>
10/1991 – 06/2004	<p>Schulausbildung</p> <p>Abitur 2004 an der Marie Curie Schule in Ronnenberg/Empelde</p>

9 Veröffentlichungen

Begutachtete Veröffentlichungen

Wißmann, G.; Schaate, A.; Lilienthal, S.; Bremer, I.; Schneider, A. M.; Behrens, P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64–70.

Schaate, A.; Dühren, S.; Platz, G.; Lilienthal, S.; Schneider, A. M.; Behrens, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 790–796.

Vorträge

24. Deutsche Zeolith-Tagung, Magdeburg, Deutschland. 2012. Autoren: G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "Modulated Synthesis of Zr-fumarate MOF"

Final MACADEMIA project meeting and workshop, Brüssel, Belgien. 2013. Autoren: G. Wißmann, P. Zerner, J. Lippke, S. Lilienthal, F. Kempf, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "Modulated synthesis of the Zr-fumarate MOF from a water-based system"

25. Deutsche Zeolith-Tagung, Magdeburg, Deutschland. 2013. Autoren: J. Lippke, S. Lilienthal, G. Platz, A. M. Schneider, P. Behrens, T. Preuße, A. Godt, D. Frahm, M. Fröba, J. Pallmann, S. Paasch, E. Brunner. Titel: "Investigations of the sorption behaviour of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)"

26. Deutsche Zeolith-Tagung, Paderborn, Deutschland. 2014. Autoren: S. Lilienthal, J. Lippke, G. Wißmann, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "Exploring the adsorption properties of Zr-MOFs: A Grand Canonical Monte Carlo study"

LNQE Nanoday 2014, Hannover, Deutschland. 2014. Autoren: S. Lilienthal, Jann Lippke, G. Zahn, A. M. Schneider, P. Behrens, T. von Zons, T. Preuße, A. Godt. Titel: "Understanding adsorption in Zr-organic frameworks: A computational study"

Hybrid Materials 2015, Barcelona, Spanien. 2015. Autoren: P. Behrens, S. Lilienthal, J. Lippke, G. Zahn, A. M. Schneider, T. von Zons, A. Godt. Titel: "General aspects of the stability of Zr-based MOFs"

Hybrid Materials 2015, Barcelona, Spanien. 2015. Autoren: J. Lippke, S. Lilienthal, T. Preuße, T. von Zons, F. L. Kempf, B. Brosent, M. Hülsmann, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens. Titel: "Zr-based MOFs: Versatile materials with different degrees of frameworks interpenetration"

The 7th International Workshop Characterization of Porous Materials: from Angstroms to Millimeters (CPM7), Delray Beach, USA. 2015. Autoren: P. Behrens, J. Lippke, S. Lilienthal, A. Schneider, T. von Zons, A. Godt. Titel

"Observation of Defects in Metal-Organic Frameworks by Sorption Measurements"

Posterbeiträge

24. Deutsche Zeolith-Tagung, Magdeburg, Deutschland. 2012. Autoren: S. Lilienthal, G. Wißmann, A. Schaate, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "The crystal structure of Zr-fumarate MOF: A combined force field and Rietveld approach"

ZFM Summerschool, Celle, Deutschland. 2012. Autoren: S. Lilienthal, J. Lippke, G. Platz, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "Argon adsorption in PIZOFs: A Grand Canonical Monte Carlo study"

MOF 2012, Edinburgh, Großbritannien. 2012. Autoren: S. Lilienthal, J. Lippke, G. Platz, A. Schaate, T. Preuße, P. Roy, A. Godt, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "A computational exploration of the Argon adsorption in Zirconium-organic frameworks"

MOF 2012, Edinburgh, Großbritannien. 2012. Autoren: G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, P. Behrens. Title: "A Water-Born Zr-Based Porous Coordination Polymer: Modulated Synthesis of Zr-fumarate MOF"

MOF 2012, Edinburgh, Großbritannien. 2012. Autoren: J. Lippke, A. Schaate, G. Platz, P. Zerner, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens, T. Preuße, P. Roy, A. Godt, D. Frahm, M. Fröba. Titel: "Sorption behavior of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)"

European XFEL Users Meeting 2013, DESY Photon Science Users Meeting, Hamburg, Deutschland. 2013. Autoren: P. Zerner, G. Wißmann, J. Lippke, C. A. Schröder, F. Kempf, S. Lilienthal, P. Behrens. Titel: "Modulated synthesis of Zr-based MOFs: Time-resolved in situ X-ray diffraction studies"

25. Deutsche Zeolith-Tagung, Hamburg, Deutschland. 2013. Autoren: S. Lilienthal, J. Lippke, G. Wißmann, A. M. Schneider, P. Behrens, T. Preuße, A. Godt. Titel: "Exploring the adsorption properties of Zr-MOFs: A Grand Canonical Monte Carlo study"

25. Deutsche Zeolith-Tagung, Hamburg, Deutschland, 2013. Autoren: G. Wißmann, H. A. Schulze, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "A Water-Born Zr-Based Porous Coordination Polymer: Modulated Synthesis of Zr-fumarate MOF"

25. Deutsche Zeolith-Tagung, Hamburg, Deutschland. 2013. Autoren: P. Zerner, G. Wißmann, J. Lippke, C. A. Schröder, F. Kempf, S. Lilienthal, P. Behrens. Titel: "Modulated synthesis of Zr-based MOFs: Time-resolved in situ X-ray diffraction studies"

3rd Workshop ENMIX (European Nanoporous Materials Institute of Excellence), Hannover, Deutschland. 2013. Autoren: G. Wißmann, H. A. Schulze, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "A Highly Robust Porous Coordination Synthesized from Water: Zr-fumarate MOF"

8th International Mesostructured Materials Symposium, Awaji Island, Japan. 2013. Autoren: P. Behrens, G. Wißmann, J. Lippke, P. Zerner, I. Bremer, S. Lilienthal, F. Kempf, A. M. Schneider. Titel: "Modulation Effects in the Synthesis of MOFs"

International MOF Symposium, Dresden, Deutschland. 2013. Autoren: S. Lilienthal, J. Lippke, G. Platz, T. Preuße, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens. Titel: "CO₂ adsorption in PIZOFs: A Grand Canonical Monte Carlo study"

International MOF Symposium, Dresden, Deutschland. 2013. Autoren: G. Wißmann, H. A. Schulze, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "A Water-Born Zr-Based Porous Coordination Polymer: Modulated Synthesis of Zr-fumarate MOF"

International MOF Symposium, Dresden, Deutschland. 2013. Autoren: P. Zerner, G. Wißmann, J. Lippke, C. A. Schröder, F. Kempf, S. Lilienthal, P. Behrens. Titel: "Modulated synthesis of Zr-fum MOF: Time-resolved in situ X-ray diffraction studies"

International MOF Symposium, Dresden, Deutschland. 2013. Autoren: J. Lippke, T. Preuße, A. Godt, P. Behrens. Titel: "Modulated synthesis of PIZOFs: Optimization of parameters leads to new strategies"

LNQE Nanoday 2013, Hannover, Deutschland, 2013. Autoren: G. Wißmann, H. A. Schulze, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens. Titel: "A Water-Born Zr-Based Porous Coordination Polymer: Modulated Synthesis of Zr-fumarate MOF"

LNQE Nanoday 2013, Hannover, Deutschland, 2013. Autoren: J. Lippke, T. Preuße, A. Godt, P. Behrens. Titel: "Modulated synthesis of PIZOFs: Optimization of parameters leads to new strategies"

26. Deutsche Zeolith-Tagung, Paderborn, Deutschland. 2014. Autoren: J. Lippke, S. Lilienthal, F. Kempf, A. M. Schneider, T. Preuße, A. Godt, P. Behrens. Titel: "Porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs): Diversity of linker chemistry requires new synthetic strategies"

28th MMWS, Erlangen, Deutschland. 2014. Autoren: S. Lilienthal, J. Lippke, G. Wißmann, T. Preuße, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens. Titel: "Understanding adsorption in Zr-organic frameworks: A computational study"

ISAMS 2014, Regensburg, Deutschland. 2014. Autoren: S. Lilienthal, J. Lippke, G. Wißmann, T. Preuße, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens. Titel: "A computational study of the adsorption in Zr-organic frameworks"

6th FEZA Conference, Leipzig, Deutschland. 2014. Autoren: S. Lilienthal, J. Lippke, T. Preuße, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens. Titel: "Exploring the properties of Zr-MOFs: A computational study"

6th FEZA Conference, Leipzig, Deutschland. 2014. Autoren: J. Lippke, T. Preuße, A. Godt, P. Behrens. Titel: "Modulated synthesis of PIZOFs: Optimization of parameters leads to new strategies"

MOF 2014, Kobe, Japan. 2014. Autoren: J. Lippke, S. Lilienthal, F. L. Kempf, T. Preuße, T. von Zons, B. Brosent, M. Hülsmann,² A. M. Schneider, A. Godt,² P. Behrens. Titel: "Dependence of the degree of interpenetration of Zr-based MOFs on the linker length"

27. Deutsche Zeolith-Tagung, Oldenburg, Deutschland. 2015. Autoren: S. Lilienthal, Jann Lippke, T. von Zons, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens. Titel "A computational study: Gas adsorption in PIZOFs"

27. Deutsche Zeolith-Tagung, Oldenburg, Deutschland. 2015. Autoren: J. Lippke, S. Lilienthal, P. Zerner, A. Schaate, T. von Zons, A. M. Schneider, A. Godt, P. Behrens. Titel "Investigations on the water stability of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOFs)"

27. Deutsche Zeolith-Tagung, Oldenburg, Deutschland. 2015. Autoren: T. von Zons, T. Preuße, B. Brosent, M. Hülsmann, J. Lippke, S. Lilienthal, A. Schaate, P. Roy, A. Godt, P. Behrens. Titel "The diversity of Zr-based MOFs"

The 7th International Workshop Characterization of Porous Materials: from Angstroms to Millimeters (CPM7), Delray Beach, USA. 2015. Autoren: A. M. Schneider, S. Lilienthal, J. Lippke, G. Zahn, T. von Zons, A. Godt, P. Behrens. Titel "Revealing adsorption mechanisms in MOFs: A molecular modeling approach"
