
Nanoporöse Polymernetzwerke: Strukturdynamik und Adsorption flüchtiger organischer Verbindungen

Dissertation von M.Sc. Hanna Krafczyk



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie

Ernst-Berl-Institut
Technische Chemie II





TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**„Nanoporöse Polymernetzwerke: Strukturdynamik und Adsorption
flüchtiger organischer Verbindungen“**

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von **Hanna Kraffczyk**

Erstgutachter: Prof. Dr. Marcus Rose
Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 13. November 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Januar 2024

Krafczyk, Hanna

Nanoporöse Polymernetzwerke: Struktur­dynamik und Adsorption flüchtiger organischer Verbindungen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-265546

Tag der mündlichen Prüfung: 08.01.2024



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Common Lizenz:
Namensnennung – Share Alike 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>

Kurzbeschreibung

Das Phänomen der Adsorption kann großflächig dazu genutzt werden, etablierte industrielle Prozesse, wie z.B. thermische Trennverfahren, durch nachhaltigere adsorptionsbasierte Alternativen zu ersetzen. Lange Zeit wurden für solche Anwendungen lediglich klassische Materialien wie Zeolithe und Aktivkohlen eingesetzt. Heutzutage steht vermehrt die Untersuchung neuartiger mikroporöser Gerüstverbindungen im Fokus, deren Herstellung sich durch eine hohe Variabilität einsetzbarer Netzwerkbausteine auszeichnet.^[1] So lassen sich Adsorbenseigenschaften gezielt auf Anforderungen ausgewählter Anwendungen zuschneiden. Im Gegensatz zu klassischen Adsorbentien, die rigide Strukturen besitzen, weisen die neuen Materialien häufig flexible Netzwerkeigenschaften auf, was während Adsorptionsprozessen zu strukturellen Veränderungen führen kann.^[2-3] Gleichzeitig folgt hieraus, dass sich während der Adsorption kein beobachtbares thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Dennoch werden Adsorptionsisothermen, die definitionsgemäß den Gleichgewichtszustand beschreiben sollen, standardmäßig zur Charakterisierung poröser flexibler Materialien eingesetzt.^[4]

In dieser Arbeit wird der Adsorptionsprozess am Beispiel verschiedener Adsorbentien aus zwei Materialklassen untersucht. Zu diesem Zwecke wurden zunächst ultrahochvernetzte Polymere (HCPs) und metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) unter Einsatz von Benzol-, Naphthalin- und Anthracen-basierten Netzwerkbausteinen synthetisiert. Dabei wird der Einfluss der Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystem auf die chemischen Oberflächeneigenschaften der Adsorbentien am Beispiel der Benzol- und Cyclohexan-Adsorption untersucht. Anhand der Reinstoffisothermen wird das Trennpotential der hergestellten Feststoffe für die adsorptionsbasierte Separation der beiden organischen Dämpfe durch verschiedene literaturbekannte Methoden evaluiert.

Letztlich befasst sich diese Arbeit am Beispiel der HCPs mit der Frage, inwiefern die strukturelle Integrität der Adsorbentien die Messung und Interpretation von Adsorptionsisothermen beeinflusst. Unter Berücksichtigung der Kinetik einzelner Isothermenpunkte wird eine neue Strategie zur Analyse von Adsorptionsisothermen vorgeschlagen. Diese Herangehensweise ermöglicht es, die Gesamtadsorption auf mehrere Prozesse unterschiedlicher Zeitskala aufzuteilen. Im Falle der HCPs lassen sich neben der klassischen Adsorption auch signifikante Einflüsse von Quellung des flexiblen Netzwerks identifizieren.



Abstract

Adsorption processes are of great interest for a diversity of technical applications such as gas storage or adsorption-based separation processes. While in the past classical materials like zeolites and activated carbons with rigid network properties were widely used, nowadays, the potential of novel microporous materials like MOFs, COFs and different kinds of polymer networks such as HCPs is investigated.^[1] The possibility to easily exchange reactants during their synthesis allows to create adsorbents with ideal adsorbent-adsorbate interactions, tailored for the desired application. Those novel adsorbents, however, display completely different network properties especially in terms of rigidity compared to the classical ones, leading to swelling and structural network changes upon adsorption.^[2-3] This behavior can prevent the adsorption process from reaching its thermodynamic equilibrium. Nevertheless, physisorption measurements, which, by the definition, are supposed to describe the thermodynamic adsorption equilibrium, are still the state-of-the-art method when it comes to the characterization of microporous flexible materials as well as evaluating their potential for specific applications.^[4]

In this work, adsorbents are prepared from two different classes of materials: hyper crosslinked polymers (HCPs) and metal-organic frameworks (MOFs). Using benzene-, naphthalene- and anthracene-based building blocks to form the respective networks, the impact of the extension of the delocalized π -electron system on the adsorbent's chemical surface properties is investigated by the adsorption of benzene and cyclohexane vapor. Additionally, various methods from literature are applied to the pure isotherms to evaluate the potential of the prepared adsorbents for the application in adsorption-based separation processes.

Lastly, this work addresses the question of how the structural integrity of flexible adsorbents affect the measurement and interpretation of adsorption isotherms, using HCPs as an example. We propose a new strategy to analyze adsorption isotherms by taking the kinetics of each isotherm data point into account. This approach allows the separation of the adsorption process into at least two subprocesses of different time scales. In the case of HCPs, significant influences of swelling of the flexible network can be identified in addition to classical adsorption.



Erklärung laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den _____

Name und Unterschrift



Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Marcus Rose dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat in einem tollen Arbeitskreis mit hervorragender Atmosphäre zu promovieren. Dabei möchte ich besonders hervorheben wie sehr ich wertschätze, dass er mir großen Gestaltungsraum bei meiner Themenwahl eingeräumt hat, sodass ich meine wissenschaftliche Neugier vollständig ausleben konnte! Vielen Dank Marcus!

Einen weiteren großen Anteil an dieser Arbeit haben all diejenigen, die mich seit dem ersten Tag der Promotion unterstützt haben. Dabei sind zunächst alle Bachelor- und Forschungsstudierende zu nennen: Duc Van Hoang, Lars Stoltenberg, Mirza Mujovi, Phillip Weigmann, Carl Vorbrueggen, Danny Stark, Sarah Engelhardt, Marius Wollrab und Pascal Schwager. Danke für eure Motivation und den tollen wissenschaftlichen Austausch! Besonders herzlich möchte ich mich bei Martin Lucas bedanken, der mir und allen Kollegen unermüdlich mit Rat und Tat zur Seite stand und steht und jede Pause mit seinen häufig grotesken Weisheiten und spannenden Geschichten zu einer besonderen macht. Danke Maddin! Ein riesen Dankeschön gilt auch allen Kollegen der Rose-Group, die dafür gesorgt haben, dass ich mich von meinem ersten Tag als Praktikantin bis zum letzten Tag der Promotion jeden Tag aufs neue gefreut habe, an die Uni zu gehen. Danke für eure Unterstützung im Labor, für die langen Diskussionen am Whiteboard, die vielen schönen Mittags- und Kaffepausen, mit und ohne Durak, und dafür, dass auch außerhalb des Arbeitsalltags auf unseren Ak Fahrten, diversen Ausflügen und Weihnachtsfeiern, am Sommerfest oder einfach beim Bouldern, Pizza essen und bei langen Abenden im Café Hess auf euren Einsatz gezählt werden konnte!

Letztlich möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich außerhalb des Unialltags unterstützt haben und meine Promotionszeit zu einem ganz besonderen Lebensabschnitt gemacht haben. Dazu gehört an erster Stelle meine Familie, die mich immer unterstützt und an mich geglaubt hat. Aber auch meine Freunde aus der Heimat und aus der Chemie, meine Sport-Buddies, meine wunderbaren Nachbarn aus dem alten Polizeipräsidium und die beste WG aller Zeiten, mit all ihren über 9 Jahre hinweg wechselnden Mitbewohnern, sind an dieser Stelle nicht wegzudenken. Ohne diese wundervollen Menschen, die mich mit regelmäßigen Auszeiten versorgt haben, wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Zu diesen Menschen gehört auch Christian Appel, der mir tagtäglich mit fachlichen Ratschlägen und emotionalem Support zur

Seite stand, der nie aufgegeben hat mich mit wertvollen Tips zu versorgen, gefragt und (meistens) ungefragt, und der mir immer den Rücken freigehalten hat und es mir so ermöglicht hat auch in stressigen und entmutigenden Phasen immer wieder zu meiner Motivation zu finden. Danke Christian!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	5
2.1	Poröse Materialien.....	5
2.1.1	Metallorganische Gerüstverbindungen.....	9
2.1.2	Poröse organische Polymere	12
2.2	Adsorption auf porösen Polymeren	21
2.2.1	Grundlagen der Adsorption	21
2.2.2	Mathematische Beschreibung von Sorptionsisothermen.....	27
2.2.3	Adsorptionskinetiken.....	30
2.2.4	Temperaturabhängigkeit von Adsorptionsprozessen	36
2.3	Flexibilität in mikroporösen Polymeren.....	37
2.3.1	Gate-Opening und Breathing Effekte	37
2.3.2	Quelleffekte	41
2.4	Adsorptionsbasierte Separation von Cyclohexan und Benzol.....	50
2.5	Methoden zur Evaluierung des Trennpotentials	55
3	Methoden und Experimentelles	59
3.1	Synthese von HCPs	59
3.1.1	Synthesemethode	59
3.2	Synthese von Al-Td-MOFs.....	63
3.2.1	Synthesemethode	63
3.2.2	Experimentelle Darstellung der Al-MOFs	64
3.3	Verwendete Chemikalien und Gase.....	67
3.4	Charakterisierungsmethoden	68
3.4.1	Röntgenbeugung	68
3.4.2	Röntgenfluoreszenzanalyse	69
3.4.3	Physisorptionsmessungen	70
3.4.4	Elementaranalyse	75
3.4.5	ATR-Infrarotspektroskopie.....	75
3.4.6	Magic-Angle-Spinning Kernresonanzspektroskopie	76
4	Ergebnisse und Diskussion	77
4.1	HCPs	78
4.1.1	1xx-HCPs - Variation eingesetzter Linker-Äquivalente und Monomere	78

4.1.2	Einfluss der „Monomer-Größe“ auf die HCP-Porosität.....	98
4.1.3	1x2-HCPs - Variation des Linker-zu-Säure-Verhältnisses	100
4.2	Al-Td-MOFs	102
4.2.1	Synthese von Al-Td-MOF-HC.....	102
4.2.2	Linker-Variation im Al-Td-MOF	105
4.2.3	Einfluss der solvothermalen Behandlung	119
4.2.4	Reproduzierbarkeit der Al-Td-MOFs	121
4.3	Adsorptionsbasierte Gasphasenseparation von Benzol und Cyclohexan	126
4.3.1	Al-Td-MOF zur Gasphasenseparation von Benzol und Cyclohexan	126
4.3.2	HCPs zur Gasphasenseparation von Benzol und Cyclohexan	136
4.4	Benzol-Adsorption auf HCPs	141
4.4.1	Benzol-Adsorptionskapazität – Einfluss des Vernetzungsgrads	142
4.4.2	Volumetrische Bestimmung der HCP-Quellung in Benzol.....	149
4.5	Neue Methode zur Bestimmung von Quellung bei Physisorptionsexperimenten	154
4.5.1	Methodenentwicklung zum effizienten Messen von Adsorptionskinetiken..	154
4.5.2	Unerreichbares Gleichgewicht - Physisorptionsmessungen auf GeOF	157
4.5.3	Physisorption und Quellung – ein Ansatz zur Trennung der Phänomene....	158
5	Zusammenfassung	169
I	Akürzungsverzeichnis	xi
II	Literaturverzeichnis	xviii
III	Anhang	xxxi

1 Einleitung

Die chemische Industrie ist mit einem Energieverbrauch von 53 TWh (2021) die energieintensivste Branche Deutschlands.^[5] 9 % des deutschlandweiten Verbrauchs entfallen auf diesen Industriezweig. Bei Erdgas, von dessen Verbrauch in etwa ein Drittel auch stofflich eingesetzt wird, sind es sogar circa 31 %. Neben enormen Umweltbelastungen, vor allem in Form von CO₂-Emissionen, ist dieser Verbrauch auch mit hohen Kosten verbunden, die durch externe Faktoren zudem hohen preislichen Schwankungen ausgesetzt sind. Sowohl der Wirtschaftsaufschwung nach der Coronapandemie im Jahr 2021, als auch der russische Angriffskrieg in der Ukraine 2022 hatten jeweils einen Anstieg des Gasindizes um mehr als 100 % zur Folge. Um die Wettbewerbsfähigkeit mit Konkurrenten aus dem Ausland zu gewährleisten, die wie beispielsweise die USA deutlich geringeren Energiepreisschwankungen ausgesetzt sind, versucht die chemische Industrie seit einigen Jahren ihren Energieverbrauch zu senken. Schon vor der Coronapandemie sank dieser im Vergleich zum Referenzjahr 1990 um ~19 %.

Die energieintensivsten Prozesse eines chemischen Produktionsstandortes stellen häufig die thermischen Trennprozesse dar, auf die in etwa 40 % des Gesamtverbrauchs zurückzuführen sind.^[6] Dabei stellt die Trennung Leichter Kohlenwasserstoffe (C1-C9) laut *Scholl* und *Lively* eines der sieben wichtigsten Trennprobleme überhaupt dar.^[7] Besonders herausfordernd gestaltet sich die Trennung von Benzol (Bz) und Cyclohexan (Ch), die sehr ähnliche chemische Eigenschaften besitzen und in ihrem Siedepunkt lediglich um 0.6 °C voneinander abweichen. Zusätzlich bildet sich bei einem Ch-Anteil von 45 % ein azeotropes Gemisch mit einem Siedepunkt von 77.5 °C. Industriell wird die Bz/Ch-Trennung deshalb häufig mittels azeotroper Destillation durchgeführt. Diese ist sehr energieintensiv, was in hohen Betriebskosten resultiert. Durch die zusätzlich hohen Investitionskosten ist der Betrieb der azeotropen Destillation nur bei einem Benzolanteil von mindesten 90 % im Feed wirtschaftlich, sodass alternative Trenntechniken von großem industriellen Interesse sind.^[8-9] Hier bietet sich die selektive Gasadsorption an, die basierend auf verschiedenen Affinitäten von Benzol und Cyclohexan zu einem ausgewählten Adsorbens basiert. Aber auch die Trennung durch Größenausschluss oder kinetische Effekte ist möglich.

Bislang werden industrielle adsorptionsbasierte Trennprozesse durch den Einsatz von Zeolithen und Aktivkohlen dominiert, die kommerziell und günstig verfügbar sind. Die Substitution der kommerziellen Feststoffe durch neuartige poröse Adsorbentien, deren Eigenschaften gezielt auf ausgewählte Anwendungsbeispiele zugeschnitten werden können, ermöglicht deutliche Effizienzsteigerungen der bisherigen Prozesse. Gleichzeitig können mit einer breiten Auswahl poröser Adsorbentien neue Anwendungsfelder erschlossen werden.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe neuer poröser Adsorbentien entwickelt, die für verschiedenste industrielle Anwendungen in Betracht gezogen werden, wie Katalyse, adsorptionsbasierte Kälte- und Wärmeerzeugung oder auch als Material in Sensoren. Im Rahmen dieser Arbeit werden die ultrahochvernetzten Polymere (engl.: *hyper-crosslinked polymer*, HCP) und die metallorganischen Gerüstverbindungen (engl.: *metal organic frameworks*, MOFs) untersucht. HCPs und MOFs sind nanoporöse Polymere, die sich neben einer sehr hohen spezifischen Oberfläche (engl.: *specific surface area*, SSA), zusätzlich durch einfach und gezielt veränderbare Struktureigenschaften auszeichnen, was ihnen großes Potential für adsorptionsbasierte Anwendungen verleiht. Während HCPs in der Regel aus kovalent verknüpften organischen Monomerbausteinen bestehen, die amorphe Netzwerke ausbilden, sind MOFs in die Kategorie der Koordinationspolymere einzuordnen. MOFs setzen sich aus einzelnen Metallzentren bzw. Metallclustern zusammen, die über organische Linker miteinander zu einem kristallinen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden. Durch die Variation eingesetzter Monomere bzw. Liganden und Metallzentren lassen sich poröse Adsorbentien mit definierten chemischen und textuellen Eigenschaften herstellen.^[10]

Während die klassischen Aktivkohle- und Zeolith-Adsorbentien rigide Netzwerkstrukturen besitzen, zeichnen sich die neuartigen Polymer-basierten Netzwerke häufig durch flexible Eigenschaften aus. Externe Einflüsse wie Temperaturveränderungen oder Adsorption im Porensystem der Feststoffe können zur Expansion oder Kontraktion der Porenstruktur führen. Diese Netzwerkveränderungen können in verschiedene Unterkategorien eingeteilt werden, die sich mechanistisch unterscheiden. Sowohl in MOFs als auch in HCPs ist das Phänomen der Quellung beobachtbar. Der Quellungsprozess ist per Definition eine Volumenvergrößerung eines Feststoffs, die mit der Aufnahme von Fluidteilchen in freien Hohlräumen verbunden ist. Im Kontext Adsorption beschreibt Quellung die graduelle Vergrößerung des zugänglichen Porenvolumens eines Adsorbens während der Einlagerung von Gast-Molekülen in das Porensystem. Die Absorption von Fluiden führt zu Veränderungen der mechanischen Eigenschaften des gequollenen Materials und kann, wenn sie in engen Räumen stattfindet,

zusätzlichen Druck erzeugen, der zu verschiedenen Verformungen des gequollenen Materials führt.^[11]

Wie rigide Adsorbentien werden auch die flexiblen Netzwerkverbindungen in der Regel mit Hilfe von Physisorptionsexperimenten untersucht. Dabei konnte in der Vergangenheit eine Vielzahl an Beobachtungen gemacht werden, die so bei rigiden Adsorbentien nicht bekannt sind, wie beispielsweise irreversible Hystereseerscheinungen oder ungewöhnliche Temperaturabhängigkeiten, die in der Regel auf Quellprozesse zurückgeführt werden. Eine Frage die dabei kaum aufkommt, ist die nach dem thermodynamischen Gleichgewicht, sodass Physisorptionsmessungen nach wie vor *state-of-the-art* sind, wenn es um die Charakterisierung mikroporöser Materialien und die Bewertung ihres Potentials für adsorptionsbasierte Anwendungen geht.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit drei Kernthemen:

1. Der Synthese und Charakterisierung literaturbekannter HCPs und neuartiger MOFs
2. Dem Potential der hergestellten Adsorbentien in der adsorptionsbasierten Trennung von Cyclohexan und Benzol
3. Dem Einfluss flexibler Netzwerkeigenschaften auf die Adsorption

Die Synthese und Charakterisierung der HCPs wird in Kapitel 4.1 vorgestellt. Die HCPs werden durch externe Vernetzung der Monomere Benzol (B), Naphthalin (N) oder Anthracen (A) dargestellt. Durch Variation der Konzentration der vernetzenden Moleküle soll der Vernetzungsgrad variiert werden, der für die flexiblen Polymereigenschaften eine zentrale Rolle spielt. Während die HCP-Synthese unter Einsatz eines klassischen *Lewis*-Säure Katalysators wie AlCl_3 oder FeCl_3 schon von einer Reihe von Autoren untersucht wurde,^[12-16] erfolgt im Rahmen dieser Arbeit die HCP-Darstellung, entsprechend der Syntheseroute von *Schute et al.*^[17], *Brønsted*-Säure katalysiert mit Trifluormethansulfonsäure (TFMSA).

Die Darstellung der MOFs in Kapitel 4.2 erfolgt entsprechend der Syntheseroute von *Fischer et al.*^[18], die tetraedrisch koordinierte Aluminium-Zentren über Hydrochinon (HC)-Liganden miteinander verknüpfen. In Analogie zu den HCPs wird der organische Ligand auch während der MOF-Synthese variiert. Hier werden neben dem HC-basierten MOF auch MOFs auf Basis von 2,6-Dihydroxynaphthalin (DHN) und 4,4'-Biphenyl (BP) hergestellt.

Alle synthetisierten Materialien werden abschließend über N_2 -Physisorption, Elementaranalyse (EA), ATR-Infrarot-Spektroskopie (ATR = engl.: *attenuated total reflection*, deutsch: abgeschwächte Totalreflexion), Magic-Angle-Spinning-Kernresonanzspektroskopie (MAS-

NMR) hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Zur Integritätsprüfung der hergestellten MOFs werden zusätzlich Röntgenpulver Diffraktogramme aufgenommen (PXRD = engl.: *powder x-ray diffraction*).

In Kapitel 4.3 wird das Potential der hergestellten HCPs und MOFs für die Trennung von Benzol und Cyclohexan über Physisorptionsdaten der Reinstoffe abgeschätzt. Dazu werden unter anderem Bz-Selektivitäten aus den Reinstoffisothermen über das Modell der *Ideal Adsorption Solution Theory* (IAST) berechnet. Die Abhängigkeit des Trennpotentials von der Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystem der eingesetzten Monomere bzw. Linker wird untersucht.

Abschließend befasst sich die Arbeit mit der Frage, wie Quellung und strukturelle Integrität der Adsorbentien die Messung und Interpretation von Physisorptionsexperimenten beeinflussen. Als Beispielsystem wird in Kapitel 4.4 die Benzol-Adsorption auf verschiedenen HCPs gewählt. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Abhängigkeit der Physisorptionsergebnisse im Hinblick auf potenzielle Quellphänomene vom HCP-Vernetzungsgrad gelegt, da ein steigender Vernetzungsgrad mit zunehmender Netzwerkrigidität einhergehen sollte. Die Arbeit wird in Kapitel 4.5 mit der Vorstellung einer neuen Methode abgeschlossen, die unabhängig vom Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts der Physisorptionsdatenpunkte einen repräsentativen Vergleich zwischen flexiblen Adsorbentien ermöglichen soll.

2 Stand der Forschung

Dieses Kapitel gibt einen grundlegenden Überblick in für diese Arbeit relevante Thematiken und bettet diese in den Kontext aktueller Literatur. Begonnen wird dabei in Kapitel 2.1 mit einem Einblick in die Welt poröser Materialien, wobei neben der synthetischen Darstellung und den Materialeigenschaften ein Hauptaugenmerk auf deren Anwendbarkeit als Adsorbens in adsorptionsbasierten Prozessen gelegt wird. Als klassische und bereits industriell stark vertretende Adsorbentien werden zunächst Aktivkohle und Zeolithe vorgestellt, gefolgt von einer ausführlichen Beschreibung metallorganischer-Gerüstverbindungen (MOFs) und ultrahochvernetzter Polymere (HCPs), die Hauptbestandteil dieser Arbeit sind. In Kapitel 2.2 folgt dann die Beschreibung grundlegender Prinzipien von Adsorption auf porösen Materialien, die von der Vorstellung verschiedener mathematischer Modelle zur Beschreibung des Adsorptionsprozesses aus thermodynamischer und kinetischer Sicht begleitet wird, und die zudem breitflächig zur Charakterisierung poröser Materialeigenschaften eingesetzt werden. Im Anschluss werden in Kapitel 2.3 dynamische Effekte thematisiert, die im Kontext der Adsorption erst seit Beginn der Untersuchungen von Adsorbentien mit flexiblen Netzwerkeigenschaften, wie sie auch bei einigen MOFs und HCPs vertreten sind, von Relevanz sind. Im besonderen Fokus stehen dabei Quelleffekte sowie Herausforderungen die mit der Charakterisierung solcher dynamischen Effekte einhergehen. Schlussendlich befassen sich Kapitel 2.4 & 2.5 mit einem konkreten industriellen Beispiel, der adsorptionsbasierten Trennung von Cyclohexan und Benzol, sowie gängigen Methoden, die es erlauben das Trennpotential in porösen Materialien anhand von Reinstoff-Adsorptionsmessungen zu evaluieren.

2.1 Poröse Materialien

In der Natur existieren porösen Materialien seit mehreren Millionen Jahren, wo sie in Form von Kohle, Zeolithen und in biologischem Gewebe vorkommen. Heutzutage wird eine Vielzahl poröser Stoffe, wie poröse Polymere, (metall-) organische Gerüstverbindungen, Zeolithe oder Aktivkohlen, synthetisch hergestellt.^[19] Im Vergleich zu nicht-porösen Stoffen besitzen poröse Materialien neben einer sichtbaren (geometrischen) Oberfläche A_{geo} , die sich aus der Geometrie von Partikeln ableiten lässt, zusätzlich eine innere Oberfläche, die durch intrapartikuläre

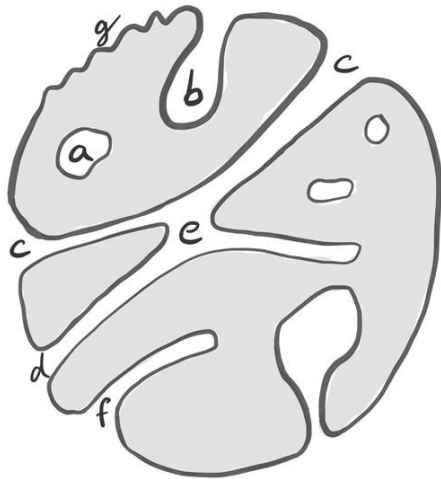


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Querschnitts eines porösen Feststoffes. A) a-f: Beispiele verschiedener Porentypen bezüglich Zugänglichkeit und Form. g: Rauigkeit der externen Oberfläche. In Anlehnung an [21].

Hohlräume gebildet wird.^[20] Ist die Breite solcher Hohlräume kleiner als deren Tiefe, werden sie als Poren bezeichnet. Das daraus resultierende Verhältnis aus Hohlraumvolumen (=Porenvolumen V_{tot}) zum Gesamtvolumen wird über die dimensionslose Kennzahl der sogenannten intrapartikulären bzw. strukturellen Porosität ϵ beschrieben. Davon ist die textuellen Porosität zu unterscheiden, welche die Ausbildung von Hohlräumen zwischen Partikeln beschreibt und von der Partikelform und -größe sowie deren Rauigkeit (Abbildung 1g) abhängt.^[21]

Da Poren sowohl in natürlichen als auch in synthetischen Materialien mit den unterschiedlichsten Eigenschaften vorkommen, werden sie zur Vereinfachung entsprechend ihrer Porengröße, -Form und -Zugänglichkeit kategorisiert. Grundsätzlich wird zwischen zylindrisch (Abbildung 1c, f), schlitzförmig und sphärisch geformten Poren, trichterförmigen (Abbildung 1b) oder Flaschenhalsporen (Abbildung 1d) unterschieden.^[21] Die gängigste Kategorisierung erfolgt jedoch gemäß der Porengröße. In Abhängigkeit ihres Porendurchmessers D_p wird entsprechend der IUPAC-Richtlinien (IUPAC = *International Union of Pure and Applied Chemistry*), zwischen Makroporen ($D_p > 50 \text{ nm}$), Mesoporen ($2 \text{ nm} \leq D_p \leq 50 \text{ nm}$) und Mikroporen (μp , $D_p < 2 \text{ nm}$) unterschieden, wobei letztere häufig nochmals in Super- ($D_p = 0.7\text{-}2 \text{ nm}$) und Ultramikroporen ($D_p < 0.7 \text{ nm}$) unterteilt werden.^[20, 22] Die Größenverteilung von Poren (*engl.: pore size distribution*, PSD) sowie ihre Konnektivität mit kleineren oder größeren Poren hat entscheidenden Einfluss auf Massentransporteigenschaften von Adsorptionsprozessen. Entsprechend der Zugänglichkeit von Poren für Fluide wird außerdem zwischen offenen und geschlossenen Poren differenziert. Während offene Poren (Abbildung 1b-f) mit der externen Festkörperoberfläche verbunden sind, liegen geschlossene Poren komplett isoliert im Adsorbens vor, sodass sie nicht von vorbeiströmenden Fluiden erschlossen werden können und folglich keinen aktiven Beitrag zu adsorptionsbasierten Prozessen leisten (Abbildung 1a). Stattdessen tragen geschlossene Poren maßgeblich zur Ausbildung makroskopischer Eigenschaften wie der Bulkdicke, der mechanischen Festigkeit und der Wärmeleitfähigkeit bei.

Während der Entstehung eines porösen Feststoffes können in Abhängigkeit der Bindungsreversibilität, geordnete (kristalline) oder ungeordnete (amorphe) Strukturen

entstehen. Charakteristisch für geordnete Materialien ist eine sich periodisch wiederholende Anordnung von Einheitszellen in zwei oder drei Raumrichtungen aus der sich eine Fernordnung ausbildet. In Systemen mit zunehmend ungeordneten Charakter verliert der Feststoff diese Fernordnung, behält dabei jedoch noch seine Nahordnung, bevor der Feststoff im vollständig amorphen Zustand vorliegt. Während eine irreversible Bindungsbildung häufig zu kinetisch gesteuerten und damit zu ungeordneten Produkten führt, ermöglicht eine hohe Bindungsreversibilität durch kontinuierliche Neuformierung und gleichzeitigen Reparaturen von Netzwerkdefekten die Ausbildung der thermodynamisch bevorzugten, häufig kristallinen Struktur.^[23-24]

Die natürlich vorkommenden Zeolithe und porösen Kohlen, sowie ihre synthetisch hergestellten Vertreter, können direkt in das Schema eingeordnet werden. Während poröse Kohlen klassische Vertreter von ungeordneten Materialien sind, besitzen Zeolithe eine dreidimensionale mikroporöse Kristallstruktur, die aus eckenverknüpften AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern aufgebaut ist.^[25-26] Der Ladungsausgleich der AlO_4^- -Bausteine erfolgt durch die Einlagerung positiver Gegenionen in der Porenstruktur. Durch die nahezu unbegrenzte Zahl an Konnektivitäten der Tetraeder-Bausteine, die flexible Variation des Si/Al-Verhältnisses und die Möglichkeit, nicht-metallische Tetraederzentren durch Metallzentren zu ersetzen, existiert eine Vielzahl verschiedener Zeolithe, die in der Datenbank der *International Zeolite Association* registriert sind.^[27] Durch ihre großen inneren Oberflächen (*engl.: surface area, SA*) gepaart mit einer engen PSD und einer einheitlichen Porenform, die direkt auf die Struktur des Kristallgitters zurückzuführen ist, finden sich Zeolithe häufig in der Funktion des Molsiebs wieder, die zur Trennung von Stoffgemischen über Größenausschluss eingesetzt werden. Ihre Hauptanwendung besteht allerdings in der Nutzung als Ionentauscher v.a. in Waschmitteln, wobei das Gitter-Ion durch ein Kation gleicher Ladung ersetzt wird. Zusätzlich ermöglicht der Einbau redoxaktiver Metallzentren den Einsatz in (größenselektiven) katalytischen Prozessen.^[28-30]

Aktivkohle (*engl.: activated carbon, AC*) wird bereits seit der industriellen Revolution 1808 in industriellen Adsorptionsprozessen verwendet und kann der Kategorie ungeordneter poröser Materialien zugeordnet werden. Sie wird durch Carbonisierung kohlenstoffhaltiger Rohstoffe, wie Holz, Kohle, Erdöl oder auch Knochen und Kokosnussschalen, gefolgt von einem Aktivierungsschritt gewonnen. Dieser Aktivierungsschritt ist maßgeblich für die final bestehende Porenstruktur verantwortlich. Er kann sowohl mittels Wasserdampf- bzw. CO_2 -Aktivierung bei 800–1000°C als auch chemisch, im Detail durch Imprägnierung mit Zn-haltigen Lösungen oder Phosphorsäure gefolgt von einer abschließenden thermischen Behandlung bei niedrigeren Temperaturen erfolgen.^[29] Das resultierende Produkt besteht aus miteinander

verbundenen Kohlenstoff-Sechsringen, die eine mikrokristalline offenporige Struktur ausbilden. Das Porensystem setzt sich zu großen Anteilen aus Mikroporen zusammen, die über sogenannte Transportporen in der Größenordnung von Makro- und Mesoporen miteinander verbunden sind.^[31] Die Polarität der AC-Oberfläche lässt sich über die Herstellungsbedingungen regulieren, wobei reduzierende Bedingungen häufig zu hydrophoben Oberflächen führen, während oxidierende Bedingungen die Formierung hydrophiler Oberflächenfunktionalitäten begünstigt.^[29]

In vielen adsorptionsbasierten industriellen Prozessen werden aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit und geringen Kosten hauptsächlich Aktivkohlen und Zeolithe eingesetzt.^[32-33] Um die Effizienz und spezifische Leistung bestehender Prozesse zu erhöhen sowie zur Erschließung neuer sorptionsbasierter Industrieanwendungen, wird an der Optimierung bekannter Feststoffe sowie an einer Vielzahl neuer poröser Materialien geforscht. Das Ziel dieser Forschungsanstrengungen besteht darin, charakteristische Oberflächeneigenschaften und Netzwerkstrukturen zu erzeugen, die gezielt für die Verwendung in ausgewählten Adsorptionsprozessen zugeschnitten werden können.^[2] In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl an neuen Verbindungen synthetisiert, wobei sich vor allem Materialien, die auf organischen Bausteinen basieren, enormer Beliebtheit erfreuen. Das liegt in der großen Auswahl an organischen Molekülen mit verschiedensten Funktionalitäten und der daraus resultierenden synthetischen Diversität begründet. Die Synthese poröser Materialien kann modular erfolgen, wobei einzelne Bausteine durch definierte Reaktionen funktioneller Gruppen miteinander verknüpft werden, woraus eine „planbare“ Netzwerkstruktur entsteht. Klassische Vertreter modularer Netzwerke sind metallorganische Gerüstverbindungen, (engl.: *metal organic frameworks*, MOFs), kovalente organische Gerüstverbindungen (engl.: *covalent organic frameworks*, COFs) und kovalente Triazin Netzwerke (engl.: *covalent triazine frameworks*, CTFs). Auf der anderen Seite stehen die vernetzten Polymere, zu deren Vertretern beispielsweise ultra-hochvernetzte Polymere (engl.: *hyper-cross-linked polymers*, HCPs) oder Polymere intrinsischer Mikroporosität (engl.: *polymers of intrinsic microporosity*, PIMs) zählen. Bei vernetzten Polymeren sind die Verknüpfungsstelle einzelner Monomere nicht bzw. nur teilweise durch funktionelle Gruppen vorhersagbar, sodass die Netzwerkgeometrie lediglich durch sterische Hinderung oder Mesomerie- bzw. Isomerie-Effekte der eingesetzten Monomere beeinflusst werden kann. Vernetzte Polymere und modulare Gerüstverbindungen, die lediglich aus leichten, nicht-metallischen Elementen aufgebaut sind, werden in der Literatur häufig unter dem Begriff „Poröse Organische Polymere“ (POPs) zusammengefasst.^[19]

2.1.1 Metallorganische Gerüstverbindungen

Während die Gerüststruktur von POPs und Zeolithen jeweils ausschließlich auf organischen bzw. anorganischen Bausteinen basiert, setzt sich das Netzwerk von MOFs aus anorganischen Metallzentren zusammen, die koordinativ über multifunktionale organische Linker-Moleküle miteinander verknüpft sind und mehrdimensionale Netzwerkstrukturen ausbilden. MOFs werden deshalb auch als Hybridverbindungen bezeichnet und gehören damit zu der Klasse der Koordinationspolymere, die schon in den 1950ern von der Gruppe um *Saito* etabliert wurden.^[34] *Saito et al.* haben mit ihrer Arbeit gezeigt, dass sich durch Variation der eingesetzten organischen Linker die Topologie von Koordinationspolymeren beeinflussen lässt.^[34] Das Potential der Koordinationspolymere zur Ausbildung von 2D und 3D Netzwerken mit stabilen Poren zur Einlagerung von Gastmolekülen wurde allerdings erst 1990 durch *Robson* entdeckt,^[23, 35-37] bevor *Yaghi* im Jahr 1995 den Begriff *Metal-Organic Framework* einführte.^[38] Durch Variation der organischen Linker, des Metallzentrums oder auch der Synthesbedingungen lassen sich sowohl Oberflächenfunktionalitäten von MOFs als auch strukturelle Eigenschaften wie Kristallstruktur, Kristallitgröße, Porengröße und deren Form gezielt einstellen. Das gezielte Design von topologischen Eigenschaften wird in der Literatur als *reticular synthesis* bezeichnet.^[39-41]

In der Theorie setzen sich MOFs aus sogenannten primären und sekundären Bausteinen (*engl.: primary/secondary building units* PBU/SBUs) zusammen. Bei den PBUs handelt es sich um die Einzelbausteine, die bei der Synthese eingesetzt werden, also die Metall-Ionen und die bifunktionalen organischen Linker-Moleküle, die über eine Ligandenbindung miteinander verknüpft werden.^[42] Als organische Bausteine kommen folglich lediglich Lewis-Basen in Frage wie z.B. Carboxylate, Phosphate, Sulfonate, Amine und Nitrile. Als Metallzentrum wurden ursprünglich Übergangsmetalle aus der 3. Periode eingesetzt (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+}),^[38, 43-44] im Laufe der Zeit wurden aber auch MOFs auf Basis von Aluminium^[45-46], seltenen Erden^[47], Alkali^[48] und Erdalkalimetallen^[49-50] und sogar Edelmetallen wie Palladium^[51] synthetisiert. Dabei kommen als Präkursor Nitrate, Acetate, Sulfate, Chloride und Oxide der jeweiligen Metallionen zum Einsatz. Die Metallzentren werden durch die organischen Linker-Moleküle miteinander verknüpft, wobei es in Abhängigkeit der eingesetzten Metallpräkursor und Linker-Moleküle zur Ausbildung von Substrukturen mit definierter räumlicher Ausrichtung kommt. Bei diesen Substrukturen handelt es sich um die oben genannten SBUs. Der Einsatz von Chelatbildnern als Linker-Baustein führt zur Ausbildung besonders stabiler SBUs. Sowohl die SBUs als auch die organischen Linker sind maßgeblich für die finale räumliche Ausrichtung eines MOFs verantwortlich (Abbildung 2). SBUs sind nicht-isolierbare Bausteine, die im Laufe

der Synthesereaktion *in situ* geformt werden, wobei die Ausbildung der geometrischen Eigenschaften signifikant von den Synthesebedingungen abhängt.^[40]

Das wohl bekannteste und eines der ersten aus SBUs aufgebauten MOFs ist MOF-5 (Abbildung

3), das aus Zinknitrat Hexahydrat als Metallquelle und Terephthalsäure als organische PBU gewonnen wird.^[52] Während der Synthese bilden sich oktaedrische SBUs, die sich aus vier ZnO_4 Tetraedern zusammensetzen, die über sechs Carboxylat-Gruppen der organischen PBU miteinander verknüpft sind. Die Kohlenstoffatome der Carboxylat-Gruppen bilden dabei die Eckpunkte der oktaedrischen SBU aus. Durch Verbindung der SBUs über die linearen Terephthalsäure-Linker formt sich ein kubisches Netzwerk, mit den SBUs als Eckpunkte und Benzol-Linkern als Kanten.

Klassischerweise werden MOFs mittels Solvothermalsynthese dargestellt, wobei die PBUs in einem Glasgefäß oder einem Autoklav mit einem Lösungsmittel und ggf. zur Erhöhung der Reversibilität der Ligandenbindung mit einer Lewis-Base gemischt werden.^[53] Die Reaktionstemperatur übersteigt dabei den Siedepunkt des Lösungsmittels, welches sich in der Regel durch hochsiedende und polare Eigenschaften auszeichnet.^[42] Die Wahl des Lösemittels hat direkten Einfluss auf die

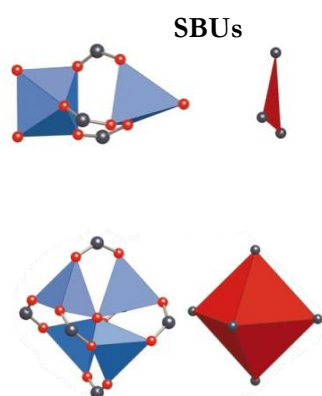
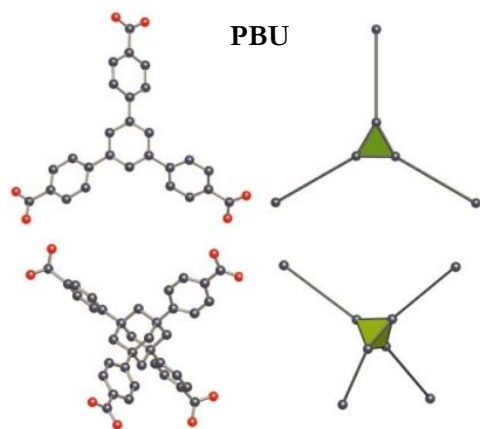


Abbildung 2: Die Wachstumsrichtung der MOF-Struktur wird sowohl durch die 3D-Ausrichtung der organischen PBUs vorgegeben (grün), als auch durch die 3D-Struktur der SBUs, die durch Koordination der funktionellen Gruppen der organischen PBUs (rot), an das Metallzentrum Polygone bzw. Polyhedrone aufspannen. Bildausschnitte aus Quelle [40].

Eigenschaften des MOFs. So konnte eine direkte Korrelation zwischen der Größe der Lösungsmittelmoleküle mit der Porengröße unter anderem von der Gruppen um *Huang et al.*^[54] und *He et al.*^[55] festgestellt werden. Zudem kann das Lösungsmittel durch Koordination mit den Metallionen aktiv auf die Ausbildung der finalen Struktur Einfluss nehmen^[56]. Neben der Wahl des Lösemittels spielt auch der pH-Wert der Reaktionslösung eine Rolle bei der Ausbildung der räumlichen Ausdehnung des MOFs. In beiden Fällen resultiert der Einfluss aus dem Grad der Deprotonierung des organischen Linkers, wobei die Koordinationszahl der Metallzentren und Netzwerkinterpenetration mit steigendem pH-Wert zunehmen.^[57] Die Kristallinität eines MOFs

hängt entscheidend von der Reaktionstemperatur ab, da sich mit steigender Temperatur die Löslichkeit der Reaktanten erhöht.^[53, 58] Neben der klassischen Solvo- bzw. Hydrothermalsynthese, ist die Gewinnung von MOFs ebenso mechanochemisch in einer Kugelmühle^[59], mikrowellengestützt^[60-62] oder elektrochemisch^[63] durchführbar. Anstelle von Salzen, wird bei letzterer Methode auf eine Metallelektrode als Metallquelle zurückgegriffen.

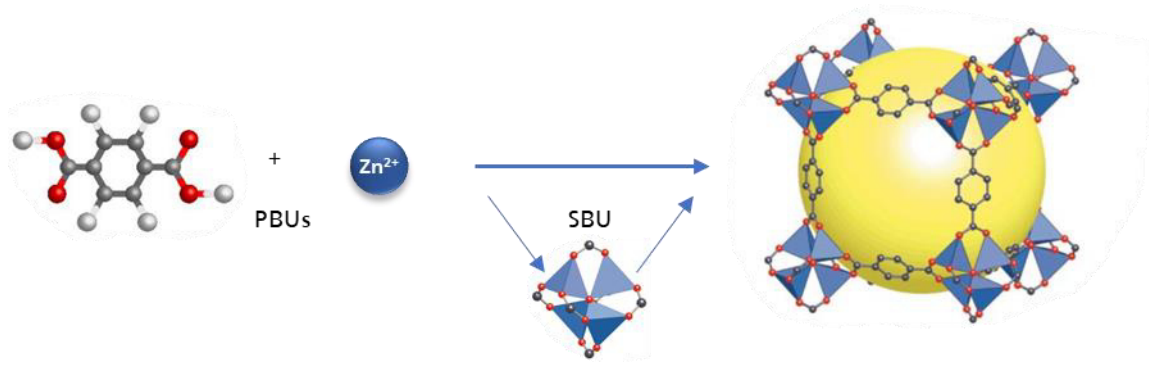


Abbildung 3. Reaktion zur Ausbildung von MOF-5 aus Zinknitrat Hexahydrat und Terephthalsäure als organische PBU. Abbildung in Anlehnung an Quelle [40].

Obwohl die Zahl der publizierten MOFs seit 2005 exponentiell ansteigt, besteht ihre größte Schwachstelle nach wie vor in ihrer thermischen und chemischen Stabilität besonders gegenüber Wasser oder sogar Luftfeuchtigkeit, was einem breiten industriellen Einsatz im Wege steht.^[64] Bei Kontakt mit Wasser kommt es in vielen MOFs zu einer sukzessiven Abfolge von Substitutionsreaktionen, wobei die Ligandenbindung zwischen organischem Linker und Metallion hydrolytisch gespalten wird. Während der organische Ligand protoniert wird, wird er am Metallzentrum durch Wasser oder eine Hydroxygruppen ersetzt.^[65-66] Die chemische Stabilität von MOFs hängt von der thermodynamischen Stabilität der Koordinationsbindung ab und kann entsprechend des HSAB (Hard/Soft Acid/Base) Prinzips von *Pearson* vorhergesagt werden.^[64, 67] Demnach bilden entweder harte *Lewis* Säuren, also Metallzentren mit hoher Ladungsdichte, stabile Komplexverbindungen mit harten Basen (niedriger pK_A -Wert der konjugierten Säure) aus, oder andersherum schwache Säuren (Metallionen mit niedriger Ladungsdichte) mit schwachen Basen (hoher pK_A -Wert der konjugierten Säure). Dem Prinzip folgend wurde beispielsweise die MIL-Serie von *Ferey et al.* synthetisiert, die hochvalente Metallionen (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) über Carboxyl-Linker miteinander verknüpft haben.^[64, 68-69] Die bekanntesten MOF-Vertreter, bei denen hingegen niedervalente Metallzentren zu einem chemisch stabilen MOF führen, sind die *Zeolitic Imidazol Frameworks* (ZIFs), die aus Zn^{2+} -Ionen und Imidazol als Linker synthetisiert werden, woraus sich tetraedrische SBUs bilden.^[43]

Sowohl MOFs, die auf einer Kombination aus harten *Lewis*-Säuren als Metallzentrum und harten basischen Linker-Molekülen basieren, als auch die MOFs, welche aus weichen *Lewis*-

Säuren und Basen hergestellt werden, weisen eine ähnliche Stabilität gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf auf. Allerdings unterscheiden sich beide MOF-Zusammensetzungen signifikant in ihrer Stabilität in wässrigen Säuren bzw. Basen. In saurer Lösung stehen Protonen in direkter Konkurrenz zu den Metall-Ionen, weshalb MOFs basierend auf niedervalenten Metallzentren und Linkern mit hohen pK_a -Werten, wie beispielsweise Azolate, im sauren Regime besonders instabil sind. Bei Verwendung von Carboxylat-Ionen als Linker zeigt sich das resultierende MOF hingegen in der Regel stabil in Gegenwart von Säure.^[64] Im basischen Regime sind besonders hochvalente Metallzentren von Zersetzungsreaktionen betroffen, die durch ihre hohe Ladungsdichte eine hohe Affinität gegenüber der Hydroxyl-Ionen aufweisen. Neben der thermodynamischen Stabilität sind außerdem kinetische Faktoren für die Stabilität entscheidend. Das zeigt sich z.B. an den isostrukturellen UiO-MOFs (UiO: *University of Oslo*) UiO-66, UiO-67 und UiO-68, die basierend auf der gleichen SBU aufgebaut sind und sich lediglich in der Länge des organischen Linker unterscheiden.^[44] Anders als mittels HSAB vorhergesagt, unterscheiden sich diese MOFs signifikant in ihrer chemischen Stabilität. Laut *Wang et al.* erschweren kurze und rigide Linker die sterische Zugänglichkeit zum Metallzentrum, was in einer erhöhten Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion resultiert.^[64, 70] Dementsprechend führen sowohl sterisch anspruchsvolle Linker als auch SBUs zu einer erhöhten MOF-Stabilität.^[64]

Neben den gezielt einstellbaren Oberflächeneigenschaften zeichnen sich MOFs vor allem durch ihre hohen Oberflächen aus, sodass sie trotz ihrer Instabilität für eine Vielzahl von Anwendungen untersucht werden und mittlerweile auch industriell hergestellt werden. Bereits das 2005 erstmals hergestellte MOF-5 besitzt eine spezifische Oberfläche von $2900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[52] Das Material mit der bis heute größten synthetisierten Oberfläche ist allerdings DUT-60, das mit einer spezifischen Oberfläche von $7836 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ lediglich $2741 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ unterhalb der theoretisch berechneten maximal erreichbaren Porosität für Phenyl-basierte MOFs liegt. Die theoretische Oberfläche wächst mit steigender Linker-Länge bis zum Erreichen einer Obergrenze von $10577 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[71-73]

2.1.2 Poröse organische Polymere

Kovalente Organische Gerüstverbindungen

2005 konnte die Klasse der kristallinen porösen Polymere um die kovalenten organischen Gerüstverbindungen (COFs) durch die Gruppe um *Yaghi* erweitert werden.^[74] Die Synthese von COFs basiert wie die von MOFs auf der Verknüpfung von SBUs. Anstelle von Metallionen und mehrzähligen Liganden, werden hier organischen Bausteine als PBUs eingesetzt, die entweder

aufgrund ihrer Rigidität und einer definierten räumlichen Ausrichtung ihrer Bindungen direkt als SBU wirken oder die während der COF-Synthese *in-situ* SBUs ausbilden. Im Gegensatz zu vielen MOFs besitzen Boron-basierte COFs häufig eine hohe thermische Stabilität (500-600 °C), sind allerdings in vielen organischen Lösemitteln, in Wasser und in Gegenwart feuchter Luft ebenso häufig instabil.^[75]

Die zur COF-Synthese eingesetzten PBUs bestehen lediglich aus leichten Elementen (C, B, N, Si, O) und werden über reversible Kondensationsreaktionen unter Ausbildung heteroatomarer kovalenter Bindungen miteinander verknüpft.^[75-76] Durch Variation von Linkerfunktionalitäten und -symmetrien (C₂-, C₃-, C₄-, C₆-Drehachsen) lassen sich COFs mit verschiedensten Polaritäten und Netzwerkgeometrien synthetisieren.^[23, 77-78] Die ersten von *Yaghi et al.* hergestellten kristallinen COFs (Abbildung 4) wurden durch reversible Selbst- oder Co-Kondensation von multifunktionalen Boronsäure-Molekülen hergestellt. Der Einsatz der zweidimensionalen Bausteine 1,4-Benzol-Diboronsäure-Moleküle (BDBA) und Hexahydroxytriphenyl (HHTP) führte dabei zur Ausbildung der zweidimensionalen kristallinen COFs, COF-1 und COF-5, die BET-Oberflächen von 711 m² g⁻¹ bzw. 1590 m² g⁻¹ besitzen.^[74] Die Selbstkondensation der dreidimensionalen Bausteine TBPM bzw. TBPS resultiert hingegen in dreidimensionalen COFs, COF-102 und -103, mit BET-Oberflächen (BET = *Brunauer-Emmett-Teller*) von 3472 m² g⁻¹ und 4210 m² g⁻¹.^[79-80] Während die Linker-Symmetrie die räumliche Ausdehnung des Endprodukts entscheidend beeinflusst, ist die Rigidität sowohl für den Erhalt der SBU-Geometrie notwendig, als auch um das Netzwerk im trocknen Zustand vor dem Kollabieren zu bewahren.^[39]

Basierend auf den gewählten SBUs und der Bindungsbildungsreaktion lassen sich COFs in verschiedene Kategorien einteilen: Unter anderem die bereits vorgestellten Boron-basierten COFs (*boron-containing*), Imid-verknüpfte (*imide-linked*) und Imin-basierte (*imine-based*) sowie Triazin-basierte (*engl.: Covalent Triazine Frameworks, CTFs*) COFs.^[75, 77] Eine ausführliche Zusammenfassung über diese Materialien kann beispielsweise dem *Review Paper* von *Geng et al.*^[78] entnommen werden.

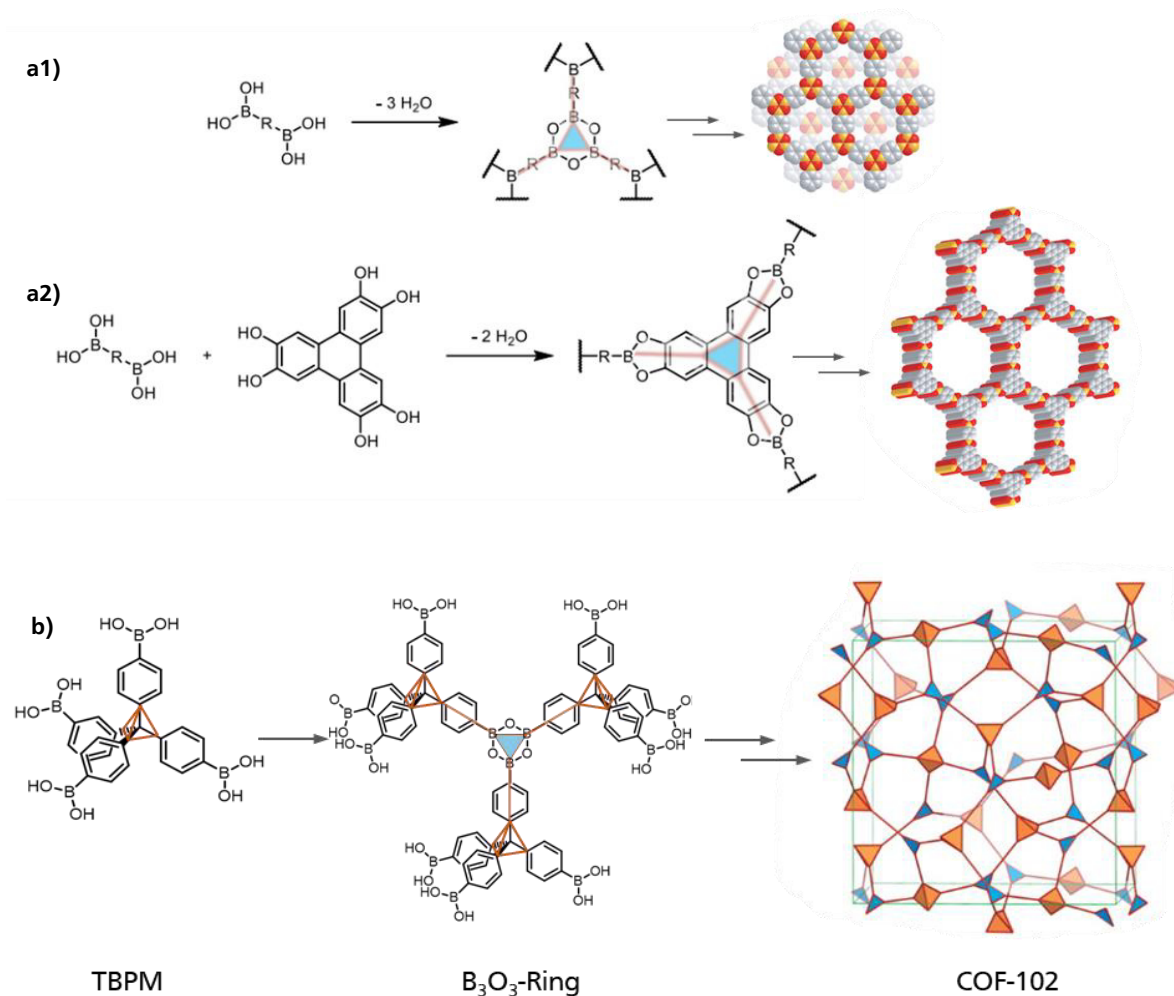


Abbildung 4: Von *Yaghi et al.* hergestellte Boron-basierte COFs. a1 und a2: Zweidimensionale COFs, COF-1 und COF-5.^[74] b: Dreidimensionales COF-102.^[79] Die SBUs, die die räumliche Ausdehnung der COF-Struktur vorgeben, sind in orange und blau hervorgehoben. Abbildung in Anlehnung an Quelle [74] und [79].

Die große Vielfalt nutzbarer SBUs mit verschiedensten Funktionalitäten eröffnet den COFs ein breites Anwendungsspektrum. Neben den klassischen Einsatzgebieten wie Adsorption^[81-82] oder Katalyse,^[83-85] können COFs unter anderem als Fluoreszenzsensoren,^[86] zum Wirkstofftransport^[87] oder durch ihr ausgedehntes π -Elektronensystem auch als Halbleitermaterialien in Betracht gezogen werden.^[88-89]

Mit ihrem MOF-analogen modularen Aufbau und ihrer geordneten kristallinen Netzwerkstruktur schlagen COFs eine direkte Brücke zwischen MOFs und ungeordneten porösen Polymeren, wie etwa den HCPs oder PIMs, die wie COFs in der Regel lediglich aus leichten organischen Bausteinen aufgebaut sind.

Ultrahochvernetzte Polymere

HCPs sind nanoporöse ungeordnete Feststoffe, die wie auch MOFs eine große funktionelle Vielseitigkeit aufweisen. Sie werden aus aromatischen Monomeren oder Polymer-Präkursoren

hergestellt, die über den Mechanismus der Friedel-Crafts Alkylierung zu amorphen und porösen Netzwerken polymerisieren. Die Entwicklungsgeschichte der HCPs wird von Polystyrol-basierten Polymeren geprägt und beginnt 1934 mit der ersten erfolgreichen Quervernetzung von Polystyrol über Divinylbenzol (DVB) durch Heuer und Staudinger.^[90] Die erste Generation quervernetzter Polystyrole (engl.: *crosslinked polystyrenes*, CPS), auch *gel-type* Polystyrole genannt, wurde durch lösungsmittelfreie radikalische Copolymerisation aus Styrol und 5 – 8 % DVB gewonnen. Diese gelartigen Copolymere besitzen keine permanente Porosität. Sie entsteht erst durch den Kontakt mit einem thermodynamisch guten Lösemittel, in dem die Polymere aufquellen, woraus sich ein zugängliches und permeables Porennetzwerk ausbildet. Diese Eigenschaft machte sich Gaetano D'Alelio zu Nutze, als er 1945 die Verwendung der CPS unter dem Begriff Polymerharz als Säulenmaterial für chromatographische Anwendungen patentierte.^[91] Permanente Porosität mit einer inneren Oberfläche von 20 – 300 m² g⁻¹ und einem Porenvolumen von 1 mL g⁻¹ wurde im folgenden Jahrzehnt durch die Erhöhung des DVB-Anteils auf 8 – 15 % und den Einsatz von Lösungsmittel erzielt, welches während der Vernetzungsreaktion als Porogen wirkt.^[92] In der Entwicklungsgeschichte der HCPs werden diesen Materialien als zweite Generation oder makroporöse Styrol Copolymere bezeichnet, obwohl sie mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 20 nm laut IUPAC zu den mesoporösen Materialien zählen.^[93-95]

Die Entwicklung der dritten Generation quervernetzter Polystyrol-basierter Polymere 1970 durch Davankov und Tsyurupa gilt als die Geburtsstunde der HCPs.^[94, 96] Polystyrol-basierte HCPs werden durch Quervernetzung vorgequollener linearer bzw. leicht vernetzter (0.3 - 0.2 % DVB) Polystyrolketten unter Einsatz von Lewis-Säuren (SnCl₃, AlCl₃, FeCl₃) als Mediator über einer klassische Friedel-Craft Alkylierung dargestellt.^[94, 97] Prinzipiell wird zwischen externer (*external crosslinking*) und interner Vernetzung (*internal crosslinking*) unterschieden. Beim *external crosslinking* werden multi-funktionale externe *Crosslinker*-Moleküle eingesetzt, die durch Reaktion mit dem eingesetzten Lewis-Säure Mediator in reaktive Elektrophile überführt werden. Jedes Linker-Molekül kann mehrere aromatische Einheiten des Polymer-Präkursors alkylieren, was letztlich zu dem gewünschten Quervernetzungseffekt der Polymerketten führt. Ursprünglich wurden Chloromethyl-basierte Linker-Molekülen wie 1,4-Bis-(chloromethyl)-biphenyl eingesetzt.^[96] Aber auch der Einsatz von *p*-Xylol-dichloride^[98-99], 1,3,5-Tris-(chloromethyl)-mesitylene^[100], Monochlorodimethylether^[96, 101] oder dem weniger toxischen Dimethoxymethan (DMM)^[94] führen zur erfolgreichen Darstellung ultrahochvernetzter Polystyrol-Netzwerke mit Oberflächen von über 2000 m² g⁻¹.^[97] Im Gegensatz dazu werden bei dem im Jahre 1999 von Veverka und Jerabek etablierten *internal crosslinking* die elektrophilen *crosslinking*-Funktionalitäten durch die Verwendung funktionalisierter Copolymere

(ursprünglich Styrol und 4-Vinylbenzylchlorid) direkt in den Polymer-Präkursor integriert.^[102] Die funktionellen Gruppen der Co-Polymere können sich dann direkt mithilfe des Lewis-Säure-Mediators mit den aromatischen Bestandteilen anderer Präkursor-Ketten vernetzen.^[13, 102-104] Analog zur Herstellung der Polystyrol-HCPs kann die HCP-Synthese auch über nicht Polystyrol-basierte Polymerketten erfolgen. Anstelle von Polystyrol kommen hier verschiedenste synthetische Polymere wie bromomethylierte Polysulfone^[101], Polyaniline^[105-106] oder Polypyrrole als Präkursor zum Einsatz, die intern oder extern miteinander verknüpft werden.^[107] 2014 gelang es *Meng et al.* mit DMM als quervernetzendes Molekül aus dem natürlich vorkommenden Lignin ein HCP herzustellen, das ohne pyrolytische Weiterbehandlung allerdings lediglich eine Oberfläche von $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufwies.^[108] Die HCP-Darstellung über die Vernetzung linearer oder leicht vernetzter Polymer-Präkursor wird in der Literatur allgemein als *post crosslinking* bezeichnet.

Die Methodik des *internal* und *external crosslinkings* kann auch auf die Quervernetzung von Monomeren anstelle von Polymer-Präkursoren übertragen werden. 2002 gelingt *Tsyurupa* und *Davankov* erstmals die Darstellung eines HCPs durch Quervernetzung einzelner Monomerbausteine über die Polykondensation von *p*-Dichloroxytol mit SnCl_4 als Mediator.^[101] *Wood et al.* synthetisieren daraufhin eine Reihe intern vernetzter HCPs auf Basis aromatischer Bis-(chloromethyl)-Monomere mit BET-Oberflächen von bis zu $1900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[109] Die Synthese der ersten extern vernetzten Monomer-basierten HCPs wurden 2011 unter dem Begriff des „*aromatic knitting*“ von *B. Tan et al.* etabliert, denen es so gelang aus nicht-funktionalisierten Monomeren, wie Benzol, Biphenyl oder 1,3,5-Triphenylbenzol, mit FeCl_3 als Mediator und DMM als *Crosslinker* HCPs mit permanenter Porosität darzustellen.^[13] Wie bei den extern vernetzten Polystyrol-HCPs können als Vernetzer sowohl aliphatische (DMM^[13], Formaldehyd^[110], Glyoxylsäure^[110]), als auch aromatische (1,4-Dimethoxybenzol^[111], Dibrom-*p*-Xylol^[112]) Moleküle eingesetzt werden. In Abbildung 5 sind die unterschiedlichen *crosslinking*-Methoden vergleichend dargestellt.

Das Konzept des *aromatic knittings* ermöglicht die Verwendung einer nahezu unlimitierten Zahl aromatischer Monomere, was unter anderem die Synthese von Bor-,^[113] Stickstoff-,^[113-115] Phosphor-,^[114] Schwefel-^[113, 116] oder Siloxan-haltigen^[117-118] HCPs ermöglicht und damit die gezielte Manipulation und Funktionalisierung der chemischen HCP-Oberflächeneigenschaften. Neben den Monomeren und Linker-Molekülen kann aber auch der eingesetzte Mediator die oberflächenchemischen Eigenschaften beeinflussen. So führt der Einsatz von Lewis-Säuren häufig zu Metallrückständen, was die Oberflächenpolarität erhöht. Am Beispiel von CTFs konnten *Cooper et al.*^[119] und *Xiong et al.*^[120] zeigen, dass die *Friedel-Crafts*-Alkylierung anstelle

von metallbasierten *Lewis*-Säuren auch mit *Brønstedt*-Säuren durchführbar ist. Dieses Konzept wurde von *Schute et al.*^[17] auf die HCP-Synthese übertragen. Dabei hat sich anhand von Wasserdampf-Physisorptionsexperimenten gezeigt, dass die HCP-Polarität durch den Einsatz von *Brønstedt*-Säuren wie Schwefelsäure (H₂SO₄) oder bzw. Trifluormethansulfonsäure (CF₃SO₃H, TFMSA) anstelle von FeCl₃ die Adsorptionskapazität signifikant sinkt. Bei Verwendung von Schwefelsäure konnte eine partielle Sulfonierung des Produktes beobachtet werden, was im Vergleich zu TFMSA zu einer leicht erhöhten Kapazität im hohen Relativdruckbereich der Wasserdampfisotherme führte.^[17]

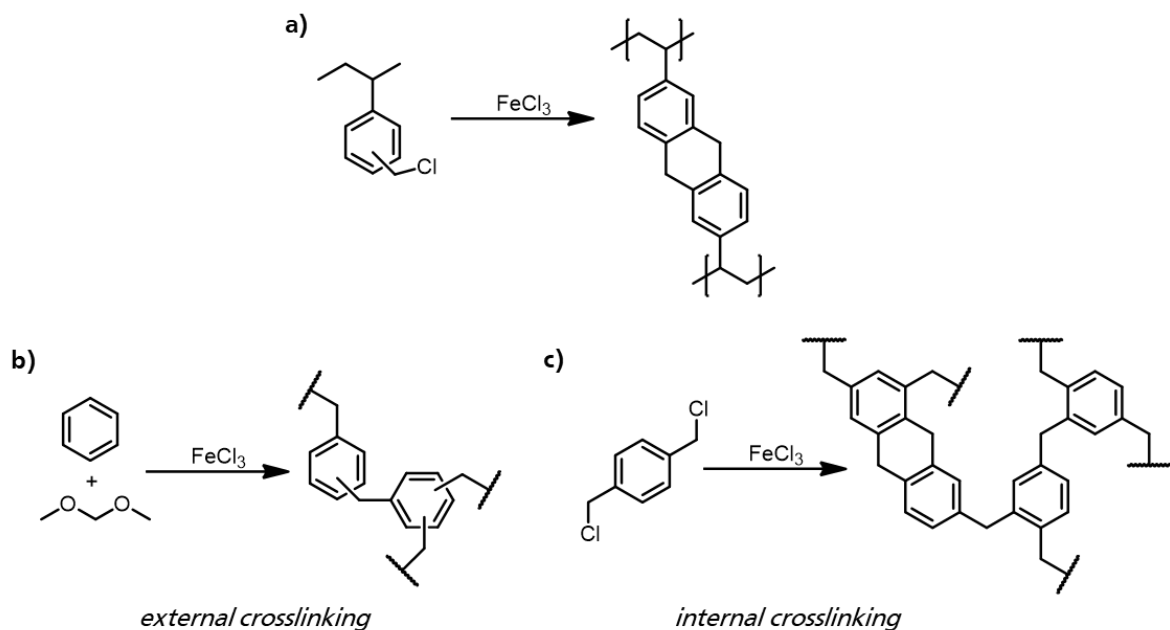


Abbildung 5: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Synthesemethoden zur Darstellung von HCPs unter Einsatz von FeCl₃ als *Lewis*-Säure Mediator. a) Vernetzung von Polystyrolketten über interne Chloromethyl-Linker. b) Externe Verknüpfung von Benzol über DMM. c) Interne Vernetzung des Monomers Bis-(chloromethyl)-Benzol über dessen Chloromethyl-Funktionalitäten.

Die Wahl des *Crosslinkers* und seine Konzentration in der Reaktionslösung hat zudem direkten Einfluss auf die Porengröße und Stabilität der HCP-Porenstruktur.^[13, 121] Die (Mikro-)Porosität von HCPs ist das direkte Resultat der hohen Anzahl rigider Quervernetzungen zwischen Monomeren bzw. Polymerketten. Bei der Synthese Monomer-basierter HCPs sind lediglich die Monomere im eingesetzten Lösungsmittel löslich, nicht aber das kontinuierlich wachsende Polymer, das beim Überschreiten einer gewissen Größe ausfällt und durch die darauffolgende Mikrophasenseparation im gequollenen Zustand im Lösungsmittel vorliegt. Auch die beim *post-crosslinking* eingesetzten linearen Polymerketten liegen aufgequollen in der Reaktionslösung vor. Dabei entstehen mit Lösungsmittel gefüllte Hohlräume, in denen die Mikroporen durch die Quervernetzung der umgebenden Polymerbausteine gebildet werden. Wird das Lösungsmittel entfernt, versuchen die Polymerketten die frei werdenden Hohlräume auszufüllen, was in einer

Verschiebung der Porengrößenverteilung (PSD) hin zu kleineren Durchmessern resultiert, und bei unzureichender Rigidität der Monomere und Crosslinker-Moleküle gepaart mit einem geringen Vernetzungsgrad bis zum Zusammenbruch des Porensystems führen kann.^[2, 92, 94, 122-124] Eine höhere Zahl an rigiden Quervernetzungen kann das Netzwerk allerdings vor dem vollständigen Kollabieren schützen, was zu der beobachteten permanenten Porosität in HCPs führt. Der Prozess der Porenbildung in HCPs wird in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Übersteigt die Konzentration des *Crosslinkers* in der Reaktionslösung einen kritischen Wert, lässt sich durch zunehmende sterische Hinderungen während der Vernetzungsreaktion und dem damit einhergehenden sinkenden Vernetzungsgrad häufig ein erneutes Absinken der Porosität und der Porenstabilität beobachten.^[94, 121, 123]

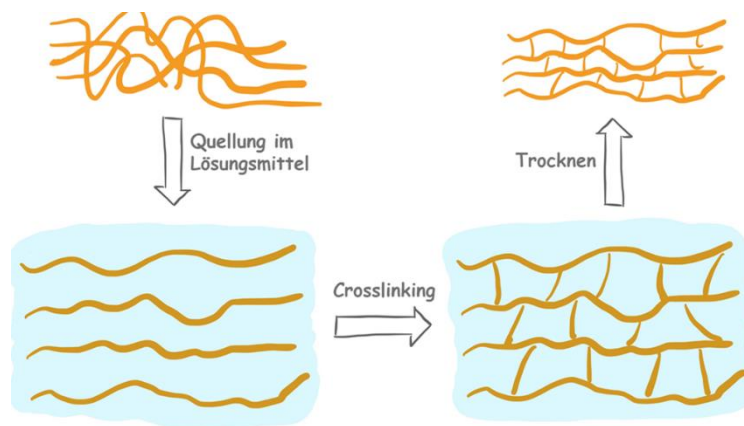


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Quervernetzung von linearen Polymerketten zu (mikro-)porösen ultrahochvernetzten Polymeren.

Bei vielen technische Anwendung von porösen Adsorbentien ist neben einer hohen Adsorptionskapazität der Massentransport innerhalb des Porensystems von entscheidender Bedeutung. Während HCPs eine hohe Oberfläche und ausgeprägte Porosität besitzen, fehlt es ihnen, bedingt durch ihren Bildungsmechanismus, an einer meso- und makroporösen Transportstruktur. Poröse Systeme, die sich lediglich aus Meso- und Makroporen zusammensetzen zeichnen sich in der Regel durch geringe Oberflächen aus wie beispielsweise die Mesoporen CPS zweiter Generation.^[121] Um beide Eigenschaften miteinander zu verknüpfen hat die Gruppe um *Lei Li et al.* ein SiO₂-haltiges HCP auf Basis von Phenylmethylsilicon hergestellt. Durch Entfernen der SiO₂-Anteile mit Fluorwasserstoffsäure konnten sowohl neue Mikroporen, als auch Mesoporen im HCP generiert werden.^[125]

Die HCP-Synthese zeichnet sich durch eine gute Reproduzierbarkeit, hohe Umsätze und die Nutzung kostengünstiger Reaktanten aus. Allerdings steht sie aufgrund ihres hohen E-Faktors in der Kritik, der sich aus stöchiometrischen Mengen an benötigtem Katalysator und den traditionell genutzten toxischen Lösemitteln, wie Dichlorethan (DCE), ergibt.^[17, 126] Der

Katalysator wird in der Regel im dreifachen Überschuss im Vergleich zum Monomer eingesetzt, weswegen die Bezeichnung als Mediator angebrachter erscheint.^[2, 17, 126] Zur Reduktion verwendeter toxischer Lösemittel kann die Synthese nicht nur nasschemisch, sondern auch lösemittelfrei mechanochemisch in einer Kugelmühle durchgeführt werden.^[127-128]

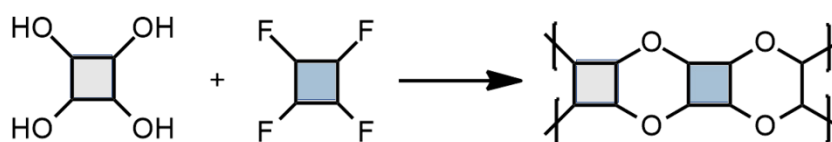
HCPs besitzen durch ihre hohe Oberfläche und chemische Stabilität, sowie durch die vielen Funktionalisierungsmöglichkeiten großes Potential für eine Vielzahl von Anwendungen wie Gasspeicherung^[129] und *Carbon Capture*,^[130] Adsorption von flüchtigen organischen Verbindungen (engl.: *volatile organic compounds*, VOCs)^[121] adsorptionsbasierte Trennprozesse,^[129, 131] Katalyse^[132-133] oder in der Sensorik^[134]. Polystyrol-HCPs werden seit den späten 1990ern auch kommerziell vertrieben, wobei als früheste Vertreter vor allem die Polymerharze von *Purolite International Ltd.* und *Rohm und Haas* (jetzt *Dow Chemicals*), die ihr makroporöses Polystyrol-Netzwerk unter dem Namen *Amberlite* vertreiben, hervorzuheben sind.^[94, 101, 135] Die Polymerharze kommen beispielsweise bei der Beseitigung organischer^[136] und anorganischer^[137] Komponenten aus (wässrigen) Lösungen zum Einsatz, sodass sie sowohl in der Lebensmittel-, als auch in der Abwasserbehandlung^[138] oder als stationäre Phase in der Chromatographie^[95] Anwendung finden.

Weitere poröse ungeordnete Materialien

Neben den bisher genannten Materialien existiert noch eine Vielzahl weiterer poröser Materialien, wie beispielsweise PIMs, CMPs (*conjugated microporous polymers*), PAFs (*porous aromatic frameworks*), EOFs (engl.: *element organic frameworks*) oder OFCs (*organic framework from cyclotrimerization*, OFC), deren Porennetzwerke alle über irreversible Bindungen geformt werden und amorph sind. Eine ausführliche Zusammenfassung dieser Polymere kann dem *Review Paper* von *Mohamed et al.*^[19] entnommen werden. Im Folgenden werden kurz die PIMs und EOFs vorgestellt, die im Laufe dieser Arbeit später nochmals aufgegriffen werden.

PIMs unterscheiden sich in der Art der Porenbildung signifikant von den bisher vorgestellten Vertretern (mikro-)poröser Polymere, deren Porensysteme aus der Verknüpfung bzw. Quervernetzung einzelner Bausteine resultieren. In PIMs entsteht die Porosität häufig durch ineffizientes Zusammenlagern mehrerer Polymerketten, die während nicht-reversibler Kondensationsreaktionen gebildet werden. Dabei werden rigide Monomere mit tetraedrisch gebundenem Kohlenstoff verwendet, welcher dafür verantwortlich ist, dass das Polymer den Raum um sich herum nur ineffizient ausfüllen kann. Der dabei entstehende Freiraum zwischen einzelnen Polymerketten bildet so nach Entfernen des Lösemittels ein offenes Porensystem aus.^[3, 23, 139-140] PIMs werden häufig durch Kondensation von einem *o*-Dihydroxymonomer und einem *o*-dihalidmonomer (meistens Fluor) gebildet, wobei ein Dioxan entsteht (Abbildung 7).^[3]

Es existieren aber auch PIMs auf Basis von Polyimiden und Polyamiden, die durch die Polykondensation von Spirobifluorenen mit aromatischen, rigiden Diaminen dargestellt werden.^[141] In Abhängigkeit der eingesetzten Halogenpaare im Monomer bilden sich bei der PIM-Synthese lineare Polymere oder Polymernetzwerke, was sich auf ihre Löslichkeit auswirkt.^[142-143] Im Gegensatz zu Netzwerk-PIMs sind lineare PIMs in der Regel in organischen Standardlösungsmitteln löslich, weshalb sie sich zur Weiterverarbeitung zu Filmen eignen.^[144]



PIM-1:

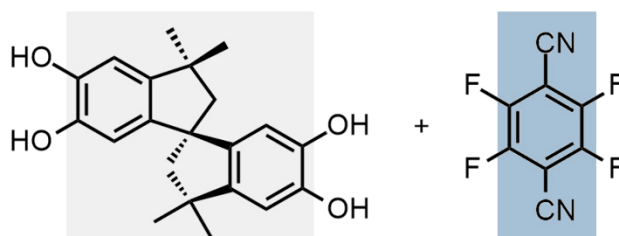


Abbildung 7: Schematische Darstellung der PIM-Synthese am Beispiel der Dioxan-bildenden Kondensation zwischen einem Ortho-dihydroxy-monomer und einem Ortho-difluorid, sowie die für die Synthese von PIM-1 eingesetzten Monomere 5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan und Tetrafluorterephthalsäuredinitril.

Aufgrund seiner kommerziellen Verfügbarkeit und den niedrigen Preis wird vor allem 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan häufig als Monomer in PIMs eingesetzt.^[3] So auch zur Synthese von PIM-1, bei der die Ausbildung des Dioxans durch Reaktion mit Tetrafluorterephthalsäuredinitril erfolgt (Abbildung 7). Das lineare PIM-1 besitzt eine BET-Oberfläche von $850 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und gehört zu einem der meist untersuchten PIMs.^[145] Durch Funktionalisierung der PIM-1 Monomere bzw. durch post-synthetische Modifikationen konnten PIMs mit Sulfon-^[146] und Carboxylatgruppen^[147] sowie mit Tetrazolfunktionalisierungen^[148] synthetisiert werden. Die Oberfläche von PIMs sinkt mit wachsender Alkylkettenlänge, was in der zunehmende Porenfüllung durch die Polymerketten begründet liegt.^[149] PIMs zeichnen sich durch eine hervorragende Permeabilität aus, weshalb sie sich in Kombination mit ihrer guten Verarbeitbarkeit für die Anwendung in Membranen zur Trennung verschiedenster Gasgemische bewährt haben.^[3, 148] Durch den Einbau von Monomeren, die in der Lage sind, Metallzentren koordinativ zu binden, konnten PIMs synthetisiert werden, denen unter anderem in Oxidations- und C-C-Bindungs-Bildungs-Reaktionen katalytische Aktivität nachgewiesen werden konnte.^[150]

EOFs repräsentieren den Übergang zwischen den Koordinationspolymeren wie MOFs zu vollständig kovalenten Gerüstverbindungen. Das Gerüst der EOFs ist ausschließlich aus

kovalenten Bindungen aufgebaut, allerdings werden bei den vernetzenden organo-metallischen Reaktionen organische Linker kovalent über C-Heteroatom (Element)-Bindungen miteinander vernetzt (Abbildung 8). Die ersten EOFs wurden 2008 von *Rose et al.*^[151] durch die Vernetzung von dem elektrophilen Element-Präkursor Tetraethylorthosilicat (TEOS) über dilithiierte Arylhalogenide synthetisiert, wie 1,4-Dibrombenzol (EOF-1) oder 4,4'-Dibrombiphenyl (EOF-2). EOF-1 und -2 zeichnen sich durch ihr stark hydrophobes Netzwerk, eine hohe thermische und hydrothermale Stabilität und durchgängige Porosität aus, mit Oberflächen von 780 bzw. 1046 m² g⁻¹.^[151] Zur Implementierung katalytisch aktiver Zentren, haben *Rose et al.* TEOS als Element-Präkursor durch Sn-, Sb- und Bi-haltige Chlorid-Präkursor ersetzt.^[152] Darauf basierend können zudem EOFs auf der Basis von Germanium^[153] und Phosphor^[153-154] hergestellt werden. Neben der Lithiierung wurden bisher auch *Grignard*-Reaktionen, die zu fluorierten EOFs mit erhöhter Gerüst-Hydrophobie führen, oder Pd-katalysierte *Suzuki-Kupplungen*, die den Einbau bifunktionalen N-heterocyclischer Verbindungen wie Imidazol ermöglichen, zur Darstellung von EOFs eingesetzt.^[153, 155]

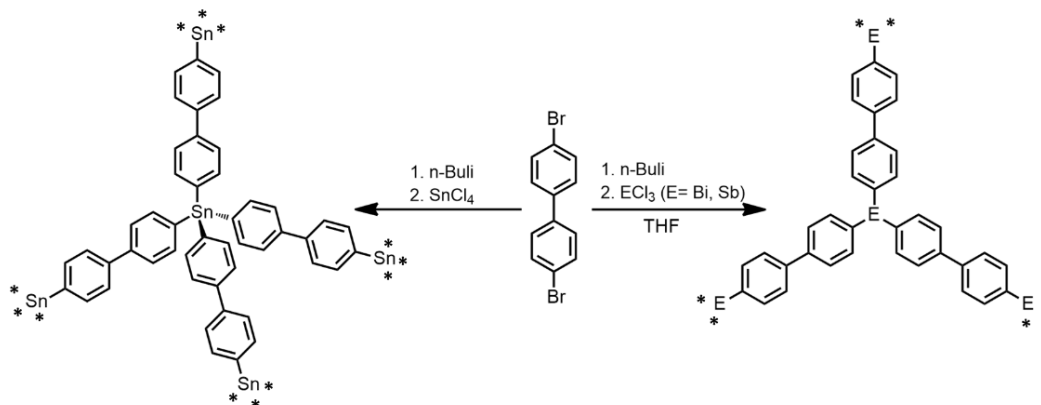


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Synthese des Sn-basierten EOF-3 und von den Sb- bzw. Bi-basierten EOFs EOF-4 und -5. In Anlehnung an Quelle [156].

2.2 Adsorption auf porösen Polymeren

2.2.1 Grundlagen der Adsorption

Adsorption beschreibt die Anreicherung von Molekülen oder Atomen aus einer fluiden Phase (Adsorptiv) an die Oberfläche eines Feststoffes (Adsorbens), was in (Abbildung 9) schematisch dargestellt wird. Dabei verdichten sich Adsorptiv-Teilchen an der Adsorbensoberfläche so lange, bis der Gleichgewichtsdruck ($p_{i,e}$) im Abstand ($r_{i,e}$) zur Feststoffgrenzfläche dem Partialdruck (p_i) oder der Konzentration des Adsorptivs in der Bulkphase entspricht.^[157] Die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens führt zur Ausbildung eines sogenannten Adsorbat-

Komplexes. Werden die Fluid-Teilchen durch schwache physikalische Wechselwirkungen, wie *Van-der-Waals*-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen, an die Feststoffoberfläche gebunden wird der Adsorptionsprozess als Physisorption bezeichnet. Bilden sich chemische Bindungen innerhalb des Adsorbat-Komplexes aus wird von Chemisorption gesprochen. Als Folge dessen unterscheiden sich die beiden Prozesse in ihrer Adsorptionsenthalpie. Bei der Chemisorption liegt diese im Größenordnungsbereich chemischer Reaktionen ($\sim 200 \text{ kJ mol}^{-1}$), bei der Physisorption im Bereich der Kondensationsenthalpie des adsorbierenden Fluids ($< 50 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[158] Im Rahmen dieser Arbeit wird lediglich die Physisorption auf einer Feststoffoberfläche aus der Gasphase behandelt, sodass der Begriff der Adsorption in Analogie zu dem Begriff der Physisorption verwendet wird. Aufgrund der geringen Bindungsstärke innerhalb eines Adsorbat-Komplexes stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Adsorption und ihrem Umkehrprozess, der Desorption, ein. Die Lage des Gleichgewichts wird von den Wechselwirkungen (WW) zwischen Adsorptiv und Adsorbens, der Porenstruktur, der Temperatur und der Konzentration bzw. dem Partialdruck des Adsorptivs in der Bulkphase beeinflusst. Adsorptionsdaten werden klassischer Weise in Form einer Isotherme dargestellt, in der nach IUPAC^[159] bei konstanter Temperatur T die massenspezifische adsorbierte Stoffmenge n_{ads} (in mmol g^{-1}) gegen den zugehörigen Gleichgewichtsdruck der adsorbierenden Komponente in der Gasphase aufgetragen wird. Der Gleichgewichtsdruck wird in der Regel als Relativdruck p_{rel} angegeben, der dem Verhältnis aus absolutem Gleichgewichtsdruck p_{abs} des Adsorptivs und zugehörigem Sättigungsdampfdruck p_0 entspricht.

Die Oberfläche eines Adsorbens kann über ein Potentialfeld beschrieben werden, welches sich aus diversen Energieminima zusammensetzt, die jeweils einem Adsorptionszentrum zugeordnet werden können.^[20] In einem System bestehend aus einer Fluid- und einer Adsorbensphase ist Adsorption dann beobachtbar, wenn die kinetische Energie eines Adsorptiv-Teilchens aus der Bulkphase beim Zusammenstoß mit der Adsorbensoberfläche in dessen Potentialminima vollständig dissipiert werden kann. Die adsorbierenden Teilchen fallen quasi in einen Potentialtopf.

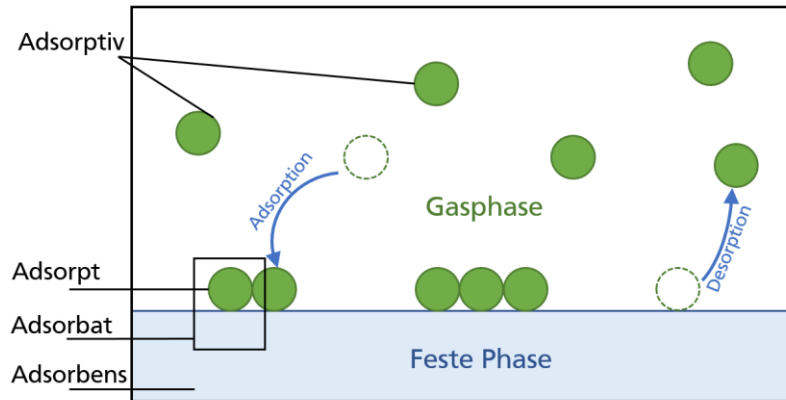


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Adsorption aus der Gasphase.^[160]

Dieses Potentialfeld kann beispielsweise mithilfe des *Lennard-Jones* Potentials (Φ_p) mathematisch beschrieben werden (Gleichung 2.1). Dieses hängt von der stoffspezifischen Wechselwirkung zwischen den Adsorptiv-Teilchen und der Adsorbens-Oberfläche ab, die der Summe aus gegenseitigen Anziehungs- (Z_1) und Abstoßungskräften (Z_2) entspricht. Der anteilmäßige Beitrag der beiden Kräfte wird vom Abstand r_i zwischen Adsorptiv und Oberfläche bestimmt.^[22] Bei zunehmender Annäherung eines Teilchens an eine Oberfläche nimmt der Anteil der Anziehung durch *Van-der-Waals*-Kräfte oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu; das Adsorptionspotential sinkt. Nähert sich ein Teilchen über einen kritischen Abstand r_e hinweg an die Adsorbens-Oberfläche an, müssen aufgrund des Pauli-Prinzips Elektronen der Atomhülle auf energetisch höher gelegene Orbitale ausweichen und somit Abstoßungskräfte induziert, die zu einem raschen Anstieg des Potentials führen. r_e entspricht folglich dem Gleichgewichtsabstand in dem adsorbierende Teilchen in ihrem energetischen Minimum vorliegen. Die Bindungsenergie entspricht der energetischen Differenz zwischen den Teilchen in der Bulk- und Adsorbatsphase. Die Wechselwirkungsenergie im Minimum der Potentialkurve ist in der Regel zehn Mal größer als die kinetische Energie ($k_B T$, k_B =Boltzmann-Konstante) der Bulkphase.^[20]

$$\Phi_{LJ}(r) = Z_1 \cdot \left(\frac{r_e}{r}\right)^{12} - Z_2 \cdot \left(\frac{r_e}{r}\right)^6 \quad (2.1)$$

Das Oberflächenpotential variiert in Abhängigkeit des Porendurchmesser D_p . In Makroporen liegen die einzelnen Poren-Potentiale näherungsweise isoliert vor. Die Verringerung von D_p führt zur zunehmenden Überlagerung der Oberflächenpotentiale gegenüberliegender Porenwände (Abbildung 10). In Mesoporen äußert sich die Überlagerung in zwei, eng nebeneinander liegenden Energieminima. In Mikroporen überlagern die einzelnen Potentiale vollständig, was zu einer zusätzlichen Absenkung des Potentialtopfminimums führt. Folglich

steigt die Wahrscheinlichkeit der Adsorption bei einem Zusammenstoß mit abnehmendem Porendurchmesser, sofern dieser den Moleküldurchmesser übersteigt.

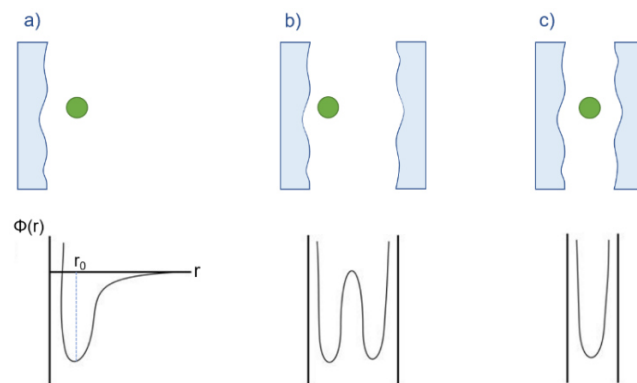


Abbildung 10: In Anlehnung an Quelle [20]. Veränderung des Adsorptionspotentials $\Phi(r)$ eines Teilchens in Abhängigkeit seines Wandabstandes und des Porendurchmessers. (a) Makropore, (b) Mesopore und (c) Mikropore. Physisorptionsbasierte Charakterisierung poröser Feststoffe.

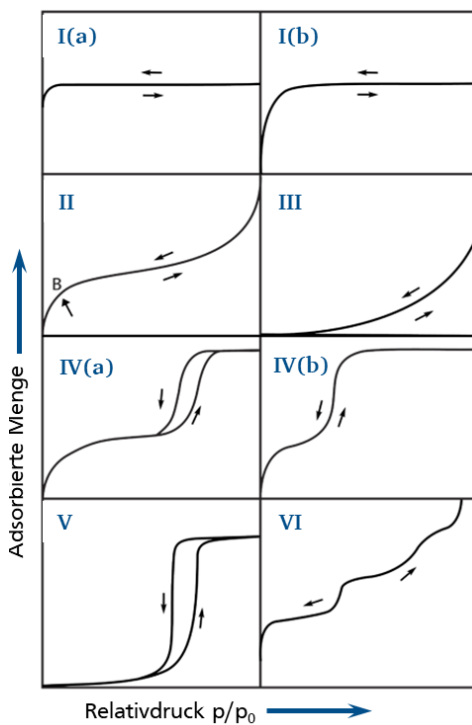
Die Abhängigkeit des Adsorptionspotentials von der Porengröße ermöglicht die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften poröser Feststoffe mittels Physisorption, wenn weder Wechselwirkungen zwischen den Fluid-Teilchen untereinander noch mit dem Adsorbens vorliegen. Die Adsorption eines Gases, das diese Voraussetzungen erfüllt, resultiert in einer charakteristischen Isotherme. Der Druck, bei dem Adsorption beobachtbar (= *Uptake*-Druck) ist, korreliert direkt mit der Porengröße.^[22] Das liegt in der kinetischen Energie der Adsorptivmoleküle begründet, die umso größer ist, je weiter der Gleichgewichtsdruck von dem Dampfdruck des Adsorptivs entfernt liegt.^[20] Bei tiefen Relativdrücken kann Adsorption folglich nur in sehr kleinen Poren mit überlagernden Adsorptionspotentialen stattfinden oder bei sehr starken Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbat-Komplexes, was bei einem inerten Adsorptiv allerdings auszuschließen ist.

Unter Verwendung verschiedener Isothermenmodelle wie dem *Langmuir*-Modell, dem *Brunauer-Emmet-Teller*-Modell (BET), der *t*-plot-Methode oder DFT-Modellierungen (DFT = Dichte Funktional Theorie) lassen sich strukturelle Adsorbens-Eigenschaften (z.B. spezifische Oberfläche SSA , totales Porenvolumen V_{tot} , Mikroporenvolumen $V_{\mu p}$ und -oberfläche $SSA_{\mu p}$, Porengrößenverteilung PSD) aus den charakteristischen Isothermen berechnen.^[20] Bei der DFT-Methode handelt es sich um ein Verfahren zur Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes eines Vielelektronensystem, das über die iterative Minimierung der Energie des Gesamtsystems ermittelt wird.^[161] Im Fall der Adsorption handelt sich bei dem Vielelektronensystem um die Adsorptiv-Moleküle, die sich an der Adsorbensoberfläche verdichten. Unter Berücksichtigung von Gas-Feststoff- und Gas-Gas-Wechselwirkungen, sowie der Porengeometrie bzw. der Potentialoberfläche eines Adsorbens können mit Hilfe von

DFT-Modellierungen realistische Gleichgewichtsdichteprofile des adsorbierten Gases modelliert werden, aus denen sich die PSD berechnen lässt. Neben der strukturellen Charakterisierung können Physisorptions-Experimente unter Verwendung nicht-inerter Fluide auch zur Abschätzung hydrophiler bzw. hydrophober Oberflächeneigenschaften eingesetzt werden. Ersteres wird häufig über die Adsorption von Wasserdampf durchgeführt.^[162] Neben der PSD hängt der *Uptake*-Druck hierbei vor allem von den Wechselwirkungen im Adsorbat-Komplex ab. Nach IUPAC werden 6 bzw. 8 verschiedene Typen an charakteristischen Adsorptionsisothermen unterschieden, die in Abbildung 11 beschrieben werden.

Bei Adsorptionsprozesse auf mikroporösen Feststoffen werden die vorhandenen Poren bereits bei niedrigen Relativdrücken vollständig gefüllt, was in einem steilen Anstieg der Isotherme bei geringen Relativdrücken resultiert, der bei einer engen PSD direkt in die Sättigung der Isotherme übergeht ($p_{\text{rel}} \sim 0.1$). Eine solche Isotherme wird laut IUPAC als Typ I bezeichnet. Für die Adsorption in makro- und mesoporösen Adsorbentien sind die sog. Typ II und Typ IV Isothermen charakteristisch. Mechanistisch wird zwischen der vollständigen Bedeckung der Adsorbensoberfläche (= Monolagenbildung) und der Multilagenbildung unterschieden, bei der sich Adsorptiv-Teilchen auf bereits bestehenden Adsorbat-Komplexen anlagern. In der Isotherme äußert sich dieser Mechanismus in einem initialen Uptake, bzw. der Monolagenbildung, die anschließend fließend in die Multilagenbildung übergeht. Der Übergang wird durch eine signifikante Krümmungsänderung (Knie) der Isotherme gekennzeichnet. In mesoporösen Adsorbentien kommt die Adsorption bei vollständiger Porenfüllung zum Erliegen, was sich in der Isothermen-Sättigung nahe des Dampfdruckes äußert.^[20] Die Multilagenbildung in nicht bzw. makroporösen Feststoffen verläuft hingegen näherungsweise unbegrenzt. Die zugehörige Isotherme weist kein Plateau bei hohem p_{rel} auf.

Innerhalb einer Adsorptionsschicht variiert die Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads} mit dem Bedeckungsgrad, der dem Verhältnis der Stoffmengen aus adsorbierten Teilchen n_{ads} und verfügbaren Adsorptionsplätzen auf der Monolage n_{mono} entspricht.^[163] Aber auch zwischen verschiedenen Schichten ist ΔH_{ads} nicht konstant. Mit jeder ausgebildeten Multilage nimmt der Beitrag der Adsorptiv-Adsorbens-WW ab, sodass sich die Adsorptionseenthalpie gegen den Wert der Kondensationseenthalpie ΔH_{kond} des Adsorptiv-Gases annähert. Die Desorptionseenthalpie ΔH_{des} kann folglich, mit Ausnahme der ersten Schicht, näherungsweise als Verdampfungseenthalpie ΔH_{vap} betrachtet werden.^[162] Kommt es beim Multilagenwachstum in Mesoporen zur Überlagerung von Adsorbat-Schichten gegenüberliegender Porenwände folgt darauf die vollständige Porenfüllung in Form von Kapillarkondensation.



Typ I: Adsorption in mikroporösen Substanzen mit kleiner äußerer Oberfläche → komplette Porenfüllung bei kleinem p/p_0

- a) Steiler Anstieg bei geringem p/p_0 durch sehr schmale Mikroporen und verstärkende Adsorbat-WW
- b) Verbreiterung des initialen Uptakes durch breitere PSD im Bereich $1 \text{ nm} < D_p < 2.5 \text{ nm}$

Typ II: Unbegrenzte Multilagenadsorption auf nicht- bzw. makroporösen Oberflächen. B: Vollständige Monolage.

Typ III: Schwache Gas-Adsorbens-Wechselwirkungen. Bildung von Clustern um favorisierte Sorptionsplätze statt Monolage.

Typ IV: Begrenzte Multilagenbildung bis zur vollständigen Porenfüllung/-kondensation in mesoporösen Adsorbentien. a) mit und b) ohne Hysterese

Typ V: Schwache WW mit mikro- und mesoporösen Adsorbentien mit Porenfüllung nach Clusterbildung.

Typ VI: Stufenweise Multilagenbildung auf einer nichtporösen Oberfläche.

Abbildung 11: Standard-Adsorptionsisothermen nach IUPAC.^[159]

Beim Unterschreiten eines kritischen Porendurchmesser $D_{c,kap}$ äußert sich das in einer Hysterese der zugehörigen Sorptionsisotherme. Allgemein treten Hysterese-Phänomene immer dann auf, wenn reversible Prozess mit unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. Bei Kapillarkondensations-induzierten Hysterese-Phänomenen lässt sich über die Kelvin-Gleichung der Druck vorhersagen, bei dem Adsorption und Desorption wieder nach einem identischen Mechanismus verlaufen und die Hysterese damit schließt.^[164] Bei der N_2 -Adsorption liegt der Wert bei $p_{rel} \approx 0.4$ ^[159] bei der Adsorption von Benzol hingegen bei $p_{rel} \approx 0.28$.^[165] Mit zunehmender Komplexität des Porennetzwerkes sind Hysterese-Phänomene auch durch Netzwerkeffekte, wie *pore blocking* oder Quellung bedingt. Statt bei dem Messgas-spezifischen Druck zu schließen, zieht sich die Hysterese dabei häufig bis hin zu Relativdrücken < 0.01 . Hysterese durch *Pore Blocking* ist in der Regel bei Anwesenheit von Flaschenhalsporen oder innerhalb ungeordneter Porensysteme mit einer breiten PSD beobachtbar. In Flaschenhalsporen erfolgt die Adsorption sowohl im Hals als auch in der Pore selbst bei Drücken entsprechend des jeweiligen thermodynamischen Gleichgewichts. Die Desorption der Pore erfolgt hingegen verzögert, da diese nur dann einsetzen kann, wenn die Desorption im vorgelagerten Porenhals einsetzt, was bei kleineren Poren erst bei geringeren Drücken der Fall ist.^[159] Typ III und Typ IV Isothermen sind charakteristisch für Systeme, in denen kaum oder sogar größtenteils abstoßende Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens herrschen. In vielen Fällen

kommt es hierbei nie zur Ausbildung einer vollständigen Monolage. Stattdessen bilden sich Agglomerate/Cluster der Adsorptiv-Teilchen, die wie z.B. bei der Adsorption von Wasser auf hydrophober AC an hydrophilen Oberflächenfunktionalitäten initiiert werden und die in vielen Fällen eine Sorptionshysterese verursachen.

2.2.2 Mathematische Beschreibung von Sorptionsisothermen

Die Ausbildung der Monolage wurde mathematisch erstmals 1916 von *I. Langmuir*^[166] basierend auf kinetischen Überlegungen des Adsorptionsprozesses unter Nicht-Berücksichtigung etwaiger Diffusionslimitierungen beschrieben. Neben der Annahme, dass Adsorption und Desorption im Gleichgewicht miteinander stehen, ging *Langmuir* davon aus, dass die Monolage über einer Adsorbensoberfläche eine bestimmte Zahl energetisch äquivalenter Adsorptionsplätze besitzt, die durch Physisorptions- oder Chemiesorptionsprozesse jeweils ein einziges Teilchen binden können. Folglich kann das *Langmuir*-Modell zur Beschreibung von Typ I Isothermen verwendet werden, wie sie für Adsorption auf mikroporösen Materialien oder bei Chemiesorptionsprozessen erwartet werden. Weiterhin ging *Langmuir*^[166] davon aus, dass zwischen adsorbierten Teilchen keine Wechselwirkungen auftreten, woraus eine vom Bedeckungsgradunabhängige Adsorptionenthalpie resultiert. Neben dem kinetischen Ansatz kann das *Langmuir*-Modell auch über Ansätze der klassischen und statistischen Thermodynamik abgeleitet werden. Mathematisch wird das *Langmuir*-Modell über Gleichung 2.2 beschrieben, wobei die *Langmuir*-Konstante K_L der Gleichgewichtskonstante zwischen Adsorptions- und Desorptionsreaktion entspricht.

$$n_{ads} = n_{mono} \cdot \frac{K_L \cdot p_{abs}}{1 + K_L \cdot p_{abs}} \quad (2.2)$$

Die Gleichgewichtskonstante besitzt eine direkte Abhängigkeit von der Adsorptionenthalpie ΔH_{ads} , weshalb in der Literatur häufig als Indikator für die Affinität eines Adsorptivs gegenüber einer Adsorbensfläche verwendet wird.^{[19][4]}

Die *Brunauer-Emmett-Teller*-(BET) Theorie erweitert das *Langmuir*-Modell um die Annahme einer unbegrenzten Teilchenzahl, die an einer Adsorptionsstelle gebunden werden können und berücksichtigt damit das Phänomen der Multilagenbildung. Dabei wird jede Adsorptionsschicht als *Langmuir*-Isotherme betrachtet, wobei sich H_{ads} , wie oben beschrieben, von Schicht zu Schicht der Kondensationswärme des Adsorptivs aus der Gasphase nähert. Basierend auf diesen Annahmen lässt sich die BET-Isotherme ableiten (Gleichung 2.3). Auch hier ist die

Proportionalitätskonstante K_{BET} ein Maß für die Stärke der Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen.^[20]

$$n_{ads} = n_{mono} \cdot \frac{K_{BET} \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) \cdot (1 + (K_{BET} - 1) \cdot p_{rel})} \quad (2.3)$$

Sowohl aus der *Langmuir*- als auch aus der BET-Isotherme lässt sich durch Linearisierung¹ der jeweiligen Gleichungen n_{mono} aus den Geradenparametern ermitteln. Aus n_{mono} kann dann bei Kenntnis über die *Van-der-Waals* Querschnittsfläche eines adsorbierten Teilchens, die SSA eines Adsorbens berechnet werden.

Lange war die Adsorption von N_2 Stand der Technik, wenn es um die Bestimmung struktureller Eigenschaften poröser Materialien geht. Allerdings besitzen N_2 -Moleküle ein Quadrupolmoment, sodass Wechselwirkungen mit der Oberfläche nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Die Interaktion der N_2 -Moleküle mit der Feststoffoberfläche führt zu einer Entkopplung des Drucks des Isothermen-*Uptakes* von der Porengröße, was zu Fehlern in der modellierten PSD führt. Zusätzlich handelt es sich bei N_2 um ein zweiatomiges lineares Molekül mit unterschiedlichen Querschnittsflächen, die horizontal und senkrecht zur Bindungsachse orientiert sind. Die Orientierung des N_2 -Moleküls und damit die Fläche, die ein N_2 -Molekül auf einer Feststoff-Fläche einnimmt, hängt durch den Einfluss des Quadrupolmoments stark von der Oberflächenchemie eines Adsorbens ab. Das fällt vor allem bei der querschnittsbasierten Berechnung der SSA aus n_{mono} ins Gewicht. Die so mittels BET berechnete SSA überschätzt die tatsächliche SSA beispielsweise um bis zu 20 %. Mittlerweile wird von IUPAC deshalb die Nutzung von Ar zur Bestimmung struktureller Eigenschaften empfohlen, dass einatomig und ohne Quadrupolmoment vorliegt.^[159]

Genau wie das *Langmuir*-Modell gehen auch das empirische *Freundlich*- (Gleichung 2.4) und das *Temkin*-Isothermenmodell davon aus, dass sich ausschließlich eine Monolage ausbildet. Im Gegensatz zum *Langmuir*-Modell berücksichtigen beide allerdings, dass ΔH_{ads} mit dem Bedeckungsgrad variiert. Während im *Temkin*-Modell von einer linearen Abhängigkeit ausgegangen wird, wird im *Freundlich*-Modell angenommen, dass der Zusammenhang zwischen ΔH_{ads} und der adsorbierten Menge exponentieller Natur ist, sodass eine doppel-logarithmische Auftragung von n_{ads} gegen p_{abs} in einer Geraden resultiert.

¹ Linearisierten Form der *Langmuir*-Isotherme: $\frac{p_{rel}}{n_{ads}} = f(p_{rel})$
 Lienealisierte Form der BET-Isotherme: $\frac{p_{rel}}{n_{ads}(1-p_{rel})} = f(p_{rel})$

$$n_{ads} = n_{mono} \cdot K_F \cdot p_{abs}^{c_F} \quad (2.4)$$

Die *Henry-Isotherme* (Gleichung 2.5) ist das einfachste Modell zur Beschreibung einer Sorptionsisotherme. Es geht von einem linearen Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge und dem dazugehörigen Gleichgewichtsdruck aus, sodass das *Henry-Modell* lediglich bei geringer Adsorbens-Beladungen anwendbar ist. Die *Henry-Konstante* K_H entspricht dem Proportionalitätsfaktor zwischen n_{ads} und p_{abs} und wird in der Literatur häufig zur Abschätzung der Affinität eines Adsorptivs gegenüber einer Adsorbens-Oberfläche genutzt.

$$n_{ads} = K_H \cdot p_{abs} \quad (2.5)$$

Häufig reicht ein einzelnes Modell zur Beschreibung einer Isotherme nicht aus, sodass viele Autoren auf die Kombination mehrerer Modelle zurückgreifen, wie durch *Weber et al.* am Beispiel der Kombination aus *Langmuir-* und *Henry-Isotherme* gezeigt.^[167] Eine der häufigsten Kombinationen stellt das *Freundlich-Langmuir (FL)* Modell (Gleichung 2.6) dar, mit dem neben den klassischen *Langmuir-Annahmen* zusätzlich Oberflächenunregelmäßigkeiten berücksichtigt werden, die sich im exponentiellen Faktor c_{FL} widerspiegeln.^[168]

$$n_{ads} = n_{max} \cdot \frac{K_{FL} \cdot p_{abs}^{c_{FL}}}{1 + K_{FL} \cdot p_{abs}^{c_{FL}}} \quad (2.6)$$

Variiert die Bindungsstärke verschiedener Adsorptionszentren über die gesamte Oberfläche hinweg, genügt die mathematische Beschreibung über einfache oder kombinierte *single-site-Modelle* nicht. Bei einer bimodalen PSD werden häufig *Dual-Site-Modelle* zur mathematischen Beschreibung einer Isothermen verwendet, wie das *Dual-Site-Langmuir (DSL)* oder das *Dual-Site-Freundlich-Langmuir (DSFL)*-Modell.^[168] *Dual-Site* Modelle entsprechen der Linearkombination eines Isothermenmodells, wobei jeder Term die Eigenschaften eines Adsorptionszentrums beschreibt. Die Adsorption auf verschiedenen Zentren muss dabei linear unabhängig voneinander sein. Ist diese Voraussetzung erfüllt, können *Dual-Site* Modelle um eine beliebige Zahl an Thermene erweitert werden und so theoretisch Adsorbentien mit einer beliebigen Zahl verschiedener Adsorptionszentren beschreiben (*Multi-Site* Modelle). Das Prinzip wird in Gleichung 2.7 am Beispiel des *Freundlich Langmuir-Modells* verdeutlicht.

$$n_{ads} = \sum_n n_{max,n} \cdot \frac{K_{FL,n} \cdot p_{abs}^{c_{FL,n}}}{1 + K_{FL,n} \cdot p_{abs}^{c_{FL,n}}} \quad (2.7)$$

Teilweise spielt die physikalisch korrekte Beschreibung einer Isotherme im Vergleich zur mathematischen lediglich eine untergeordnete Rolle. Wie z.B. bei der Berechnung der isosteren Adsorptionswärme über den *Clausius-Clapeyron* Ansatz oder bei der Berechnung des *spreading-pressure*, der bei der Anwendung des IAST-Modells (2.5) in Abhängigkeit der Fläche unterhalb der Reinstoffisotherme bestimmt wird.

2.2.3 Adsorptionskinetiken

Die Punkte einer Adsorptions-Isotherme beschreiben lediglich den Endzustand (das thermodynamische Gleichgewicht) eines Adsorptionsprozesses bei zugehörigem Gleichgewichtspartialdruck der adsorbierenden Komponente. Hinter jedem Isothermenpunkt verbirgt sich allerdings eine Kinetik, die den zeitlichen Verlauf des Adsorptionsprozesses bis zum Erreichen dieses Gleichgewichtszustandes beschreibt (Abbildung 12).

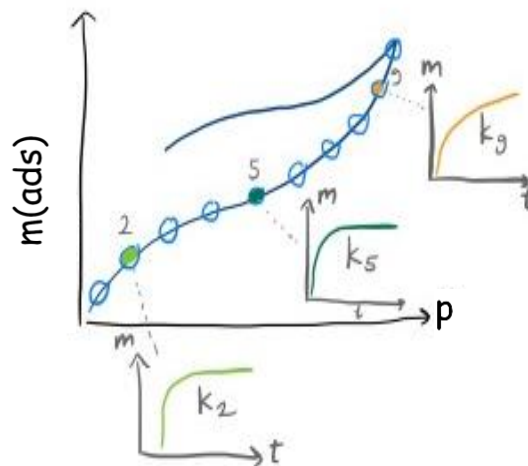


Abbildung 12: Skizze einer Adsorptionsisotherme mit zugehörigen Adsorptionskinetiken drei verschiedener Punkte.

Die Kinetik hinter einem Isothermenpunkt setzt sich aus der Adsorptions- bzw. der Desorptionsreaktion sowie einer Reihe aufeinanderfolgender Stofftransportmechanismen – zu den Adsorptionszentren hin und bei der Desorption von ihnen weg – zusammen (Abbildung 13). Dabei diffundieren die Adsorptiv-Teilchen zunächst über die sog. Bulkdiffusion aus der Fluidphase zu dessen Grenzfläche mit der Adsorbensoberfläche. Darauf folgt die Filmdiffusion bzw. externe Diffusion durch die laminare Grenzschicht an der Fluid-Adsorbens-Grenzfläche, die durch das Konzentrationsgefälle zwischen Bulkphase und Partikeloberfläche angetrieben wird. Intrapartikuläre Diffusionsprozesse, welche sich in Poren- und Oberflächendiffusion unterscheiden lassen, transportieren die Adsorptiv-Teilchen schließlich über das freie Porenvolumen bis zu einem freien Adsorptionszentrum, an dem sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht einstellt.^[169-172]

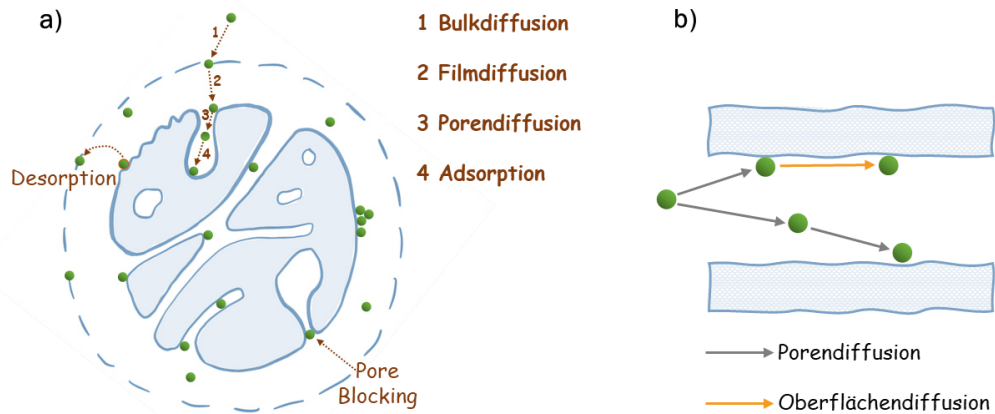


Abbildung 13: a) Schematische Darstellung des Gesamtprozesses der Adsorption bestehend aus diversen Transportmechanismen zum Adsorptionszentrum hin, gefolgt von der Adsorption selbst. b) Differenzierung zwischen Diffusion im freien Porenvolumen und Diffusion auf der Porenoberfläche.^[171]

In der Literatur werden eine Vielzahl unterschiedliche Modelle zur mathematischen Beschreibung von Adsorptionskinetiken verwendet, von der hier eine kleine Auswahl vorgestellt wird. Die Review Artikel von Wang et al.^[172] oder Hu et al.^[171] liefern dabei eine umfassende Zusammenfassung gängiger Adsorptionsmodelle inklusive einiger Anwendungsbeispiele aus der Literatur. Prinzipiell lassen sich die Adsorptionskinetikmodelle in Reaktions- und Diffusionsmodelle unterscheiden. Erstere vernachlässigen die zuvor beschriebenen Massentransporteffekte und berücksichtigen lediglich die Kinetik der Oberflächenreaktion (Adsorption und Desorption), während Diffusionsmodelle Stofftransportprozesse als prozesslimitierend ansehen.

Reaktionsmodelle

Die in der Literatur zur Beschreibung von Physisorptionsprozessen am häufigsten verwendeten Reaktionsmodelle sind die beiden empirischen *Pseudo-First-Order* (PFO) und *Pseudo-Second-Order* (PSO) Modelle. Die Modelle werden zur kinetischen Beschreibung unterschiedlichster Sorptionssystemen genutzt, wie beispielsweise der Flüssigphasensorption von Farbstoffen auf Eisenoxid-Nanopartikeln^[173] oder Aktivkohle^[174], sowie zur Beschreibung der Gasphasensorption verschiedener organischer Dämpfe wie Benzol und Toluol oder anderen Gasen wie CO₂ auf Zeolithen^[175], Aktivkohlen^[176], HCPs^[177] und MOFs^[178].

Das PFO Modell (Gleichung 2.8) von Lagergren^[179] geht davon aus, dass die Adsorptionsrate dq_t/dt proportional zu der Distanz zur Gleichgewichtsbeladung ($q_e - q_t$) ist. Dabei entspricht q_t der durchschnittlichen Adsorbat-Konzentration auf der Feststoffoberfläche bzw. der adsorbierten Menge zum Zeitpunkt t und q_e der adsorbierten Menge im Gleichgewicht. Mit zunehmender Zeit sinkt der Abstand zum Gleichgewicht, was mit einer verlangsamten

Adsorptionsrate einhergeht. Der Proportionalitätsfaktor, der diese beiden Größen miteinander verknüpft, entspricht dabei der Geschwindigkeitskonstanten k_{PFO} .

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{PFO}(q_e - \bar{q}_t) \quad (2.8)$$

Im PSO Modell (Gleichung 2.9), das erstmals 1996 von *Ho et al.* zur Beschreibung der Adsorption bivalenter Metallionen auf Torf genutzt wurde, ist die Adsorptionsrate proportional zum Quadrat des Gleichgewichtsabstandes. Die beiden Größen werden über die Geschwindigkeitskonstante k_{PSO} miteinander verknüpft.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{PSO}(q_e - \bar{q}_t)^2 \quad (2.9)$$

In der Literatur erfolgt die Integration der gewöhnlichen Differentialgleichungen (*engl.: ordinary differential equation*, ODE) 2.8 und 2.9 in der Regel unter der Annahme, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ s keine Adsorption auf der Adsorbensoberfläche stattgefunden hat ($q_0 = 0 \text{ mg g}^{-1}$) (Gleichung 2.10 und 2.11). Die Kinetikparameter q_e und k_{PFO} bzw. k_{PSO} werden dann aus der logarithmisch linearisierten Form von Gleichung 2.10 und 2.11 bestimmt.^[172] Diese Vorgehensweise wird allerdings von vielen Seiten kritisiert, da die Linearisierung die Parametergewichtung während des Kinetik-Fits verändert, was zu einer ungenauen Parameterabschätzung führt.^[174, 180-181]

PFO mit $q_0 = 0 \text{ mg g}^{-1}$:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{PFO} \cdot t}) \quad (2.10)$$

PSO mit $q_0 = 0 \text{ mg g}^{-1}$:

$$q_t = \frac{k_{PSO} \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_{PSO} \cdot q_e \cdot t} \quad (2.11)$$

Auch die allgemeine Annahme von $q_0 = 0$ ist fragwürdig, da dieser Adsorbens Zustand lediglich für die Kinetik des ersten Isothermenpunktes Gültigkeit besitzt. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Beschreibung der Adsorptionskinetik deshalb 2.12 und 2.13 verwendet, die aus der Integration der ursprünglichen ODEs unter der Annahme $q_0 \neq 0 \text{ mg g}^{-1}$ resultiert.

PFO mit $q_0 \neq 0 \text{ mg g}^{-1}$:

$$q_t = q_e - e^{-k_{PFO} \cdot t} \cdot (q_e - q_0) \quad (2.12)$$

PSO mit $q_0 \neq 0 \text{ mg g}^{-1}$:

$$q_t = \frac{k_{PSO} \cdot t \cdot (q_e^2 - q_e \cdot q_0) + q_0}{1 - k_{PSO} \cdot t} \quad (2.13)$$

Diffusionsmodelle

Das *Linear-Driving Force*^[182] (LDF) Modell, das *Boyd*^[183] Modell und das Modell nach *Morris* und *Weber*^[184] (MW) gehören in der Literatur zu den populärsten Diffusionsmodellen. Alle drei Modelle betrachten interne Massentransportphänomene als den geschwindigkeitslimitierenden Schritt des Adsorptionsprozesses, sodass sich die effektive Geschwindigkeitskonstante der Adsorption k_{Modell} aus Anteilen der freien Porendiffusion, der Knudsen- und der Oberflächendiffusion zusammensetzt. In der Literatur werden diese Modelle häufig unter dem Begriff der internen bzw. intrapartikulären Diffusionsmodelle zusammengefasst.

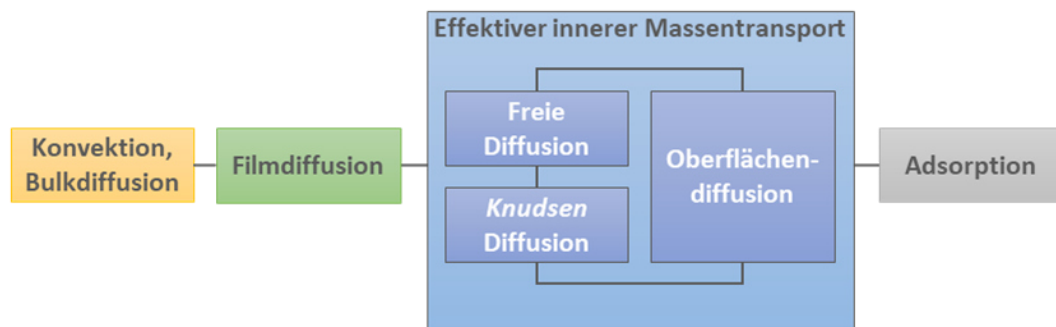


Abbildung 14: Massentransportphänomene während des gesamten Adsorptionsprozesses.

1947 präsentiert *Boyd*^[183] ein Modell zur Beschreibung der Diffusion eines Adsorbens in einen sphärischen Partikel hinein und durch ihn hindurch (Gleichung 2.14). Dieses unterlag der Annahme, dass die Adsorptiv-Konzentration in der fluiden Bulkphasen während der Adsorption geringer Mengen als näherungsweise konstant betrachtet werden kann. Das *Boyd* Modell korreliert die Adsorbensbeladung relativ zur Gleichgewichtsbeladung $F (=q/q_e)$ mit dem internen Diffusionskoeffizient D_s und dem Quadrat des Partikelradius R_p , wobei D_s und R_p in Form des *Boyd*-Koeffizienten k_{Boyd} zusammengefasst werden.

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-n^2 \cdot k_B \cdot t} \quad (2.14)$$

$$k_{Boyd} = \frac{D_s \pi^2}{R_p^2} \quad (2.15)$$

Vereinfachungen bzw. Umformungen von Gleichung 2.14 führen in Abhängigkeit der relativen Beladung F zu unterschiedlichen Formen des *Boyd* Modells (Gleichung 2.16 bis 2.18), aus denen sich durch die Auftragung von $k_{Boyd} \cdot t$ gegen t involvierte Diffusionsprozesse ableiten lassen. Eine Ursprungsgerade indiziert beispielsweise einen durch interne Diffusion limitierten Prozess, wobei die Geschwindigkeitskonstante k_{Boyd} der Geradensteigung entspricht und die Diffusivität D_s aus k_{Boyd} berechnet werden kann.

Für $F(t) \leq 0.05$:

$$\frac{F(t)^2}{1.1664} = k_{Boyd} \cdot t \quad (2.16)$$

Für $F(t) \leq 0.85$:^[185]

$$2\pi - \frac{\pi^2 \cdot F(t)}{3} - 2\pi \sqrt{1 - \frac{\pi \cdot F(t)}{3}} = k_{Boyd} \cdot t \quad (2.17)$$

Für $F(t) > 0.85$:^[185]

$$0.4977 - \ln(1 - F(t)) = k_{Boyd} \cdot t \quad (2.18)$$

Das LDF-Modell, welches aus der Massenbilanz des Adsorptionsprozesses bei isothermen und isochoren Bedingungen abgeleitet werden kann, wurde 1955 von *Glueckauf*^[186] präsentiert. Der intrapartikuläre Massentransport, der sich entsprechend *J. Crank*^[187] aus den *Fick'schen* Gesetzen ableiten lässt, wird dabei als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet, sodass sich die effektive Geschwindigkeitskonstante der Adsorption k_{LDF} aus Anteilen der freien Porendiffusion, der Knudsen- und der Oberflächendiffusion zusammensetzt. Im Gegensatz zum PFO-Modell ist die Adsorptionsrate hier nicht proportional vom Abstand zum Gleichgewicht, sondern von der Differenz zwischen der Adsorptiv-Konzentration an der Partikeloberfläche, die im Gleichgewicht mit der Bulkkonzentration steht, und der Konzentration im Porensystem des Adsorbens. Kann die adsorbierte Menge über das lineare *Henry-Modell* beschrieben werden, lässt sich das LDF- in das PFO-Modell überführen.^[186]

Das empirischen MW-Modell (1963) wird in der Literatur in der Regel zur Identifikation und Unterscheidung verschiedener Stofftransportmechanismen herangezogen, die zu einem Adsorptionsprozess beitragen.^[188-189] Das Modell wurde aus Porendiffusionskinetiken basierend auf dem zweiten *Fick'schen* Gesetzes abgeleitet. Dabei gingen *Weber* und *Morris* zum einen davon aus, dass externe Massentransportphänomene, wie Filmdiffusion, lediglich zu Beginn der

Diffusion eine signifikante Rolle spielen. Zum anderen trafen sie die Annahme, dass Diffusionsprozesse ausschließlich in radiale Richtung verlaufen und keiner Winkelabhängigkeit der Konzentration. Die intrapartikuläre Diffusivität mit der Position im Partikel wird zudem als konstant betrachtet. Diese Annahmen führen zu Gleichung 2.19, in der die adsorbierte Menge q_t linear von der Quadratwurzel der Zeit $t^{1/2}$ abhängt. Im Falle einer Stofftransportlimitierung durch rein interne Diffusionsprozesse resultiert die Auftragung der Kinetikdaten gegen $t^{1/2}$ laut *Weber* und *Morris* in einer Ursprungsgeraden. Zeichnet sich dieser Plot hingegen durch mehrere lineare Bereiche aus, kann daraus auf sich überlagernde Diffusionsprozesse geschlossen werden. Zusätzlich wird die Konstante C_{MW} in der Literatur^[190] mit der Dicke der laminaren Grenzschicht welche das Adsorbensteilchen umschließt korreliert, und damit gleichzeitig mit dem etwaigen Auftreten von Filmdiffusionseffekten. Übersteigt C_{MW} einen Wert von null, ist davon auszugehen, dass neben internen auch externe Diffusionsmechanismen einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtkinetik leisten. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_{MW} lässt sich in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_s , des Partikelradius R_p und eines Formfaktors darstellen, der die Partikelgeometrie berücksichtigt (Gleichung 2.20).^[191-192]

$$q_t = k_{MW} \cdot t^{1/2} + C_{MW} \quad (2.19)$$

$$k_{MW} \approx \frac{D_s}{R_p^2} \cdot \text{konst} \quad (2.20)$$

Mit dem empirischen *Double-Exponential-Equation* (DEE) Modell (Gleichung 2.21), das 1993 von *Wilczak* und *Keinath*^[193] zur Beschreibung der Kinetik der Adsorption von Cu(II) und Pb(II) auf Aktivkohle vorgeschlagen wurde, können Adsorptionsprozesse beschrieben werden, die von zwei überlagernden unterschiedlich schnellen Mechanismen bestimmt werden. Dabei werden die jeweiligen Prozesse durch einen Exponentialterm entsprechend des PFO-Modells beschrieben. Der anteilige Beitrag der Einzelmechanismen zum Gesamtprozess wird über die Gewichtungparameter A_1 und A_2 zum Ausdruck gebracht, für die folglich $A_1 + A_2 = 1$ gilt.

$$q_t = A_1 \cdot q_e \cdot (1 - e^{-k_{DEE,1} \cdot t}) + A_2 \cdot q_e \cdot (1 - e^{-k_{DEE,2} \cdot t}) \quad (2.21)$$

Wilczak und *Keinath*^[193] unterteilten den Gesamtprozess in einen schnellen externen Massentransport und in einen langsameren, intrapartikulären Diffusionsprozess. *Kondo et al.*^[194] und *Fletcher et al.*^[195] konnten die Kinetikdaten der Adsorption von CO₂ bzw. von Ethanol- und Methanol-Dampf auf MOFs über das DEE Modell erfolgreich darstellen. Der zweistufige Adsorptionsmechanismus wurde dabei auf die kinetische Barriere beim Poreneintritt der Adsorptiv-Teilchen und die darauffolgende Diffusion entlang der Poren

zurückgeführt, sodass aufgrund der übereinstimmenden Zahl aus Poreneingängen und Poren auch übereinstimmende Gewichtungsfaktoren resultieren ($A_1 = A_2 = 0.5$).

2.2.4 Temperaturabhängigkeit von Adsorptionsprozessen

Bei der Adsorption eines Fluidpartikels auf einer Oberfläche verringern sich dessen translatorischer Freiheitsgrad und somit auch die dazugehörige Systementropie. Damit ein Prozess spontan ablaufen kann, muss die Änderung der dazugehörigen freien Enthalpie ΔG (Gibbs-Energie, Gleichung 2.22), die sich aus einem entropischen ($T\Delta S$) und einem enthalpischen Term (ΔH) zusammensetzt, bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T einen negativen Wert annehmen ($\Delta G < 0$). Entsprechend Gleichung 2.22 ist diese Bedingung durch den adsorptionsbedingten, negativen Wert der Entropieänderung ΔS_{ads} nur bei einer negativen Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} erreichbar, weshalb Adsorptionsprozesse exotherm, unter Freisetzung von Wärme ablaufen.^[196]

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (2.22)$$

Dementsprechend sollte eine Temperaturerhöhung gemäß des Gesetzes von *Le Chatelier* zu einer Verschiebung des dynamischen Adsorptionsgleichgewichts hin zu einer Verringerung der Adsorptionskapazität führen.^[20, 197] Diese Annahme hat in vielen Fällen Bestand, vor allem bei Sorptionsprozessen auf klassischen Adsorbentien wie Zeolithen oder Aktivkohlen. 1952 hat *F. Maggs* am Beispiel von Stickstoffsorption auf Aktivkohle allerdings gegenteilige Beobachtung gemacht; die Adsorptionskapazität stieg mit steigender Temperatur an.^[198] Bis dato wurden Sorptionskapazitäten lediglich auf die Porengröße des Adsorbens und die kinetischen Durchmesser der Gastmoleküle zurückgeführt, womit sich dieses Verhalten jedoch nicht erklären lässt. *Maggs* machte für diese Beobachtung erstmals kinetische Effekte verantwortlich, was die Grundlage heutiger Theorien wie der *Transition State Theory*^[199] bildet. Diese geht von der Anwesenheit sogenannter *Bottle Necks* (Engstellen) innerhalb des Porengefüges aus, die Energiebarrieren erzeugen und so die Porenzugänglichkeit einschränken. Die dadurch vergrößerte Aktivierungsenergie verlangsamt den Adsorptionsprozess so sehr, dass sich auf einer praktikablen Zeitskala kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann. Diese kinetische Limitierung des Adsorptionsprozesses folgt in der Beobachtung der Temperaturanomalie. Durch die Erhöhung der Temperatur wird die benötigte Aktivierungsenergie von einer wachsenden Teilchenzahl erreicht, was zu einer höheren Porenzugänglichkeit und damit zu einer größeren Adsorptionskapazität führt. Beim Erreichen einer Grenztemperatur, bei der alle Energiebarrieren beseitigt sind, sollte sich wieder die ursprünglich erwartete Temperaturabhängigkeit entsprechend des thermodynamischen

Gleichgewichts der Adsorption einstellen.^[200] Dieses Verhalten wurde auf verschiedenen Aktivkohlen mit unterschiedlichen Gasen wie CO₂, Methan und Argon beobachtet^[201-202]

Mit der wachsenden Zahl mikroporöser Polymere wird mit zunehmender Häufigkeit von auftretenden *T*- oder *p*-abhängigen Anomalien während Sorptionsexperimenten berichtet. Neben kinetischen Effekten wird vor allem der flexible Charakter der Polymer-Adsorbentien dafür verantwortlich gemacht.^[122, 128, 203]

2.3 Flexibilität in mikroporösen Polymeren

In mikroporösen Polymeren können prinzipiell drei Arten von Netzwerkdeformationen unterschieden werden, die auf die flexible Eigenschaften der Polymere zurückgeführt werden: Der *Breathing*- und der *Gating-Effekt*, sowie die Quellung (*engl.: swelling*). Diese Deformationen werden meist als Reaktion auf externe Stimuli, wie Temperatur, mechanische Belastung, Licht oder die Wechselwirkung mit Adsorbentien initiiert. Die Veränderungen der ursprünglichen Porenstruktur können wie im Falle des *Gating*- und *Breathing*-Effekts, die lediglich bei geordneten Strukturen wie MOFs beobachtbar sind, plötzlich eintreten oder sich wie bei der Quellung graduell aufbauen.^[30]

2.3.1 Gate-Opening und Breathing Effekte

Flexible kristalline Materialien, wie einige Vertreter der MOFs (z.B. MIL-53 und -88, ZIF-7 und -8) werden in der Literatur häufig als SPCs (*engl.: soft porous crystals*) bezeichnet. SPCs sind in der Lage ihre Poren von einer geöffneten (*engl.: open pore, op*) in eine geschlossenen (*engl.: closed pore, cp*) Form und von einer engen (*engl.: narrow pore, np*) in eine weite (*engl.: large pore, lp*) Form zu transformieren, was die Grundlage des *Breathing* und des *Framework-Gating* Effekts darstellt. Wird dieser Effekt durch die Host-Guest-Wechselwirkung während Adsorptionsprozessen initiiert, resultiert daraus ein plötzlicher Anstieg der Sorptionskapazität.^[30] *Breathing* und *Gating* Effekte unterscheiden sich in ihren Mechanismus und der damit korrelierenden Isothermenform (Abbildung 15). Beim *Breathing* handelt es sich um einen zweistufigen Mechanismus, der in Abhängigkeit des eingesetzten Adsorptivs beim Überschreiten eines kritischen Partialdrucks des adsorbierenden Gases initiiert wird.^[30] Dabei führt die Wechselwirkung der SPCs mit adsorbierten Gastmolekülen zur Veränderung der Winkel in den SBUs oder des Winkels zwischen SBU und organischem Linkerer,^[204] was zunächst zur Deformation der Porenstruktur von der ursprünglichen **lp**-Form in die **np**-Form und bei weiterer Druckerhöhung zur Wiederherstellung der ursprünglichen **lp**-Form führt.

Diese Transformation resultiert im Wechsel der Einheitszellenform und den zugehörigen Raumgruppen während des **np-lp**-Übergangs. Unterschreitet der Porendurchmesser der **np**-Form den der Gastmoleküle kommt der Adsorptionsprozess zum Erliegen, woraus eine zweistufige Isotherme resultiert, deren Uptake direkt mit der **lp**-Form korreliert.^[30] Der zweite Prozess, der Übergang in die geöffnete Form, entspricht dem einstufigen Effekt des *Framework-Gatings*.

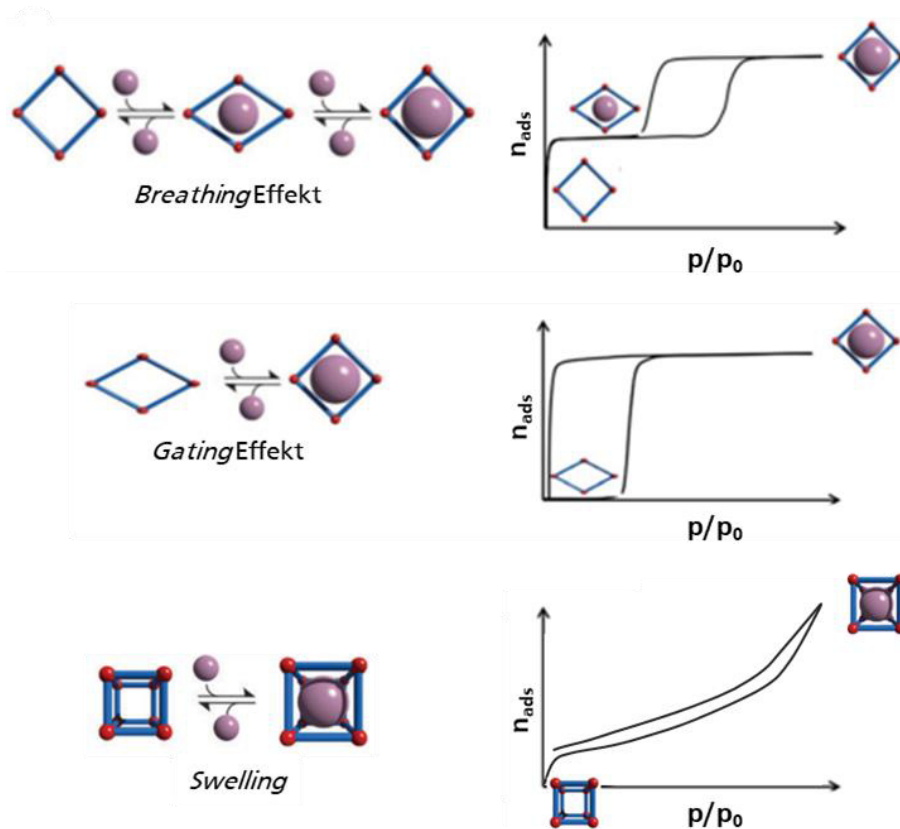


Abbildung 15: Schematische Darstellung des a) *Swelling* a) *Breathing* und des b) *Framework-Gating* Effekts. Abbildung in Anlehnung an [30, 203].

Neben dem *Framework-Gating*, das aus den oben beschriebenen Netzwerkdeformationen (Expansion,^[205] die eher seltene Kontraktion^[206], Umorientierung und Verschiebung von Einheitszellen^[207-208]) resultiert, treten *Gating*-Effekte auch als Reaktion auf Vibration von Seitenketten in Form von Rotation oder Schwingungen (= *Functional Group Gating*)^[209-212] oder durch Oszillation von in den Poren befindlichen Ionen (= *Extra-Framework Ion Gating*)^[213] auf (Abbildung 16). Im Vergleich zum *Framework-Gating* ist weder beim *Functional Group*- noch beim *Extra-Framework Ion-Gating* eine Änderung der SCP-Zellparameter beobachtbar. Sowohl beim *Functional Group*- als auch beim *Extra-Framework-Ion-Gating* liegen die Poren im Ausgangszustand „kinetisch geschlossen“ vor. Die Porenöffnungen werden durch bewegliche sogenannten *gate-keeping-groups* bzw. Falltür-Ionen (*trapdoor-ions*) blockiert.^[30] Beim

Durchbrechen der kinetischen Barriere kommt es zur temporären Verschiebung der Netzwerkionen bzw. der funktionellen Seitenketten, sodass die Poren für Gastmoleküle zugänglich werden („kinetische Porenöffnung“).^[30]

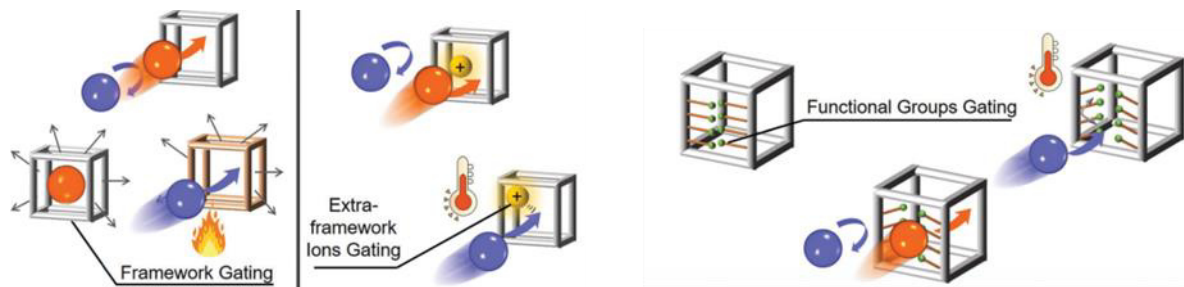


Abbildung 16: Schematische Darstellung verschiedener Gating-Effekte, die bei Sorptionsprozessen zu einer plötzlichen Veränderung der Sorptionskapazität führen können. Abbildung in abgewandelter Form aus Quelle [30].

Breathing und *Framework Gate-Opening*-Effekte können genau wie die später diskutierte Quellung mit Hilfe röntgenbasierter Strukturanalysen, wie Röntgendiffraktometrie (*engl.: x-ray diffraction*, XRD), nachgewiesen werden. Für die subtilen vibrations-basierten *Gate-Opening*-Effekte ist dies nicht möglich, sodass dessen Auftreten lediglich über die Form von Reinstoffisothermen geschlussfolgert werden kann.^[30, 214-215]

Bei vielen Mechanismen, die zu einem sprunghaften Anstieg der Adsorptionskapazität führen, führt eine hohe Affinität der Gastmoleküle zur SCP-Gerüststruktur oder zu den Gerüst-Ionen zu einer Verringerung der Energiebarriere, die für Netzwerkdeformationen oder kinetische Porenöffnungen durchbrochen werden muss.^[216-219] In ZIF-7 kommt es beispielsweise durch die Wechselwirkung während der Adsorption von CO₂ bzw. CH₄ zur Rotation der Benzimidazol-Liganden, wodurch sich dessen Durchmesser und Eingänge vergrößern.^[220-221]

Die benötigte Energie zum Überschreiten der Energiebarrieren kann außerdem durch ausreichend hohe Temperaturen^[213, 216] oder durch Überschreiten eines Grenzdrucks^[222] bereitgestellt werden. Der Partialdruck, bei dem die Deformation des Netzwerkes auftritt, lässt sich zudem über die Temperatur regeln. Dieses Phänomen wurde unter anderem von *Yang et al.* anhand der Ethan-Adsorption auf HOF-FJU-1 (HOF = *hydrogen bonded organic framework*) gezeigt, wobei der *Framework-Gate-Opening*-Druck bei 60 °C deutlich oberhalb des *Gate-Opening*-Drucks bei Temperaturen von 25 °C und 45 °C liegt, woraus sich vielversprechende Möglichkeiten für adsorptionsbasierte Separationsanwendungen ergeben.^[216] Bei der N₂-Adsorption (77 K) auf DUT-8 (Co) (DUT = *Dresden University of Technology*) wurde zudem eine Abhängigkeit des *Gate-Openings* von der Partikelgröße beobachtet, wobei Netzwerkdeformationen lediglich beim Überschreiten der Kristallitgröße von 1000 nm auftreten.^[222]

Netzwerkdeformationen, die als Reaktion auf T-Änderungen ohne den Einfluss von *Host-Guest*-Wechselwirkungen auftreten, werden als temperaturregulierte *Gate-Opening*-Prozesse bezeichnet.^[30] *Gu et al.*^[205] haben beispielsweise ein Koordinationspolymer Cu(OPTz) (OPTz=Phenothiazine-5,5-dioxine) hergestellt, dessen Poren durch steigende Temperatur allein expandieren (Abbildung 17a), was während der Adsorption verschiedener Gase (O₂, Ar, C₂H₄, C₂H₆) zu einer glockenförmigen Kurve der T-abhängigen Gesamtkapazität führt. Die Position des Maximums korreliert dabei positiv mit dem Moleküldurchmesser, was eine Trennung von Mischungen physikalisch ähnlicher Gase (AR/O₂, C₂H₄/C₂H₆) erlaubt.^[205]

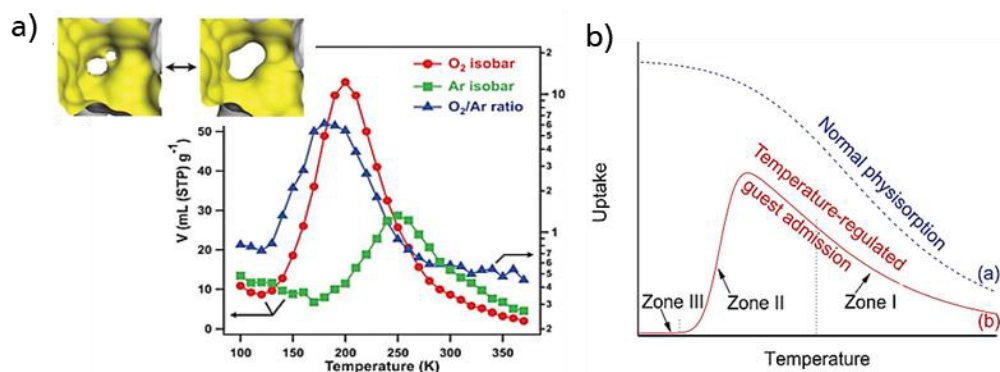


Abbildung 17: a) Adsorption von O₂, Ar und einem O₂/Ar-Gemisch durch Wärmeinitiierte Öffnung dynamischer Poren am Beispiel des Koordinationspolymers Cu(OPTz) (OPTz=Phenothiazine-5,5-dioxine).^[205] b) Effekt des T-regulierten Gate-Openings auf die Adsorptionskapazität eingeteilt in drei T-Zonen: I) Unzugängliches Porennetzwerk: Keine Adsorption, II) Einsetzende Adsorption durch Gate-Opening; III) Dominanz thermodynamischer Effekte: Abnahme der Kapazität.^[223-224]

Der glockenförmige Verlauf der Adsorptionskapazität mit steigender Temperatur ist charakteristisch für Adsorptionsprozesse, die durch Temperatur-regulierte *Gating*-Effekte kontrolliert werden. Hier stehen zwei Effekte miteinander in Konkurrenz: Der *Gate-Opening*-Effekt, der den initialen Adsorptionsprozess dominiert, und der thermodynamische Effekt, der ersteren mit steigender Temperatur zunehmend überlagert (Abbildung 17b). Einerseits stellen steigende Temperaturen die Energie bereit, die für strukturelle Änderungen des Porennetzwerkes (Netzwerkdeformationen, Vibration von porenblockierenden Seitenketten/Ionen) benötigt wird, was den Porenzugang initial gestattet. Zusätzlich erhöht sich die kinetische Energie der Gastmoleküle bei steigender Temperatur, wodurch die Diffusionsbarriere an den Poreneingängen leichter durchbrochen werden kann.^[225] Dem steht der Einfluss der Temperatur auf die thermodynamische Gleichgewichtslage des Adsorptionsprozesses entgegen.^[224] Wie oben beschrieben, nimmt der Einfluss des Entropieterms gegenüber der Adsorptionseenthalpie mit steigender Temperatur zu. Das führt nach der initialen Dominanz des *Gate-Openings* und dem damit verbunden Anstieg der Adsorptionskapazität bei weiter zunehmenden Temperaturen zu einer Verringerung der Adsorptionskapazität.

2.3.2 Quelleffekte

Quellung in geordneten Materialien

In SPCs äußert sich der Effekt der Quellung in symmetrisch wachsenden Einheitszellen, wobei deren Form und die dazugehörigen Raumgruppen im Gegenteil zum *Breathing* unverändert bleiben. Die MIL-88-Serie (MIL = *Matériaux de l'Institut Lavoisier*), dessen SBUs aus 3 abgestumpften Tetraedern bestehen, die über Dicarbonsäuren miteinander verknüpft sind, ist eins der bekannteste Vertreter quellender SPCs. Férey *et al.* [215] haben das Quellverhalten von dem Eisen(III)-basierten MIL-88B untersucht (Abbildung 18). Durch Kombination von XRD-Messungen und Simulationen auf Basis von Rietveld Verfeinerungen konnte gezeigt werden, dass quellbedingte Änderungen der Zellparameter sowohl mit der metallorganischen Verbindung als auch stark mit der Größe und Polarität des Gastmoleküls verknüpft sind. Während die Adsorption von Wasser nach vorangegangener Aktivierung zu einer Volumenzunahme von 975 \AA^3 pro Einheitszelle führte, konnte für n-Butanol lediglich eine Volumenzunahme von 705 \AA^3 beobachtet werden. [215]

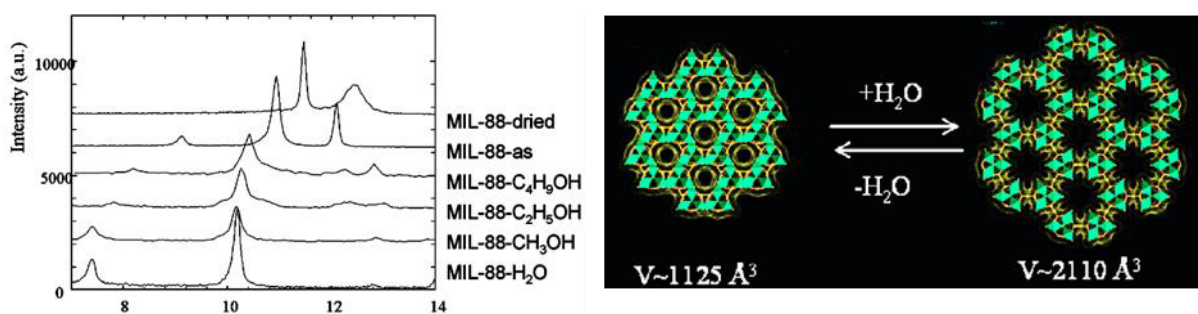


Abbildung 18: Experimentelle PXRDs von MIL-88B, getrocknet (423 K), *as-synthesized*, oder mit verschiedenen Lösungsmitteln befeuchtet. b) Veranschaulichung der Quellung anhand der simulierten Kristallstruktur nach Aktivierung von MIL-88 und bei Kontakt mit Wasser. [215]

Quellung in klassischen Polymeren

Bei der Solvatisierung klassischer nicht oder leicht verzweigter Polymere ist die Quellung der erste Schritt bei der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeitsmolekülen und dem Polymernetzwerk, auf den in der Regel die vollständige Solvatisierung der Polymerketten folgt. Im getrockneten Zustand liegen sowohl einzelne Polymerketten als auch Kettenabschnitte zwischen Vernetzungspunkten entropiebedingt zu einem Knäuel verdrillt oder lamellenförmig aneinandergereiht vor. Ein Polymer löst sich nur dann in einem Lösemittel, wenn die Freie Gibbs Mischungsenthalpie ΔG_{mix} kleiner als Null ist, die analog zu Gleichung 2.22 von der Mischungsenthalpie ΔH_{mix} und dem Entropieterm $T\Delta S_{\text{mix}}$ abhängt. Die Mischungsentropie ΔS_{mix} ist dabei immer positiv, sodass die Löslichkeit eines Polymers entscheidend von ΔH_{mix} beeinflusst wird. In Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie zwischen Lösungsmittel und

Polymer lässt sich eine Kontraktion oder Expansion der Polymerknäuel bei Lösemittelkontakt beobachten. Die Expansion gefolgt von der vollständigen Polymerauflösung tritt bei Kontakt mit einem „thermodynamisch guten“ Lösemittel auf, wenn die Affinität des Polymers zum Lösungsmittel, die Wechselwirkungen innerhalb der Einzelkomponenten übersteigt ($\Delta H_{\text{mix}} < 0$). Im umgekehrten Fall (in „thermodynamisch schlechten Lösemitteln“) kollabieren Polymerknäuel im Lösemittel ($\Delta H_{\text{mix}} > 0$). Mit steigender Zahl an Quervernetzungen sinkt sowohl die Zahl an expandierbaren Polymerknäueln als auch die Bewegungsfreiheit existierender Knäuel, womit eine Abnahme der Mischungsentropie bei Lösemittelkontakt und damit auch der Löslichkeit einhergeht. Bei schwach vernetzten Polymeren kann der Verlust der Mischungsentropie entsprechend Gleichung 2.22 durch eine T -Erhöhung ausgeglichen werden. Das ist bei hochvernetzten Makromolekülen nicht der Fall, sodass der Kontakt mit einem Lösungsmittel nicht zu ihrer vollständigen Auflösung, sondern lediglich zu einem Aufquellen des Polymernetzwerkes führt. Die Grenztemperatur der Polymerlöslichkeit in Gasen oder Flüssigkeiten wird als θ -Temperatur bezeichnet. Der erste umfassende Ansatz zur Quantifizierung der Quellung von nicht porösen Materialien wurde durch die *Flory-Rehner*-Theorie^[226] beschrieben. Demnach hängt die Geschwindigkeit des Quellprozesses sowohl von der Maximierung der Mischungsentropie, als auch von dem entgegengesetzte Bestreben der Maximierung der Polymerkettenkonfiguration ab, wobei der *Flory-Huggings*-Parameter zur Quantifizierung der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel-Molekülen und Polymerketten dient.

Quellung in mikroporösen Polymeren

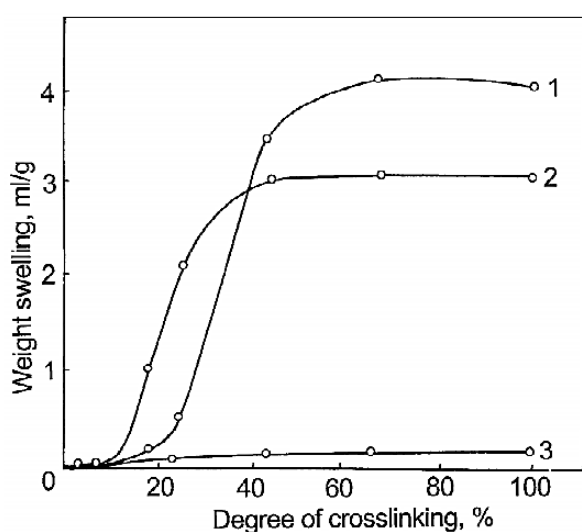


Abbildung 19: Abbildung aus Quelle [101]. Abhängigkeit des Massen-Quellvolumens vom Vernetzungsgrad verschiedener PS-HCP Netzwerke, die mit MCDE(1), TCMM (2) und DPhB als Crosslinker hergestellt wurden.

Auch in mikroporösen ungeordneten Polymeren, wie HCPs, kann trotz der hohen Zahl an Quervernetzungen Quellung nachgewiesen werden.^[227] Während Quellung in geordneten Materialien durch *Host-Guest* Wechselwirkungen initiiert werden, ist dies bei HCPs nur bedingt der Fall.^[228] Anders als ihre klassischen Vertreter quellen HCPs beispielsweise nicht nur in „thermodynamisch guten“, sondern auch in „schlechten“ Lösemitteln.^[229] Im Gegensatz zu klassischen Polymeren, liegen die Polymerstränge in HCPs nicht in einem Knäuel verdrillt vor, da das Crosslinking der

Polymere im gequollenen und folglich knäulfreien Zustand der Polymerketten erfolgt. Bei ausreichender Verknüpfung mehrerer Ketten wird die Beweglichkeit der Polymerketten dabei so eingeschränkt, dass sie beim Trocknen nicht ihre entropisch begünstigte Knäuelform einnehmen können. Stattdessen nähern sich die Polymerfragmente, bei dem Versuch ihre entropisch optimale Konformation zu erreichen, einander so lange an, bis der dadurch erzeugte Entropiegewinn den Rückstellkräften entspricht, die durch die rigiden Quervernetzungen erzeugt werden.^[101] Dieses Kräftegleichgewicht ist für die Entstehung von Hohlräumen verantwortlich und hindert diese gleichzeitig vor dem Kollabieren, sodass in HCPs um die Poren herum enorm hohe innere Spannungen vorherrschen.^[23, 101] Obwohl der Zustand des Polymers im getrockneten Zustand im Gleichgewicht ist, ist er im Vergleich mit dem gequollenen Zustand thermodynamisch benachteiligt. Deshalb können HCPs auch durch die Ausbildung von nur schwachen Wechselwirkungen wie in „thermodynamisch schlechten“ Lösemitteln relaxieren, um durch Expansion den inneren Spannungen entgegenzuwirken. *Tsyurupa* und *Davankov* haben bei Quellversuchen in Hexan und Wasser (beides thermodynamisch schlechte Lösemittel) an Polystyrol-HCPs eine Zunahme des Quellvolumens mit steigender Linker-Rigidität beobachtet (Abbildung 19). Gleichzeitig wurde ein Anstieg des Quellvolumens mit wachsendem Vernetzungsgrad (= steigende Netzwerkrigidität) bis zum Überschreiten eines gewissen Grenzwertes (300-400 % bei dem MCDE-basierten Polystyrol-HCP) festgestellt. Danach sinkt das Quellvolumen wieder ab.^[230] Diese Beobachtung konnte unter anderem von *Cooper et al.*^[231] am Beispiel extern vernetzter Toluol-basierter HCPs bestätigt werden und lässt sich auf die im Vergleich zu den steigenden inneren Spannungen stärker zunehmende Rigidität des HCP-Netzwerkes zurückführen, die weitere Quellung verhindern. Neben dem Vernetzungsgrad und der Linker-Rigidität hängt das Quellvolumen zudem von der initialen Monomerkonzentration und vom Quellzustand der wachsenden Polymerketten im Lösungsmittel während der Synthese ab.^[228, 231-232] Aber auch externe Faktoren wie steigender Druck (Abbildung 20) oder zunehmende Affinität zwischen den adsorbierenden Gastmoleküle führt zum Anstieg des Quellvolumens.^[12]

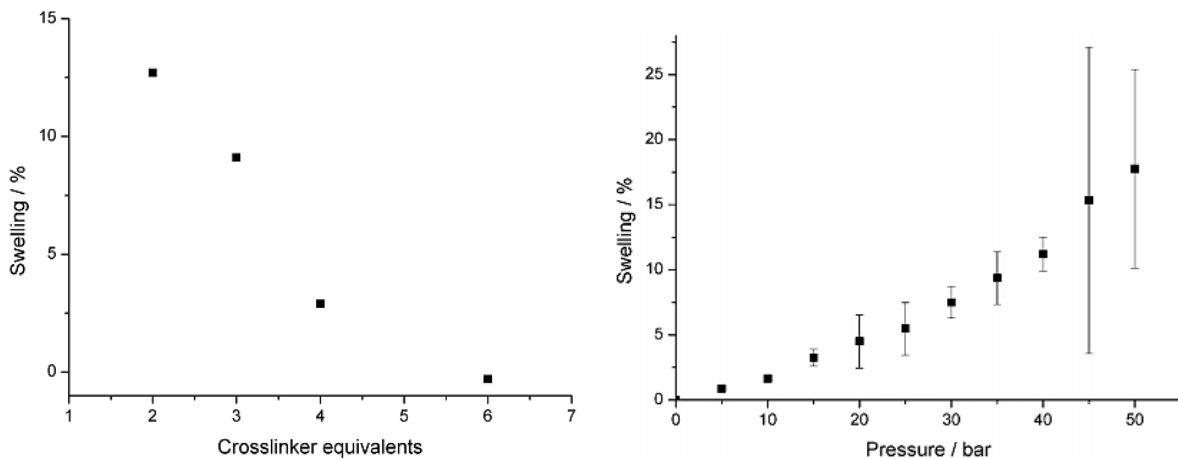


Abbildung 20: Abbildung von *Woodward et al.*^[12] Prozentuale Volumenquellung von CO₂ auf extern vernetzten Benzol-basierten HCPs in Abhängigkeit des Drucks und der eingesetzten Crosslinker-Äquivalente.

Bei der Adsorption auf flexiblen, ungeordneten Polymeren kommt es wie bei einigen MOFs teilweise zur Umkehr der erwarteten Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskapazität, was häufig mit einer ausgeprägten Niederdruckhysterese einhergeht.^[233]

In den meisten Fällen werden diese Beobachtungen in der Literatur auf Polymerquellung zurückgeführt.^[15, 122, 126, 128, 233] Zusätzlich erreichen die Isothermen flexibler poröser Polymere bei hohen Relativdrücken in vielen Fällen keine Sättigung, wie sie im Fall vollständig gefüllter Poren zu erwarten wäre.^[167, 233] Stattdessen zeichnen sich die Isothermen durch erneute *Uptakes* aus, deren Steigung die einer gewöhnlich Multilagenbildung in großen Meso- und Makroporen oder die, die beim Auftreten intrapartikularer Adsorptionsprozesse zu erwarten wäre, deutlich übersteigt.^[159] Auch diese Beobachtung wird oftmals auf ein adsorptionsbedingtes dynamisches Netzwerkverhalten in Form von Quellung zurückgeführt.

Für die strukturelle Untersuchung ungeordneter, poröser Polymeren fehlt es im Vergleich zu MOFs an einfach zugänglichen Techniken, wie z.B. XRD-Messungen, mit denen sich Quell- oder Netzwerkeffekte, die gegebenenfalls während des Adsorptionsprozessen, sowohl qualitativ wie auch quantitativ nachweisen ließen. Daher ist der Quelleffekt poröser Polymere bisher kaum untersucht.^[11] Von der Norm abweichende Isothermen werden häufig auf Quellung zurückgeführt, allerdings ohne weitere experimentelle Untersuchungen bzw. Nachweise. Als eine von wenigen Autoren hat sich die Gruppe um *J. Weber et al.* in den letzten 15 Jahren diesem Problem unter anderem durch systematische Physisorptionsmessungen angenähert. Am Beispiel der N₂-Sorption auf zwei verschiedenen PIMs haben *Weber et al.* die oben geschilderten Isothermeneigenschaften in Analogie zum *Dual-Mode* Sorptionsmodell (DMM) beschrieben, das

den Adsorptionsprozess aus einer Kombination von *Langmuir*- und *Henry*-Sorption beschreibt und bis dato zur Beschreibung glasiger Polymere genutzt wurde.^[167, 234]

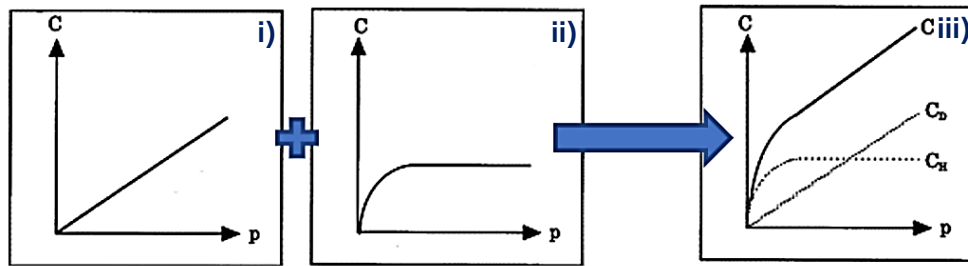


Abbildung 21: Abbildung in Anlehnung an Quelle [167]. Schematische Darstellung des *Dual-Mode* Modells (iii) als Linearkombination aus dem linearen *Henry*-Adsorptionsmodell (i) und dem *Langmuir*-Adsorptionsmodell (ii). Das Modell zeigt im hohen Druckbereich eine lineare Druckabhängigkeit, wobei die Steigung der *Henry*-Konstante entspricht und die Abszisse der Monolagenbedeckung der *Langmuir*-Isotherme zugeordnet werden kann.^[234]

Das DM-Modell geht in einem ersten Adsorptionsschritt von der Füllung zugänglicher Poren entsprechend des *Langmuir*-Modells aus (*Langmuir*-Anteil des DM-Modells). Daraufhin folgt bei steigendem Druck zum einen die Adsorption der Gasmoleküle in schmalen Poren, die bei niedrigeren Drücken durch kinetische Limitierungen unzugänglich sind, und zum anderen die Adsorption in der Polymermatrix bzw. in zuvor kollabierten Poren (Quellung). Diese beiden Prozesse werden durch die lineare Adsorption von *Henry* beschrieben (*Henry*-Anteil des DM-Modells) und werden von *Weber et al.* für die beobachtete Niederdruckhysterese verantwortlich gemacht.^[167] Am Beispiel zweier unterschiedlich rigider PIMs, konnten sie anhand dieses Modells mit zunehmender Polymerflexibilität sowohl eine wachsende Isothermensteigung bei sehr hohen Relativdrücken feststellen, als auch eine steigende Differenz zwischen Adsorptions- und Desorptionsstrang im niedrigen Druckbereich beobachten. Aus dieser Beobachtung motiviert werden diese Parameter als Maß für Polymerflexibilität und Quellung vorgeschlagen.^[235]

Während die Quellung mikroporöser Polymere durch organische Lösemittel oder durch CO₂ wie oben beschrieben bereits experimentell nachgewiesen werden konnte, ist das für die makroskopische Polymerquellung in N₂- und Ar-Gasen bisher nicht der Fall, was zu Zweifeln an der Volumen-/Matrixquellung als Ursache für die beobachtete DM-Isotherme und die Niederdruckhysterese in N₂- und Ar-Isothermen führt. *Jeromenok* und *Weber*^[233] beobachten bei ihren N₂- und Ar- Adsorptionsexperimenten verschiedener Temperaturen (Abbildung 22a) zunächst typische Merkmale potenzieller Volumenquellung; steigende Sorptionskapazität mit steigender Temperatur. Aufgrund der ergänzend durchgeführten Hysteresescans (Abbildung 22b), die einen reversiblen Adsorptionsverlauf zeigen, schließen Sie den Prozess der Volumenquellung als Ursache für die Niederdruckhysterese allerdings aus. Bei einem signifikante Quellbeitrag zur Niederdruckhysterese wäre laut *Jeromenok et al.*^[233] mit jedem

Adsorptions-Zyklus mit einer Erhöhung der Differenz zwischen Adsorption und Desorption zu rechnen. Statt Quellung schlagen sie einen *activated-diffusion* Mechanismus (auch *solution-diffusion* Mechanismus) als Erklärung der *Dual-Mode* Isotherme und der Niederdruckhysterese bei der N₂- und Ar-Adsorption vor.

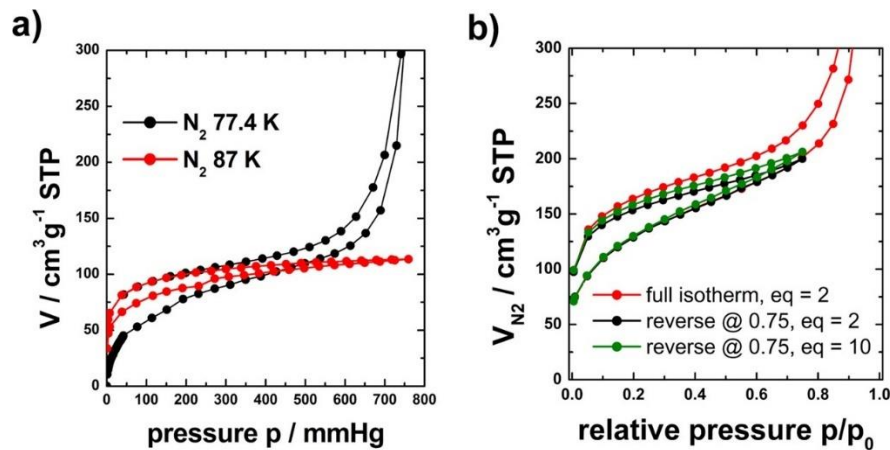


Abbildung 22: Verschiedene Adsorptionsversuche von Jeromenok et al. [236] auf Bet-1. a) N₂, CO₂- und Ar-Adsorption bei der jeweiligen Kondensationstemperatur, b) T-Abhängigkeit der N₂-Sorption, c) Hysteresescan der N₂-Sorption.

Beim *activated-diffusion* Mechanismus (Abbildung 23) werden bei niedrigen Relativdrücken zunächst einfach zugängliche (offene) Mikroporen entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts gefüllt, woraus in Poren $> 0.45 \text{ nm}$ ein negativer Lösungsdruck (*engl.: solvation pressure, p_σ*)² resultiert, der zu einer Porenkontraktion führt. Handelt es sich bei diesen Poren um enge Verbindungen hin zu limitiert zugänglichen, größeren Poren, entstehen sogenannte *Liquid Plugs*, wodurch die Diffusions-Energiebarriere zu diesen großen Poren so groß wird, dass die Adsorption selbst bei unendlichen Gleichgewichtszeiten nicht ihr thermodynamisches Gleichgewicht erreicht. Stattdessen stellt sich ein Pseudogleichgewicht ein. Erst mit steigendem Relativdruck (> 0.01) steigt p_σ und die Poren beginnen zu relaxieren bis σ im mittleren Druckbereich positive Werte annimmt, was mit einer Expansion der Poren einhergeht (Abbildung 23a). Dadurch wird der Weg für weitere Adsorptionsprozesse in den zuvor blockierten Meso- und Makroporen freigegeben. Da p_σ nicht nur mit steigendem Druck, sondern auch mit steigender Temperatur zunimmt, lässt sich mit dieser Theorie neben der beobachteten *Dual-Model*-Isotherme auch die umgekehrte Temperaturabhängigkeit vieler Adsorptionsexperimente auf flexiblen porösen Polymeren erklären. In diesem Kontext kann die Niederdruckhysterese auf die statistische Anordnung von Mikroporen in ungeordneten Polymeren zurückgeführt werden.

² Der Lösungsdruck entspricht der p -Differenz, die sich zwischen Fluiden in *confined spaces* im Vergleich zur Bulkphase ausbildet; $p_\sigma > 0$ führt zur Abstoßung zwischen Porenwänden, $p_\sigma < 0$ zur Anziehung, was zu einer beobachteten Porenkontraktion führt.

Während bei der Adsorption in Abhängigkeit des Relativdrucks schrittweise erst kleine und dann immer größere Poren gefüllt werden, läuft die Desorption von limitiert zugänglichen Poren in nur einem Schritt ab. Dabei blockieren gefüllte Mikroporen, in denen Desorptionsprozesse entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts erst bei sehr geringeren Relativdrücken (<0.01) auftreten, die Desorption in dahinter liegenden größeren Poren, in denen Desorption schon bei höheren Drücken zu erwarten wäre (Abbildung 23b). Die Differenz zwischen Adsorption und Desorption bei kleinen Relativdrücken entspricht dem Volumen aller durch den Lösungsdruck limitiert zugänglichen Poren.

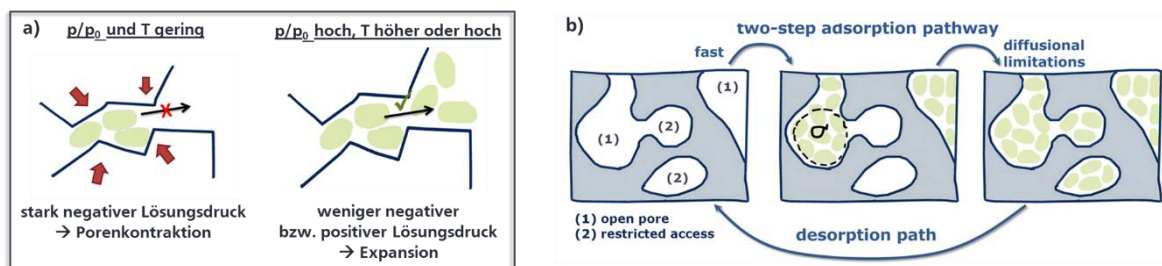


Abbildung 23: a) Porenkontraktion durch negativen Lösungsdruck bei geringem Relativdruck und niedriger Temperatur, sowie Expansion der Poren bei höherem Relativdruck und höheren Temperaturen. b) Mechanistisch verschiedene Adsorptions- und Desorptionsprozesse in ungeordneten mikro- und mesoporösen Systemen.^[233]

Entsprechend des *activated-diffusion* Mechanismus, der über den adsorptionsinduzierten Lösungsdruck hervorgerufen wird, sollte die diffusionsbedingte, kinetische Limitierung der Adsorption mit sinkender Netzwerkflexibilität (steigender Elastizitätsmodul) ebenfalls abnehmen. Das spiegelt sich beispielsweise in den Isothermen von ungeordneten rigiden Aktivkohlen wieder, die nur in seltenen Fällen eine Niederdruckhysterese aufweisen.

Basierend auf den charakteristischen Merkmalen der Adsorptionsisothermen flexibler Materialien haben sich in der Literatur verschiedene Methoden etabliert, die die quantitative Einordnung der Quellprozesse adressieren. Während *Weber et al.*^[167], wie oben erklärt, die Differenz zwischen Adsorption und Desorption der Niederdruckhysterese oder die Steigung bei hohen Relativdrücken im Bereich der Makroporenfüllung als Indikator vorschlagen, nutzen viele Autoren hingegen die Ar- oder N₂-Isotherme als Referenz. Übersteigt die maximale Sorptionskapazität eines Messgases das aus der N₂-Sorptions bestimmte Porenvolumen, wird die Differenz als Volumenquellung verbucht.^[236]

Die ersten Experimente zur Quantifizierung von Quellung in HCPs unabhängig von Sorptionsisothermen wurden in der Flüssigphase durchgeführt. Dabei werden die zu untersuchenden Materialien mit einem Lösemittel versetzt und über eine vorgegebene Zeit darin gelagert. Das Quellvolumen V_{quell} wird dann gravimetrisch oder volumetrisch quantifiziert.^[11] Bei der gravimetrischen Methode wird das gequollene Adsorbens durch

Filtration und ggf. anschließendem Zentrifugieren vom Lösemittel getrennt. Die absorbierte Menge, als Indikator für den Quellgrad, kann entweder aus der Massendifferenz des Feststoffes oder des Lösemittels bestimmt werden. *Davankov et al.* nutzten die gravimetrische Methode zur Untersuchung ihrer Polystyrol-basierten HCPs, indem sie das gequollene Polymer nach Trennung vom Lösemittel gewogen und bei der Siedetemperatur des eingesetzten Lösemittels getrocknet haben, bis sich eine konstante Masse einstellt.^[101, 230] Die Gruppe von *D. J. Adams* hingegen definiert die Massendifferenz der ursprünglich eingesetzten Lösemittelmenge und des übrig gebliebenen Filtrats nach der Quellung als absorbierte Menge, die sie mit dem Quellvolumen gleichsetzen.^[231] Bei der volumetrischen Bestimmung wird das Volumen eines getrockneten Adsorbensbettes V_{dry} mit dem entsprechenden Volumen des Adsorbens nach der Lagerung in einer Flüssigkeit oder unter einer Gasphase V_{wet} verglichen. Die Quellung wird konventionell entweder absolut ($= V_{wet} - V_{dry}$) oder prozentual (V_{quell}/V_{dry}) pro Gramm Adsorbens angegeben.^[12, 231]

Sowohl die Forscher um *D. J. Adams*^[231] als auch *Woodward et al.*^[12] setzten die volumetrische Methode zur Untersuchung der Quellung von DMM vernetzten HCPs ein. Erstere führten ihre Experimente mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln (z.B. Triethylamin, Ethylacetat) in der Flüssigphase durch, während *Woodward et al.* die Methode nutzten, um die Quellung während der Adsorption aus der Gasphase zu untersuchen. Dafür nutzen sie eine Hochdruck-Sichtzelle, in der das Polymer während der Adsorption verschiedener Gase (N_2 , H_2 , CO_2) bei variierenden Drücken beobachtet werden konnte. Abbildung 24 zeigt am Beispiel zweier mit DMM extern vernetzter HCPs den Effekt von makroskopischer Volumenquellung mit flüssigem (a) und gasförmigem (b) Adsorptiv.

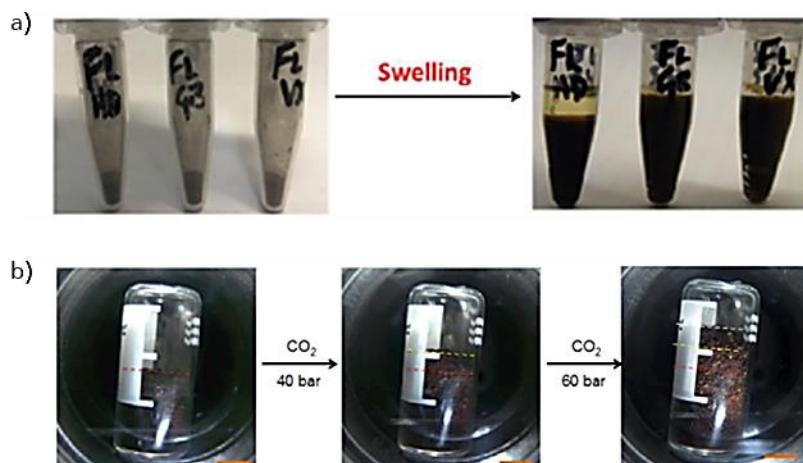


Abbildung 24: Volumetrische Bestimmung von HCP-Quellung während a) der Adsorption organischer Lösungsmittel aus der Flüssigphase^[231] und b) CO_2 -Adsorption aus der Gasphase bei 40 und 60 bar.^[12]

Sienkiewicz et al.^[11] untersuchen die Quellung verschiedener Amberlite® Polymergele. Auch sie nutzen eine volumetrische Methode zur Quantifizierung der Quellung, wobei sie anstelle der Schütthöhe eines Adsorbens-Bettes, einzelne Ionentauscher-Partikel unter die Lupe nehmen. Unter einem Lichtmikroskop konnten sie bei Exposition mit flüssigem n-Heptan oder Ethanol eine deutliche isotrope Volumenzunahme der sphärischen Polymerpartikel beobachten (Abbildung 25), die sie sowohl auf eine Vergrößerung der Poren, als auch auf Quellung der Polymermatrix zurückführen. Die Gesamtquellung wird hier als Verhältnis aus der quellbedingten makroskopischen Volumenzunahme und des ursprünglichen Partikelvolumens definiert ($100 \% \cdot (V_{\text{quell}} - V_{\text{dry}}) / V_{\text{dry}}$). Mit Hilfe von temperaturprogrammierter Desorptions (TPD)-Messungen konnten *Sienkiewicz et al.* zwei Desorptions-Mechanismen unterscheiden: Die Desorption aus den Poren selbst, sowie die Desorption der in der Polymermatrix eingelagerten Moleküle.^[11]

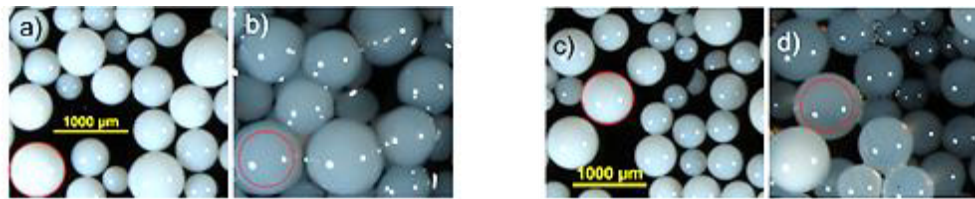





Abbildung 25: Mikroskopaufnahmen eines *Amberlite*® Polymerharzes in getrocknetem (a, c) und in Ethanol (b) bzw. n-Heptan (d) gequollenem Zustand. Bilder aus Quelle [11].

2.4 Adsorptionsbasierte Separation von Cyclohexan und Benzol

Nach heutigen Industriestandards erfolgt die Separation von Cyclohexan (Ch) und Benzol (Bz) über die azeotrope Destillation. Die Notwendigkeit dieses energie- und kostenintensiven Prozesses ergibt sich aus den ähnlichen physikalischen Eigenschaften der Bz- und Ch-Moleküle (Tabelle 1), sowie der Ausbildung eines Azeotrops bei einem Bz-Anteil von 55 %.^[9] Benzol und Cyclohexan sind nicht-polare, flüchtige organische Substanzen, die aus sechs zyklisch zusammengesetzten Kohlenstoffatomen bestehen. Während Benzol mit der Summenformel C_6H_6 ein aromatisches und damit planares System ausbildet, kann das aliphatische Cyclohexan (C_6H_{12}) in verschiedenen Konformationen, wie in der Wannens- oder der konformell bevorzugten Sesselform vorliegen.^[9, 237] Von diesen Unterschieden kann in membran- oder adsorptionsbasierten Trennprozessen profitiert werden.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von Benzol und Cyclohexan.^[9]

	Benzol	Cyclohexan
	 Planar π-System	Wannenform  Sesselform  Nicht-Planar kein π-System
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	78,11	84,16
Schmelzpunkt / °C	5,49	6,45
Siedepunkt / °C	80,15	80,74
Dichte (25 °C, 1,013 bar) / $mol\ L^{-1}$	11,18	9,19
Temperatur am Tripelpunkt / °C	5,35	6,55
Sättigungsdampfdruck (25°C) / bar	0,13	0,13
Polarisierbarkeit / $10^{-25}\ cm^{-3}$	100-107.4 ^[238]	108.7-110 ^[238]
Kinetischer Durchmesser / Å	5.35-5.85 ^[238]	6.0-6.18
3D Ausdehnung von Benzol und Cyclohexan		
x / Å	6.628	7.168
y / Å	7.337	6.580
z / Å	3.277	4.982

Bei membranbasierten Trennverfahren erfolgt die Separation auf Grundlage verschiedener Adsorptions- und Diffusionsraten der zu trennenden Komponenten. Der Separationsprozess ist dabei nicht durch das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht limitiert, worin der Hauptvorteil membranbasierter Methoden gegenüber den thermischen Verfahren begründet liegt.^[9] Die Herstellung und Vorbereitung solcher Membranen erweist sich jedoch als sehr aufwendig. Auf diesen Schritt kann bei der selektiven Gas- oder Flüssigphasen Adsorption verzichtet werden, bei der das zu trennende Gemisch lediglich durch eine Kolonne über ein Adsorbensfestbett geleitet wird. Wie bei membranbasierten Verfahren kann die Trennung hier ebenfalls auf Grundlage kinetischer, diffusionslimitierender Effekte beruhen, die durch die unterschiedlichen kinetischen Durchmesser und die räumliche Ausdehnung der Einzelkomponenten ermöglicht wird. Die Porengröße des Adsorbens muss für eine erfolgreiche kinetische Separation zwischen dem kinetischen Durchmesser der zu trennenden Moleküle liegen.^[33] Der Siebeffekt, bei dem die Trennung durch Größenausschluss unterschiedlich großer Moleküle zur Trennung mehrerer Komponenten führt, ist nahe mit dem kinetischen Effekt verwandt. Beim Einsatz von Zeolithen zur adsorptionsbasierten Trennung ist dieser Mechanismus, bedingt durch deren uniforme und rigide Porenstruktur, häufig beobachtbar.^[239] In flexiblen Netzwerken lässt sich die Selektivität des Größenausschluss über die Temperatur oder Wechselwirkungen mit der Gerüststruktur realisieren, wodurch sowohl die Porenform als auch deren Durchmesser gezielt manipuliert werden kann (s.o.). Davon kann bei der selektiven Trennung organischer Gase profitiert werden.^{[45,}

205,

240]

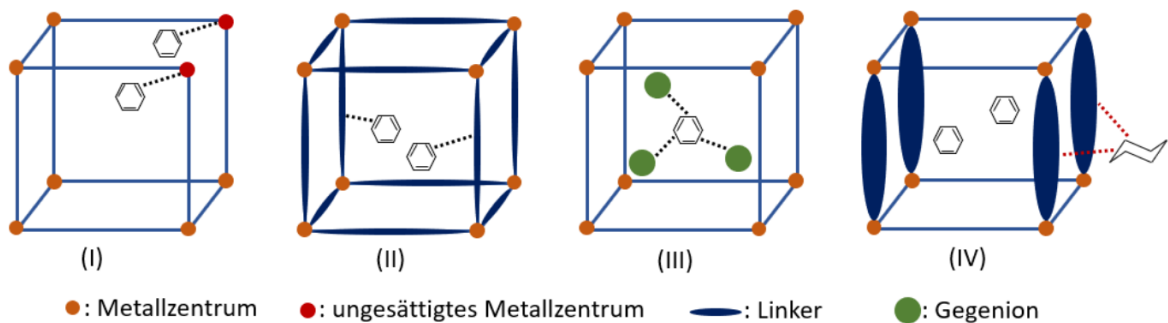


Abbildung 26: Trennmechanismen, die bei der Verwendung von MOFs bei der Auftrennung von Stoffgemischen relevant sind. (I): Trennung an ungesättigten Metallzentren. (II): Trennung durch unterschiedlich starke Wechselwirkung am Linker. (III): Trennung durch verschieden starke Wechselwirkungen mit Gegenionen im Gitter. (IV): Trennung durch Formselektivität.^[241]

Neben ihren Unterschieden in Form und Größe unterscheiden sich Bz- und Ch-Moleküle hauptsächlich in ihrer hohen Elektronendichte innerhalb des aromatischen Ringsystems und der sterischen Ausrichtung der H-Atome um den Sechsring herum. Während die H-Atome in Cyclohexan sowohl axial als auch horizontal um den Sechsring lokalisiert sind, befinden sich die H-Atome im Bz-Molekül lediglich auf der axialen Ringebene. Die um den Sechsring

angeordneten H-Atome besitzen entsprechend ihrer Elektronegativität eine positive Partialladungen, die im Bz-Molekül „sandwichartig“ von der negativen Elektronenwolken des delokalisierten π -Systems der C-Atome umgeben werden, sodass sich im Benzol-Molekül ein Quadrupolmoment ausbildet (Abbildung 27).^[242]

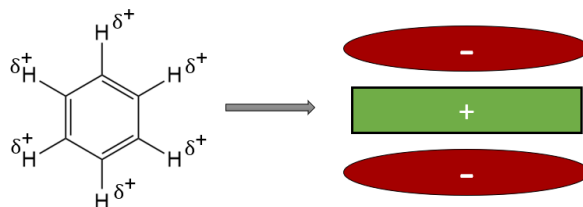


Abbildung 27: Benzol mit positiven Partialladungen der H-Atome und das daraus resultierende Quadrupolmoment bestehend aus zwei negativen Potentialflächen der π -Elektronen, die die positive Fläche der H-Atome einschließen.^[160]

Bei unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Komponente aus dem zu trennenden Gemisch, wird die Bildung eines Adsorbat-Komplexes mit der am stärksten wechselwirkenden Komponente thermodynamisch bevorzugt, was in ihrer Abtrennung vom Gemisch entsprechend des thermodynamischen Adsorptions-Gleichgewichts resultiert (Gleichgewichtseffekt). Die Affinität eines Adsorptivs gegenüber eines Feststoffes hängt sowohl von den Oberflächeneigenschaften des Adsorbens als auch von den Eigenschaften des zu adsorbierenden Moleküls ab, wie z.B. dessen Polarisierbarkeit, dessen Dipol- oder Quadrupolmoment. Benzol kann einerseits über die positiven Potentialflächen der H-Atome mit anderen Molekülen in Wechselwirkung treten, wie z.B. bei der Ausbildung von H-Brückenbindungen mit freien Elektronenpaaren elektronegativerer Wechselwirkungspartner. Auf der anderen Seite können Bz-Moleküle auch über ihre negativen Potentialflächen mit anderen Molekülen/Teilchen interagieren. Besonders große Bindungsenergien treten bei der Interaktion der negativen Potentialflächen mit positiven Ionen auf. Aber auch neutrale Moleküle wie Wasser oder Stickstoff, die ein Dipol- bzw. Quadrupolmoment aufweisen, können mit den negativen Potentialflächen des π -Systems wechselwirken. Auch in Cyclohexan basieren Wechselwirkungen während Adsorptionsprozessen größtenteils auf C \cdots H-Kontakten der CH₂-Gruppen mit freien Elektronenpaaren elektronegativerer Wechselwirkungspartner.^[238]

Eine der ersten organischen Gerüstverbindungen, die in der Lage war Benzol selektiv zu adsorbieren, war Zn-TCNQ-bpy (TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethan; bpy = 4,4'-Bipyridin), die 2007 von Shimomura *et al.*^[243] synthetisiert wurde. Die selektive Adsorption wurde von der Gruppe auf die Ausbildung von C-H \cdots π -Brücken zurückgeführt, die sich zwischen den H-Atomen des Benzols und den π -Elektronen im TCNQ-Dimer ausbilden. Auch die für Bz-Moleküle geeignete Porengeometrie, die aus den flexiblen MOF-Eigenschaften

resultiert, trägt entscheidend zu der Bz-Selektivität bei. Basierend auf diesen Erkenntnissen folgte die Synthese bzw. Evaluation einer Vielzahl an porösen organischen Polymeren, die hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit Benzol und Cyclohexan untersucht wurden. *Mukherjee et al.* geben in ihrem *Review* Artikel einen umfassenden Einblick über die wichtigsten MOFs, die für die Bz/Ch-Trennung untersucht wurden.^[238] Neben der Ausbildung von H-Brücken spielen für die Adsorption von Benzol außerdem das π -Stacking der Benzol-Moleküle mit aromatischen Netzwerkbestandteile der porösen Polymere eine Rolle, was beispielsweise an den MOFs ZnL¹^[244] und BTTP4-CUI^[245] gezeigt werden konnte. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von C \cdots H/ π \cdots H-Interaktionen ist allerdings nur ein geringer Beitrag des π -Stackings bei der Bz-Adsorption beobachtbar, was über *Hirshfeld*-Simulationen gezeigt werden kann. Auch Wechselwirkungen der aromatischen H-Atome zu N- und O-Atomen funktioneller Seitenketten oder aus den Carboxylat-Gruppen der Linker-Moleküle in MOFs leisten einen entscheidenden Beitrag zu der Bz-Adsorption (Adsorption).^[238, 246]

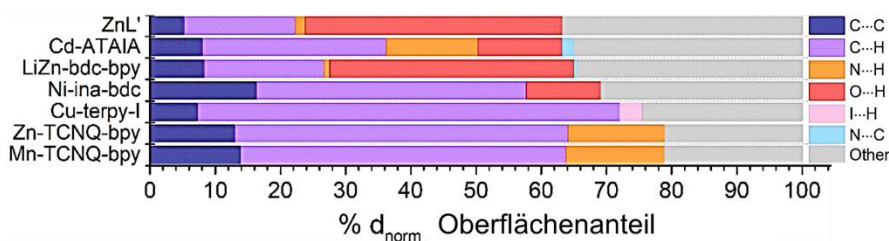


Abbildung 28: Über *Hirshfeld*-Simulationen berechnete relative Beiträge verschiedener interatomischer Kontakte zu den Bz-Wechselwirkungen bei der Adsorption auf verschiedenen MOFs.^[238]

Zusätzlich kann durch den Einbau funktionalisierter Liganden in MOFs von Netzwerkdeformationseffekten bei der selektiven Bz/Ch-Trennung profitiert werden. Auch den Metallzentren in MOFs kommt eine bedeutende Rolle bei der adsorptiven Bz/Ch-Trennung entgegen.^[243, 247] Liegen die Metallzentren als vakante Lewis-Säuren in einer Gerüstverbindung vor, werden sie in der Literatur als koordinativ ungesättigte oder offene Metallzentren (*engl.: Open Metal sites*, OMS) bezeichnet. Die Anwesenheit von OMS auf der Adsorbensoberfläche wird häufig als Schlüsselkomponente bei adsorptionsbasierten Anwendungen gesehen, was auf ihre außerordentliche Bindungsstärke vor allem gegenüber π -Elektronen, zurückzuführen ist.^[10] Der Einfluss von OMS auf die Bz/Ch-Selektivität wurde von *Liu et al.*^[248] am Beispiel von MOF-74 nachgewiesen. Molekulare Simulationen haben gezeigt, dass die starken Wechselwirkungen zwischen den delokalisierten Bz- π -Elektronen mit den Vakanzen der Metallzentren, zur Ausbildung einer Monolage in den Poren führt, wobei sich die Bz-Moleküle flach auf den OMS anordnen, bevor es zur Porenfüllung kommt (Abbildung 29).^[248] Durch ihren nicht-polaren Charakter besitzen Ch-Moleküle lediglich eine sehr geringe Affinität gegenüber

der OMS, sodass bei der kompetitiven Adsorption von Bz und Ch quasi keine Ch-Adsorption zu beobachten ist.

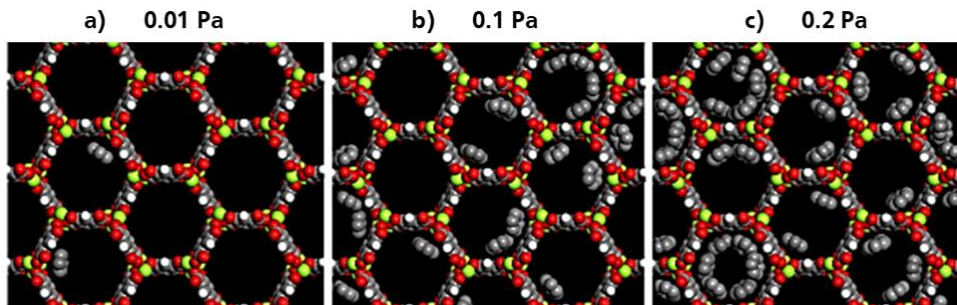


Abbildung 29: Von *Liu et al.*^[248] modellierte Benzol-Adsorption auf MOF-74 In Abhängigkeit des Druckes. Die Bz-Moleküle lagern sich flach auf der Porenoberfläche des MOFs mit OMS an, bevor es mit steigendem Druck zur allmählichen Porenfüllung kommt.

Am Beispiel der Hirshfeld-Simulationen der isoretikulären MOFs Zn-TCNQ und Mn-TCNQ wurde gezeigt, dass die Art des Metalls kaum Einfluss auf die Selektivität ausübt, solange es ungesättigt in der SBU vorliegt. Der Beitrag einzelner atomarer-Interaktionen zur Bz-Adsorption auf den beiden MOFs bleibt beim Einsatz von Zn als Metallzentrum anstelle von Mn nahezu unverändert (Abbildung 28).^[238]

Die häufig selektive Bz-Adsorption im Vergleich zur Ch-Adsorption auf organischen, größtenteils aromatischen Gerüststrukturen liegt in der geringeren räumlichen Ausdehnung der Bz-Moleküle und den vielfältigeren Möglichkeiten, mit der Adsorbensoberfläche in Wechselwirkung zu treten, begründet. In seltenen Fällen kann jedoch die bevorzugte Adsorption von Cyclohexan beobachtet werden, wie z.B. auf MOF-5. Die Ch-Adsorption erfolgt durch Wechselwirkungen der CH₂-H-Atome sowohl mit dem delokalisierten π -System als auch den Carboxylat-O-Atomen der MOF-5 Oberfläche. Die Selektivität gegenüber Cyclohexan wird durch das Zusammenspiel dreier Faktoren ermöglicht: Die höhere Zahl möglicher H $\cdots\pi$ -Bindungen, die größere räumliche Ausdehnung der Ch-Moleküle, sowie deren konformelle Flexibilität.^[238]

Die wichtigsten Eigenschaften des bei der selektiven Gasadsorption verwendeten Adsorbens sind die Adsorptionskapazität sowie seine Selektivität gegenüber ausgewählten DampfkompONENTEN. Beide Parameter hängen sowohl von der Temperatur und des eingestellten Gleichgewichtsdrucks, als auch von der Oberflächenbeschaffenheit (Polarität, spezifische Oberfläche, Porentyp) des eingesetzten porösen Feststoffes und der zu adsorbierenden Komponente ab.^[33] Anders als bei der Kapazität sind bei der Selektivität in praktischen Separationen auch prozessbedingte Abhängigkeiten beobachtbar, sodass sich ihre Untersuchung wesentlich komplexer gestaltet.^[33]

Industriell wird die adsorptionsbasierte Separation beispielsweise für die Trennung von CO₂ aus der Luft eingesetzt. Die Adsorption wird dabei in der Regel als zyklischer Prozess betrieben.^[9] In der ersten Hälfte des Zyklus wird das zu trennende Gemisch unter erhöhtem Druck über ein Adsorbensfestbett durch eine Kolonne geleitet. In Abhängigkeit der Interaktion der Adsorbat-Moleküle mit der Adsorbensoberfläche werden einzelner Komponenten am Festbett adsorbiert (schwere Komponenten) und aus dem Dampfgemisch entfernt, sodass sich am Kolonnenende die übrigen Komponenten anreichern (leichte Komponenten). Ist das Adsorbens vollständig beladen findet keine Trennung mehr statt, sodass sich die Konzentration des Stoffausgangsstroms am Kolonnenausgang schlagartig ändert. In diesem Moment wird der Adsorptionsprozess abgebrochen und die Regeneration des Adsorbens-Festbettes eingeleitet.^[249] Häufig werden zwei Kolonnen gleichzeitig betrieben, um einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen, wobei in einer die Separation des Stoffgemisches stattfindet, während in der zweiten das Adsorbens regeneriert wird.^[33] Es existieren zwei verschiedene etablierte Regenerationsprozesse, die Temperaturwechsel-Adsorption (*engl.: Thermal Swing Adsorption, TSA*) und die Druckwechsel-Adsorption (*engl.: Pressure Swing Adsorption, PSA*). Bei der TSA wird thermische Energie für die Desorption der adsorbierten Komponenten verwendet, bei der PSA wird lediglich der Partialdruck der adsorbierten Komponenten in der Gasphase verringert.^[33]

2.5 Methoden zur Evaluierung des Trennpotentials

Während die experimentelle Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten von Reinstoffen mit kommerziellen Instrumenten zuverlässig, präzise und relativ schnell durchführbar ist, sind akkurate Messungen aus einer Mischphase heraus sehr aufwendig und zeitintensiv.^[250] In der Literatur werden deshalb verschiedene Methoden, basierend auf Reinstoffisothermen, zum Vergleich der Affinität zweier Adsorptive gegenüber einem Adsorbens genutzt. Die einfachste Methode ist der Vergleich der Sorptionskapazität bei ausgewählten Relativdrücken in Form des Kapazitätsverhältnisses der jeweiligen Komponenten α_{up} . Dieses Verhältnis wird im Verlauf dieser Arbeit häufig als *Uptake*-Faktor bezeichnet. Alternativ kann die Selektivität der Mehrkomponentenadsorption durch das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten abgeleitet werden, die sich aus Fits der Isothermendaten mit passenden Isothermenmodelle ergeben. Bei schwachen Wechselwirkungen, wie bei der Adsorption von Wasser auf hydrophoben Oberflächen, wird zur Beschreibung des linearen Isothermenabschnitts meist das Henry-Modell eingesetzt. Liegen Adsorptionsdaten bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen vor, kann daraus die bedeckungsgradabhängige,^[166, 251-253] isostere Adsorptionseenthalie

$\Delta H_{\text{ads}} (= f(V_{\text{ads}}))$ bestimmt werden.^[20] Bei der Bestimmung von ΔH_{ads} wird davon ausgegangen, dass jeder Adsorptionsprozess vollständig reversibel verläuft, seinen Gleichgewichtszustand erreicht und das Oberflächenpotential während des Adsorptionsvorgangs unverändert bleibt.^[20] Die Adsorptionsenthalpie kann auf Grundlage der *Clausius-Clapeyron* Gleichung bestimmt werden, die in ihrer unbestimmt integrierten Form Gleichung 2.23 entspricht. Davon ausgehend wird $\Delta H_{\text{ads}}(V_{\text{ads}})$ aus der Steigung eines Arrhenius-Ansatz bestimmt, wobei p -Werten verschiedener Isothermen, die einer identischer Beladung zugewiesen werden können, verwendet werden. Der energetische Fingerabdruck der Oberfläche bzw. ein Vergleich zwischen Adsorbat-Adsorbens- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung lässt sich durch die Auftragung der isosteren Adsorptionswärme gegen die entsprechende adsorbierte Fluidmenge V_{ads} darstellen. Das Vorgehen ist schematisch in Abbildung 30 gezeigt.

$$\ln p_{\text{rel}}(V_{\text{ads}}) = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.23)$$

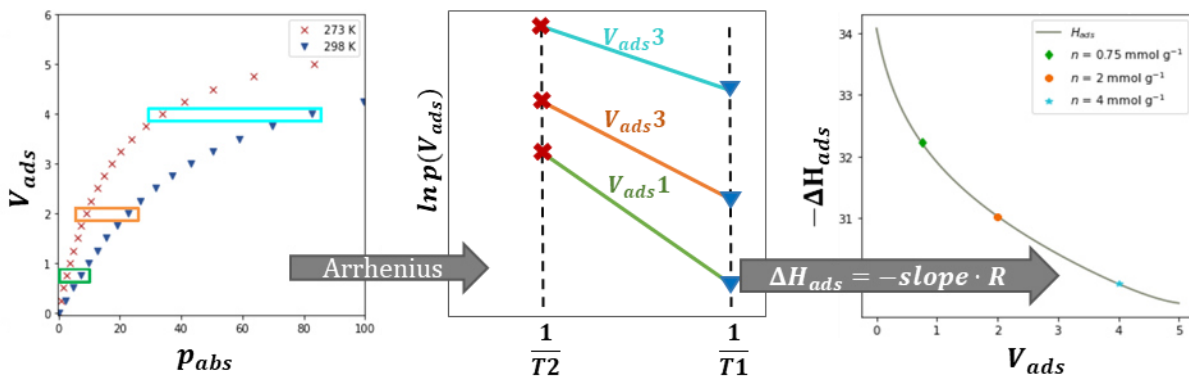


Abbildung 30: Beispielhafte Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme aus Isothermen drei verschiedener Temperaturen.^[254]

In der Literatur findet außerdem das Modell der *Ideal-Adsorption-Solution-Theory* (IAST) breitflächig Anwendung, das 1965 von *A.L. Myers* and *J.M. Prausnitz*^[255] entwickelt wurde und die Berechnung des Adsorptiongleichgewichte einer mehrkomponentigen Gasphase aus den jeweiligen Reinstoffisothermen $n_{i,\text{ads}}(p)$ ermöglicht.^[238, 256-257] Das Modell basiert auf den Annahmen, dass das Adsorbens thermodynamisch inert ist, die Porenoberfläche eine konstante Temperatur besitzt und dass im thermodynamischen Gleichgewicht das chemische Potential jeder Komponente der Gasphase μ_i^g dem zugehörigen chemischen Potential in der adsorbierten Phase μ_i^{ads} entspricht. Das chemische Potential (Gleichung 2.26 und 2.27) der jeweiligen Komponenten lässt sich aus der *Gibbs*-Energie (Gleichung 2.24 und 2.25) ableiten, wobei von einer vernachlässigbaren Änderung der Adsorbensoberfläche SA , des Fluidvolumens V^g sowie

der Enthalpie beim Mischen der Adsorbentien bei konstanter Temperatur und konstantem (Spreiz-)Druck π ausgegangen wird. Die Änderung der Gibbs-Energie der adsorbierten Mehrkomponentenphase wird folglich lediglich von dem Beitrag der Mischungsentropie ΔS_{mix} beeinflusst. Diese entspricht der Differenz der Gasphasenentropie S^g und der der adsorbierten Phase S^{ads} und kann in Abhängigkeit der idealen Gaskonstante R , der adsorbierten Stoffmenge der einzelnen Komponenten $n_{\text{ads},i}$ und deren molaren Anteilen in der adsorbierten Phase x_i beschrieben werden ($\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_i n_{\text{ads},i} \log x_i$). Der Spreizdruck (*engl.: spreading pressure*) kann als Druck in zweidimensionale Richtung verstanden werden und entspricht der negativen Oberflächenspannung eines Adsorptivs. Um den Übergang der Adsorptiv-Teilchen von der dreidimensionalen Gasphase in die „zweidimensionale“ Adsorbat-Phase zu berücksichtigen, wird bei der Beschreibung derer thermodynamischer Zustandsgrößen, die Volumenarbeit $V^g \cdot dp$ durch den Ausdruck $SSA \cdot d\pi$ ersetzt, also die Arbeit, die verrichtet wird, um die spezifische Fläche des Adsorbens SSA , zumindest konzeptionell, zu erhöhen (Gleichung 2.24 und 2.25).^[250]

Gasphase

(2.24)

$$dG = -S^g \cdot dT + V^g \cdot dp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$

(2.26)

$$\mu_i^g(T, p, [y_i]) = \mu_i^{0,g}(T) + RT \ln(p \cdot y_i)$$

Adsorbierte Phase

(2.25)

$$\Delta G = -S^{\text{ads}} \cdot dT + SSA \cdot d\pi + \sum_{i=1} \mu_{\text{ads},i} dn_{\text{ads},i}$$

(2.27)

$$\mu_i^{\text{ads}}(T, \pi, [x_i]) = \mu_i^{\text{ads},0}(T, \pi) + RT \ln(x_i)$$

Der Ausdruck für den *spreading pressure* eines Einkomponentensystem bei konstanter Temperatur (Gleichung 2.24) kann aus der *Gibbs-Duhem* Gleichung der adsorbierten Phase eines Reinstoffes ($-SSA \cdot d\pi_i + n_i^{\text{ads},0} \cdot d\mu_i^{\text{ads},0} = 0$) abgeleitet werden. Dabei entspricht $n_i^{\text{e}0}(p)$ der adsorbierten Stoffmenge in einem Einkomponentensystem bei entsprechendem Gleichgewichtsdruck, die durch Interpolation experimenteller Daten oder deren Fit an ein passendes Isothermenmodell repräsentiert wird. p_i^0 beschreibt in Analogie zum Raoult'schen Gesetz den Gleichgewichtsdruck der Gasphase, der sich bei der Adsorption aus einem Einkomponentensystem in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Fluidphase zusammensetzt. Die zugehörige Zusammensetzung der Adsorbat-Schicht wird durch x_i beschrieben.

$$\pi_i(p_i^0) = \frac{RT}{SSA} \int_0^{p_i^0} \frac{n_i^{ads,0}(p)}{p} dp \quad (2.28)$$

$$p_i^0 = p_i/x_i \quad (2.29)$$

Bei idealem Verhalten der adsorbierten Komponenten gilt in einem Zweikomponentensystem $\pi_1(p_1^0) = \pi_2(p_2^0)$, woraus sich letztlich die Zusammensetzung der Adsorbat-Phase berechnen lässt. Der Ausdruck zur Berechnung der insgesamt adsorbierten Stoffmenge n_{tot} bei einem zugehörigen Druck, kann ebenfalls aus der Gibbs-Duhem Gleichung abgeleitet werden. Die ausführliche Herleitung zur Berechnung von π , x_i und n_{tot} wurde beispielsweise von *Simon et al.* ^[250] ausführlich zusammengefasst.

$$\frac{1}{n_{tot}} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^0(p_i^0)} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^0(p_i/x_i)} \quad (2.30)$$

Bei bekannter adsorbierten Stoffmenge lässt sich nach dem Gesetz von *Dalton* auch die molare Zusammensetzung der Fluidphase y_i im Gleichgewicht bestimmen. Die Selektivität gegenüber einer Komponente berechnet sich entsprechend Gleichung 2.31.

$$S_1 = \frac{y_2 x_1}{y_1 x_2} = \frac{x_1(1 - y_1)}{y_1(1 - x_1)} \quad (2.31)$$

3 Methoden und Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene Materialklassen synthetisiert, Al-basierte MOFs und HCPs. Beide werden im Anschluss umfassend hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer porösen Eigenschaften und ihrer Anwendbarkeit für die adsorptionsbasierte Trennung von Cyclohexan und Benzol untersucht. Der folgende Abschnitt gibt in Kapitel 3.1 und 3.2 einen detaillierten Einblick in die Synthese der HCPs sowie die Synthese einer Linkervariation von Aluminium-basierten MOFs. Kapitel 3.4 fasst darauf aufbauend die analytischen Methoden zusammen, mit denen die synthetisierten Proben sowohl auf ihre strukturellen Eigenschaften wie auch auf ihr Adsorptionsvermögen untersucht wurden. Gleichzeitig stellt dieses Kapitel auch die angewendeten Messkonzepte vor.

3.1 Synthese von HCPs

3.1.1 Synthesemethode

Alle HCP-Synthesen werden angelehnt an die Syntheseroute von *K. Schute et al.*^[17] über den Mechanismus des *external crosslinkings* durchgeführt. Als Monomer kommen neben dem ursprünglich eingesetzten Benzol (B) auch Naphthalin (N) oder Anthracen (A) zum Einsatz (Abbildung 31). Zur Vernetzung werden Dimethoxymethan (DMM) als Linker-Molekül und Trifluormethansulfonsäure (TFMSA) als Mediator gewählt. Während für alle Monomere der Einfluss verschiedener Monomer-zu-Linker-Verhältnisse in der Reaktionslösung untersucht wird, wird für Benzol als Monomer zusätzlich sowohl das Verhältnis zwischen Linker und Säurekatalysator variiert.

Die Ausbildung der HCP-Netzwerke verläuft über den Mechanismus der *Friedel-Crafts-Alkylierung*. Im ersten Schritt erfolgt die Protonierung am Sauerstoff einer Methoxy-Gruppe des DMM-Crosslinkers mit Hilfe der Supersäure TFMSA, wobei es unter Abspaltung von Methanol zur Ausbildung des elektrophilen Methoxy-Methyl-Carbokations kommt. Darauf folgt ein elektrophiler Angriff des Carbokations auf einen aromatischen Monomerbaustein, was zur vorübergehenden Aufhebung des aromatischen Systems führt, das unter Abspaltung eines Protons jedoch wieder hergestellt wird. Zurück bleibt ein

Benzylmethylether. Mit der Abspaltung des H^+ -Ions wird der zur Initiierung der Alkylierung eingesetzte Säure-Mediator ebenfalls zurückgewonnen.

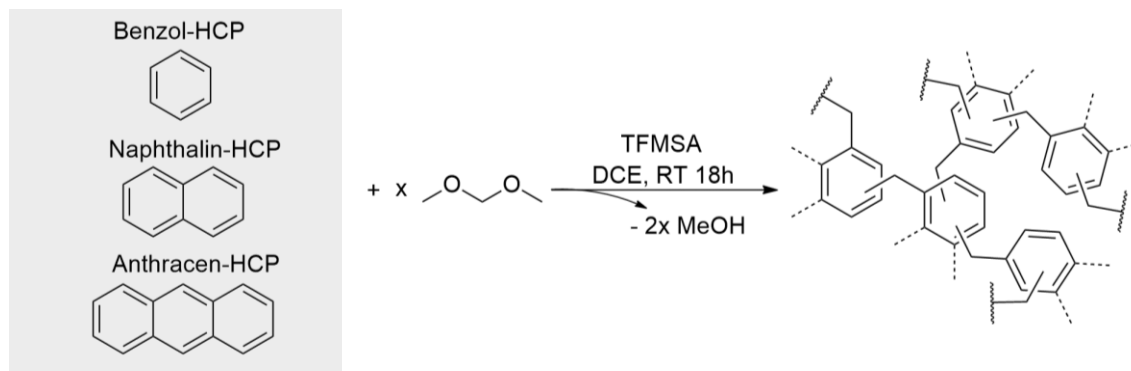


Abbildung 31: Synthese der in dieser Arbeit hergestellten HCPs unter Einsatz drei verschiedener Monomere: Benzol (B), Naphthalin (N) und Anthracen (A).

Der zweite Schritt erfolgt analog zu Schritt 1. Anstelle des DMM-Linkers wird allerdings die Methoxy-Gruppe des Benzylmethylethers protoniert. Die elektrophile aromatische Substitution des daraus resultierenden Benzyl-Carbokations an einem weiteren aromatischen Monomerbaustein führt schließlich zur angestrebten Vernetzung der Monomere. Der Mechanismus ist in Abbildung 32 am Beispiel von Benzol als Monomer dargestellt, läuft bei Verwendung von Naphthalin und Anthracen als Monomer aber analog ab.

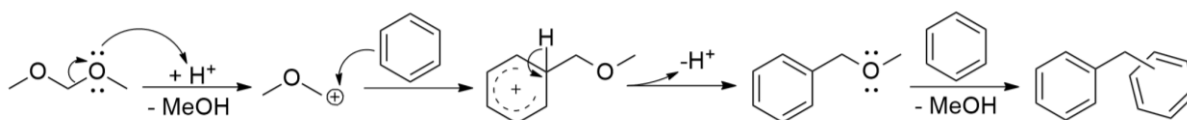


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der HCP-Synthese über die Methode des *external crosslinkings* mit DMM als *Crosslinker* und unter Einsatz der *Brønsted*-Säure TFMSA als Mediator.

B-HCP

Es werden neun verschiedene Benzol-basierte HCPS (B-HCPs) hergestellt. Dafür werden Benzol (1 Äq) und DMM (1-6 Äq) entsprechend dem angestrebten Monomer-zu-Linker-Stoffmengenverhältnis (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6) in einen über Nacht bei 100 °C getrockneten Schlenkcolben vorgelegt und mit Dichlorethan (DCE, 13.5-25 mL) zu einer 1M Lösung vermischt. Anschließend wird im Ar-Gegenstrom unter ständigem Rühren tropfenweise TFMSA (1-6 Äq) mit einer trocknen Glasspritze zu der farblosen Reaktionslösung zugegeben, wobei sich die Lösung erst an der Eintropfstelle und dann komplett schwarz-lila verfärbt. Gleichzeitig ist die Bildung eines ebenso schwarzen Feststoffes gefolgt von einer raschen Formierung eines Monoliths beobachtbar. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, bevor die Polymerisation nach 18 h Reaktionszeit durch die Zugabe von 50 mL Ethanol gestoppt wird. Das entstandene HCP wird abfiltriert und so oft mit Wasser und Ethanol gewaschen, bis

keine Säureeinschlüsse in Form von kleinen schwarzen Partikeln im HCP mehr zu sehen sind und abschließend über Nacht im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Zurück blieb ein gelber bis brauner Feststoff dessen Farbe mit steigendem Linker-Anteil in der Reaktionslösung stetig dunkler wird (Abbildung 33).

Tabelle 2: Zusammensetzung der Reaktionslösungen der B-HCP-Synthesen.

HCP-Name	Äq-Verhältnis Bz:DMM:TFMSA	m (Bz) / g	c (Bz) / mol L ⁻¹	m (DMM) / g	c (DMM) / mol L ⁻¹	V (TFMSA) / mL	V (DCE) / mL
B111	1:1:1	1.9791	1.0135	1.9236	1.0111	2.2	25
B122	1:2:2	2.094	1.0723	3.7353	1.9634	4	25
B133	1:3:3	1.4683	0.9399	4.3000	2.8252	5	20
B144	1:4:4	1.6346	1.0463	5.9899	3.936	7	20
B155	1:5:5	1.2619	1.0097	6.0689	4.9843	7	16
B166	1:6:6	1.1547	1.0950	6.0103	5.8503	7	13.5
B142	1:4:2	1.9131	0.9797	7.1873	3.7778	4	25
B152	1:5:2	2.0024	1.0254	9.3994	4.9406	4	25
B162	1:6:2	1.9023	0.9742	10.9393	5.7500	4	25



Abbildung 33: Getrocknete B-HCPs mit variierenden Monomer-zu-Linker-Verhältnissen.

N-HCP

Es werden sieben verschiedene Naphthalin-basierten HCPs (N-HCPs) hergestellt. Das Monomer-zu-Linker-Verhältnis in der Reaktionslösung wird mit Ausnahme eines Verhältnisses von 1:6 zwischen 1:1 und 1:8 variiert. Die Synthese erfolgt analog zur Synthese der B-HCPs. Allerdings wird hier die Monomerkonzentration nicht über die gesamte Versuchsreihe hinweg konstant gehalten. Dies ist nur bei dem Monomer-zu-Linker-Verhältnis von 1:1 und 1:2 der Fall. Für die Ansätze mit Verhältnissen von 1:4, 1:5, 1:7 und 1:8 wird die DMM-Konzentration und damit einhergehend auch die von TFMSA konstant gehalten. Die eingesetzten Mengen der jeweiligen Reaktanten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Das Produkt ist ein gelbes Pulver, dessen Farbe mit zunehmenden Monomer-zu-Linker-Verhältnis dunkler wird (Abbildung 34).

Tabelle 3: Zusammensetzung der Reaktionslösungen der N-HCP-Synthesen.

HCP-Name	Äq-Verhältnis Bz:DMM:TFMSA	m (N) / g	c (N) / mol L ⁻¹	m (DMM) / g	c (DMM) / mol L ⁻¹	V (TFMSA) / mL	V (DCE) / mL
N111	1:1:1	3.1087	0.9702	1.9270	1.0129	2.2	25
N122	1:2:2	3.1098	0.9705	3.8171	2.0064	4.3	25
N133	1:3:3	2.5634	0.4000	4.5654	1.1998	5.3	50
N144	1:4:4	1.8291	0.5708	4.4634	2.3461	5.0	25
N155	1:5:5	1.4601	0.4557	4.4101	2.3181	5.0	25
N177	1:7:7	1.0433	0.3256	4.3792	2.3018	5.0	25
N188	1:8:8	0.9188	0.2867	4.4151	2.3207	5.0	25



Abbildung 34: Getrocknete N-HCPs mit variierenden Monomer-zu-Linker-Verhältnissen.

A-HCP

Die Synthese drei verschiedener Anthracen-basierten HCPs (A-HCPs) wird analog zur Synthese der B-HCPs durchgeführt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Anthracen in DCE, wird die Synthese im Vergleich zu den vorherigen stark verdünnt durchgeführt. Anstelle der Monomerkonzentration wird die Konzentration des Linkers DMM und des Säurekatalysators TFMSA bei einer Lösemittelmenge von 100 mL konstant gehalten. Nach Trocknung des HCPs liegt ein dunkelbrauner bis schwarzer Feststoff vor, der mit zunehmenden Monomer-zu-Linker-Verhältnis dunkler wird (Abbildung 35).

Tabelle 4: Zusammensetzung der Reaktionslösungen der A-HCP-Synthesen.

HCP-Name	Äq-Verhältnis Bz:DMM:TFMSA	m (A) / g	c (A) / mol L ⁻¹	m (DMM) / g	c (DMM) / mol L ⁻¹	V (TFMSA) / mL	V (DCE) / mL
A144	1:4:4	2.5391	0.1425	4.3295	0.5689	5.0	100
A166	1:6.6	1.6830	0.0944	4.3295	0.5689	5.0	100
A100	1:10:10	1.0157	0.0570	4.3295	0.5689	5.0	100

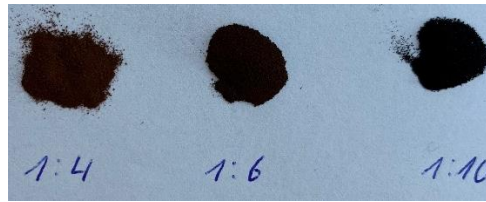


Abbildung 35: Getrocknete A-HCPs mit variierenden Monomer-zu-Linker-Verhältnissen.

Im Verlauf der Arbeit werden die unterschiedlichen HCPs entsprechend der Zusammensetzung der jeweiligen Reaktionslösungen in Form eines vierstelligen „Codes“ entsprechend M1xy benannt. In dem Kontext entspricht der Buchstabe an erster Stelle dem Monomer (B=Benzol, N=Naphthalin, A=Anthracen), die erste Zahl, 1, dem Monomer-Äquivalent, x den Linker-Äquivalenten und y den Äquivalenten der Säure in der Reaktionslösung. Dementsprechend wurde das HCP B142 aus einer Reaktionslösung mit einem Äquivalent Benzol als Monomer, 4 Äq DMM und 2 Äq TFMSA synthetisiert. Eine Ausnahme bildet das Anthracen-basierte HCP mit der Zusammensetzung 1:10:10; dieses wird als A100 bezeichnet.

3.2 Synthese von Al-Td-MOFs

3.2.1 Synthesemethode

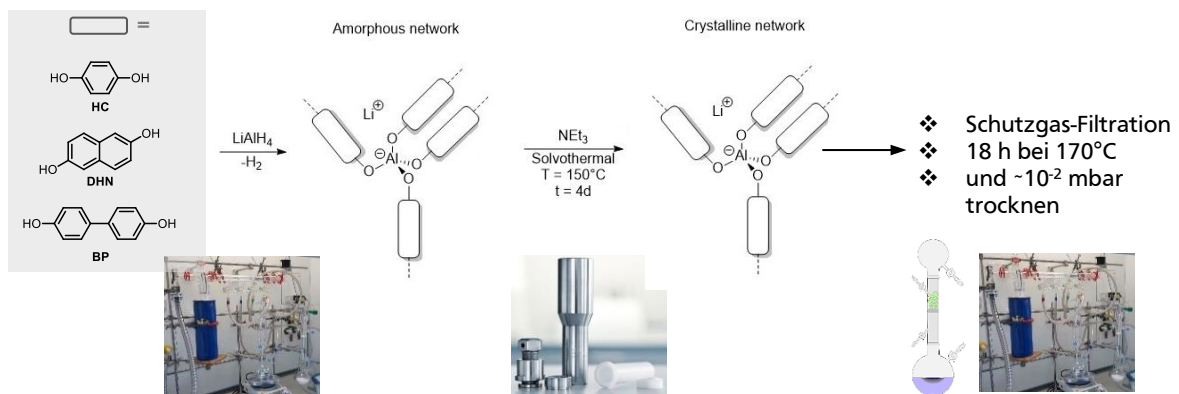


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Schlenklinienvariante der Al-MOF Synthese unter Verwendung drei verschiedener Linker-Moleküle: Hydrochinon (HC), 2,6-Dihydroxynaphthalin (DHN) und 4,4'-Dihydroxybiphenol (BP). In Anlehnung an Quelle [258].

Im Rahmen dieser Arbeit wird sowohl das Al-Td-MOF-1 von Fischer *et al.*^[18] reproduziert, bei dem Hydrochinon (HC) als organische PBU eingesetzt wird, als auch eine Linker-Variation durchgeführt, bei der HC als PBU einerseits durch 4,4'-Dihydroxybiphenol (BP) und andererseits durch 2,6-Dihydroxynaphthalin (DHN) ersetzt wird. Genau wie Hydrochinon haben beide Moleküle zwei Hydroxy-Gruppen, die sich entlang ihrer punktsymmetrischen Achse gegenüberliegen, sodass im Vergleich zu Al-Td-MOF-HC auf die Ausbildung isoretikulärer

Strukturen spekuliert wird. Die hergestellten MOFs werden in Analogie zu der Namensgebung von *Fischer et al.* als Al-Td-MOF-HC, Al-Td-MOF-BP und Al-Td-MOF-DHN benannt.

Die hier adaptierte Syntheseroute von *Fischer et al.*^[18] zur Darstellung von Al-Td-MOF-1 besteht aus zwei Reaktionsschritten.

1. Entstehung eines dreidimensionalen amorphen Netzwerkes, das durch Kondensationsreaktion von Lithiumaluminiumhydrid (LAH) als Al-Präkursor mit den Hydroxy-Funktionalitäten der jeweiligen organischen PBUs unter Ausbildung von Al-O-Bindungen und unter H₂-Abspaltung geformt wird. Das Netzwerk besteht aus vierfach koordinierten Al-Zentren, die über O-Bindungen jeweils vier organische Linker miteinander verknüpfen. Das Al-Zentrum liegt durch seine vierfache Koordination im Elektronenüberschuss vor, der über die Li-Kationen des LAH kompensiert wird. Die Ausbildung des Netzwerkes ist vermeintlich kinetisch kontrolliert, woraus ein röntgenamorphes Netzwerk mit geringer Porosität entstehen sollte.
2. Transformation des amorphen Netzwerkes in ein dreidimensionales kristallines MOF. Dafür wird der amorphe Feststoff solvothermal unter Zugabe von Triethylamin (TEA) in einem Autoklaven bei ~150 °C nachbehandelt. TEA erhöht als *Lewis*-Base die Reversibilität der Al-O-Bindungsbildung, was in Kombination mit der erhöhten Temperatur bei der solvothermalen Behandlung die Ausbildung des thermodynamisch präferierten kristallinen Netzwerkes der Al-MOFs beschleunigt (Abbildung 37).

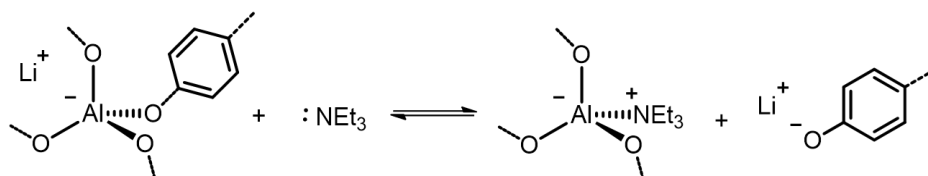


Abbildung 37: Einfluss von TEA (NEt₃) auf die Al-O-Bindungsbildung am Beispiel von Al-Td-MOF-HC.

3.2.2 Experimentelle Darstellung der Al-MOFs

Im ersten Syntheseschritt werden 3 bzw. 9 mmol (1Äq) eines organischen Linker-Moleküls (PBU) in einen über Nacht bei 100 °C getrockneten Schlenkkolben vorgelegt und der Feststoff unter Vakuum (~10⁻²-10⁻³ mbar) mit einem Heißluftföhn bei etwa 110 °C ausgeheizt. Durch die Zugabe von 30 bzw. 90 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) entsteht durch Rühren eine klare transparente 0.1 M Lösung, die beim Einsatz von DHN zusätzlich orange eingefärbt ist. Anschließend erfolgt unter Rühren bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 3h die tropfenweise Zugabe von 1 Äq LAH in Form einer 1 M THF-Lösung. An der LAH-Eintropfstelle fällt ein weißer Feststoff aus, der sich bei ungenügender Rührgeschwindigkeit zu einem

Monolithen agglomeriert. Nach Beendigung der LAH-Zugabe wird das Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Reaktion weitere 18h bei RT gerührt.

Im zweiten Reaktionsschritt wird die Suspension in einen getrockneten Teflon-Einsatz eines *Berghof*-Autoklaven überführt und mit 10 Äq TEA versetzt. Nach kurzem Unterrühren wird der Teflon-Einsatz in den Reaktor überführt, dieser mit einem Drehmomentschlüssel bei 25 Nm verschlossen und im Anschluss 6 Tage bei 160 °C (entspricht ca. 150 °C Innentemperatur) erhitzt. Nach der Solvothermalsynthese wird der Feststoff über eine Glasfritte von der Reaktionslösung abgetrennt und vier Mal mit je 50 mL wasserfreiem THF in der Fritte gewaschen. Abschließend wird der Feststoff bei ca. 10^{-2} mbar bei 170 °C 18 Stunden lang an der Schlenklinie getrocknet.

Die Synthese reagiert sehr empfindlich auf variierende Reaktionsparameter und ist zudem sehr empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit, sodass im Laufe dieser Arbeit mehrere Optimierungsschritte durchgeführt wurden.

(1) Das LAH wurde ursprünglich händisch durch ein Septum in den Schlenkkolben zur Reaktionslösung zudosiert (alle 10 min über 3h hinweg ca. 0.02 bzw. 0.06 mL), was mehrfach zu einer unregelmäßigen Dosierung und damit variierenden LAH-Konzentrationen führte. Die händische Dosierung wurde folglich durch die Dosierung über eine Spritzenpumpe ersetzt (Abbildung 38), wobei die Spritze über eine ca. 20 cm lange PTFE Kanüle ($\varnothing = 0.6$ mm) über einer *Bola*-Verschraubung mit dem Schlenkkolben verbunden ist. Bei der Zugabe der LAH-Lösung über die Spritzenpumpe kam es mehrfach zu Undichtigkeiten, sodass hierbei der Kontakt mit Luftfeuchtigkeit nicht unbedingt vermieden werden kann.

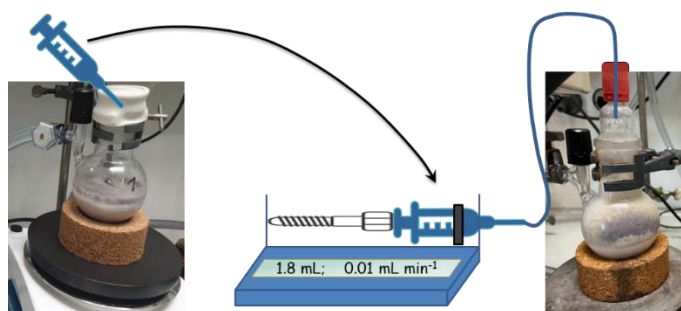


Abbildung 38: Manuelle LAH Zugabe (links), automatische LAH-Zugabe über Spritzenpumpe (rechts).

(2) Die ersten Solvothermalsynthesen wurden in einem Synthesofen durchgeführt. Dabei wurde neben dem Reaktor selbst auch der Reaktorverschluss mit erhitzt. Nach der Synthese konnte in regelmäßigen Abständen eine signifikante Lockerung des Reaktordeckels festgestellt werden, der zuvor mit einem Drehmomentschlüssel bei 25 Nm verschlossen

wurde. Diese Beobachtung ist besonders kritisch, da die Reaktionslösung so bis zu 6 Tage mit Luft in Berührung sein kann. Die Lagerung der Autoklaven während der Solvothermalsynthese im Ofen wurde daraufhin durch die Platzierung in einem Heizblock, ersetzt (Abbildung 39).

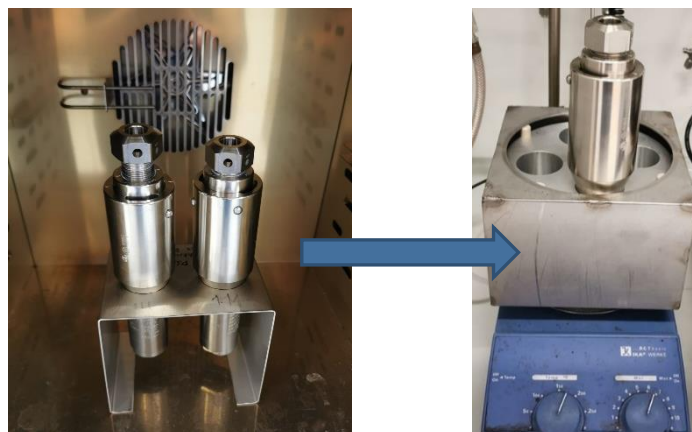


Abbildung 39: Reaktoren im Ofen (links) und im Heizblock (rechts) während Solvothermalsynthese.

- (3) Anfänglich wurde die Synthese größtenteils an der Schlenklinie unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Neben der Gefahr der Undichtigkeit bei der LAH-Zugabe und des Reaktors während der Solvothermalsynthese sind kritische Syntheseschritte vor allem die Überführung des Kolbeninhaltes in den Teflon-Einsatz des *Berghof*-Autoklaven, sowie die Überführung des Reaktorinhaltes in die Glasfritte vor dem Filtrationsschritt. Zwar wurde dabei versucht die Reaktionslösung durch einen Ar-Strom möglichst zu schützen, dennoch kann der Kontakt mit Luft kaum ausgeschlossen werden. Deshalb wurden möglichst viele Syntheseschritte zusätzlich in einer kontinuierlich mit N₂-durchströmten *Glovebox* durchgeführt (Abbildung 40). Lediglich die Vorbereitung der Linker-Lösung, die Solvothermalsynthese im Reaktor und der abschließende Trocknungsschritt wurden außerhalb der *Glovebox* durchgeführt.

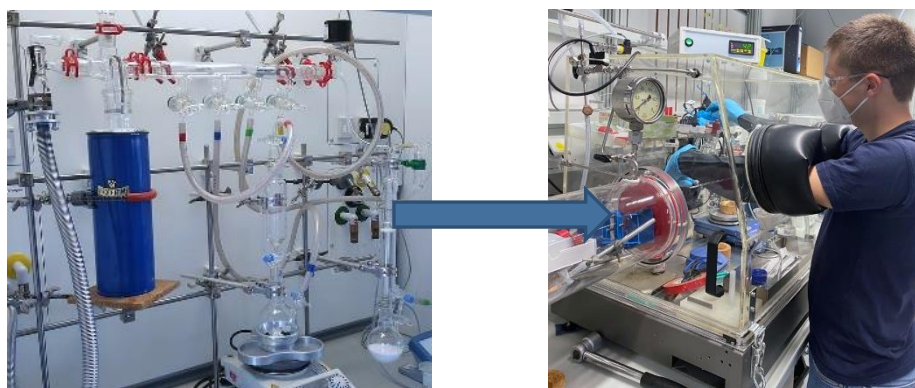


Abbildung 40: Al-MOF-Synthese an der Schlenklinie (Schutzgasfiltration, links) und in der *Glovebox* (rechts).

Zur Überprüfung der These, dass der erste Reaktionsschritt lediglich zu einem amorphen Netzwerk führt, wird die Synthese für jeden Linker einmalig nach der Kolbenreaktion abgebrochen. Anstelle der solvothermalen Behandlung wird direkt zum Filtrations-/Reinigungsschritt übergegangen. Die amorphen Netzwerkverbindungen werden unter Berücksichtigung der optimierten Syntheseroute hergestellt, mit Verwendung der Spritzenpumpe und in der *Glovebox*.

Wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt wird, sind die synthetisierten MOFs nur bedingt stabil an Luft, sodass sie sich lediglich eine begrenzte Zeit von ca. einem Monat zur Untersuchung eignen. Zur möglichst umfangreichen Charakterisierung der neuen Materialien wurde von jedem MOF eine Vielzahl an Proben hergestellt. Die Herstellungsmethode bzw. die zur Synthese eingesetzten Optimierungsschritte werden durch Kürzel in der Probenbezeichnung gekennzeichnet (Tabelle 5), die der für die jeweilige Syntheseroute spezifischen Chargennummer und dem eingesetzten Linker vorangestellt ist (z.B. PS04-DHN).

Tabelle 5: Probenbezeichnung verschiedener MOF-Chargen in Abhängigkeit der optimierten Synthesebedingungen.

Probenbezeichnung	Dosierung	<i>Glovebox</i>	Heizmethode Reaktor
LS	Händisch	Nein	Ofen
MM	Händisch	Nein	Ofen
HK	Spritzenpumpe	Nein	Ofen
DS	Spritzenpumpe	Nein	Ofen
PS	Spritzenpumpe	Ja	Heizblock

3.3 Verwendete Chemikalien und Gase

Tabelle 6: Verwendete Gase:

Bezeichnung	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Argon 5.0	Ar	99,999 %	<i>Air Liquide</i>
Helium 5.0	He	99,999 %	<i>Air Liquide</i>
Stickstoff 5.0	N ₂	99,999 %	<i>Air Liquide</i>

Tabelle 7: Verwendete Chemikalien.

Bezeichnung	Summenformel	Reinheit	Hersteller
1,2-Dichlorethan (DCE)	C ₂ H ₄ Cl ₂	99.5 %	Merck
Dimethoxymethan (DMM)	C ₃ H ₈ O ₂	99 %	Sigma Aldrich
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	99.9 %	Chemsolute
Tetrahydrofuran (THF), wasserfrei	C ₄ H ₈ O	≥ 99.9 %	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran (THF), wasserfrei, über Molsieb	C ₄ H ₈ O	≥ 99.5 %	Fischer scientific
Tetrahydrofuran (THF), for DNA and Peptidsynthese (max 0.005 % H ₂ O)	C ₄ H ₈ O	≥ 99,9 %	Supleco
Trifluormethansulfonsäure (TFMSA)	CF ₃ SO ₃ H	99 %	Fluorochem
Benzol, wasserfrei	C ₆ H ₆	99.8 %	Sigma-Aldrich
Naphtalin	C ₁₀ H ₈	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	99 %	Sigma-Aldrich
Cyclohexan, wasserfrei	C ₆ H ₁₂	99.5 %	Sigma-Aldrich
4,4-Dihydroxybiphenyl	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	97 %	Sigma-Aldrich
2,6-Dihydroxynaphtalin	C ₁₀ H ₈ O ₂	98 %	Sigma-Aldrich
Hydrochinon	C ₆ H ₆ O ₂	99 %	Sigma-Aldrich
Lithiumaluminiumhydrid Lösung	LiAlH ₄	1M in THF	Sigma-Aldrich
Triethylamin	C ₆ H ₅ N	≥ 99.5 %	Sigma-Aldrich

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Röntgenbeugung

Die Beugung von Röntgenstrahlung an Materialien mit geordneten bzw. periodischen Strukturen führt zur Interferenz der von der Probe gebeugten Strahlen, woraus ein strukturspezifisches Beugungsmuster resultiert. Daher eignet sich die Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung kristallographischer Phasen in reinen aber auch in Mischphasen, sowie zur Bestimmung von Gitterkonstanten und der zugehörigen Gittersymmetrie (Raumgruppen).

Die Kristallstrukturen der pulverförmigen Al-MOFs werden über XRD-Messungen mit dem *2D Phaser (2nd Gen)* Diffraktometer von *Bruker* charakterisiert, das mit einer Cu-K α -Kathode ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$) ausgestattet ist. Dabei wird eine θ - 2θ -Reflexions-Debye-Scherrer-Geometrie mit einem rotierenden Probenhalter eingesetzt, um Inhomogenitäten innerhalb der

Pulveranordnung zu berücksichtigen. Zur Einstellung des Strahldurchmessers, der auf die Probe trifft, wird mit einer Doppel-Spalt-Konfiguration (3 mm und 0.1 mm) gearbeitet. Über der Probe wird eine weitere Blende eingesetzt, die den Raum über der Probe auf 0.5 mm begrenzt und somit das Auftreffen von Hintergrundstreuung auf den Detektor verringern soll. Vor der Messung werden die Proben in einer Kugelmühle bei einer Frequenz von 20 Hz für 2 min gemörsert und ggf. aktiviert (170 °C für 18 h bei 10^{-7} bar), bevor sie auf einen Si- Probenhalter mit einem Durchmesser von 20 mm aufgetragen werden. Die Beugungsmuster werden mit einer Schrittweite von $0.2 \text{ } 2\theta^\circ$ und Röntgenbelichtungszeiten von 3 s pro Schritt aufgenommen. Die Rotationsgeschwindigkeit des Probentellers beträgt 15 min^{-1} . Die Intensität der resultierenden Beugungsmuster wird als Funktion von 2θ für die Kupfer-K α -Quelle gemessen.

Modellierung der Strukturanalyse

Die Modellierungen der Strukturanalyse wurden von *Frank Hofmann* (Universität Hamburg) auf Grundlage der mittels XRD gemessenen Beugungsmuster der hergestellten MOFs durchgeführt. Die Berechnungen erfolgen unter der Annahme, dass die neuen MOFs zu Al-Td-MOF-1 isomorphe Strukturen ausbilden. Auf der Grundlage des von *Fischer et al.* vorgeschlagenen atomistischen Modells für Al-Td-MOF-1 wurden mit *Materials Studio*^[259] Strukturmodelle sowohl für Al-Td-MOF-BP und -DHN als auch für das Referenzmaterial Al-Td-MOF-HC erstellt, die alle in derselben Raumgruppe P42/n liegen. Diese Modelle wurden zunächst von *Michael Fischer* (Universität Bremen) auf Basis der gemessenen N₂-Physisorptionsisothermen der jeweiligen MOFs mit dem universalen-Kraftfeld (*engl.: universal force field*, UFF) geometrisch optimiert,^[260] wie es im *Forcite-Modul* von *Materials Studio* implementiert ist, und dann mit DFT-Methoden weiter geometrisch optimiert - einschließlich der Gitterparameter, aber unter Anwendung der Symmetriebeschränkung der Raumgruppe P42/n. In einem letzten Schritt wurde ein grundlegender *Pawley-Fit* mit dem Modul *Reflex Plus* von *Materials Studio* durchgeführt, um die Gitterparameter mit der Nullverschiebung als einzigen zusätzlichen freien Parameter zu verfeinern.

3.4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Wechselwirkung von Atomen mit Röntgenstrahlung führt durch daraus resultierende Elektronenübergänge zur Emission atomspezifischer Fluoreszenzstrahlung im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung, woraus die quantitative und qualitative atomare Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden kann. Die Zuordnung von Fluoreszenzstrahlung ist auf schwerere Elemente begrenzt (ab der dritten Periode im Periodensystem). Leichte Elemente wie Kohlenstoff oder Sauerstoff werden über die

Compton-Strahlung analysiert. Dazu muss allerdings die stöchiometrische Zusammensetzung der leichten Elemente bekannt sein, was die Analyse unbekannter Proben sehr unzuverlässig macht.

Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Methodik genutzt, um die hergestellten HCPs und Al-MOFs auf Unreinheiten zu untersuchen. Zusätzlich wird der Al-Gehalt der Al-MOFs untersucht. Dazu wird zunächst eine Mylar-Folie (*Chemplex Industries, INC.*: 3.6 μm Dicke, „Thin-Film“) in einen zylindrischen Probenhalter durch zwei Klemmringe eingespannt, auf der dann eine zuvor im Achat-Mörser zerkleinerte Probe eingewogen wird. Der Probenhalter wird anschließend mit Hilfe einer zweiten Folie und eines zweiten Klemmrings verschlossen. Die Probenfüllhöhe beträgt maximal 2 mm, der Durchmesser der Fläche auf der Unterseite des Halters beträgt 18 mm. Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird mit dem Analysegerät *Epsilon4* von *PANalytical* durchgeführt. Hier befindet sich sowohl die Strahlungsquelle, als auch der Detektor unterhalb des Probenhalters. Zur möglichst genauen Identifizierung leichter Elemente wird der Strahlengang kontinuierlich mit He-Gas gespült um die Interaktion mit Fremdatomen aus der Luft zu vermeiden. Zur Auswertung die *Epsilon*-Software von *PANalytical* verwendet.

3.4.3 Physisorptionsmessungen

50 (Stickstoffsorption) bzw. 20 mg (Dampfsorption) des zu untersuchenden Adsorbens werden in eine Messzelle bekannter Masse eingewogen und für 18 h bei $\sim 10^{-7}$ - 10^{-8} bar ausgeheizt/aktiviert. Die eingestellte Aktivierungstemperatur variiert in Abhängigkeit des eingesetzten Adsorbens (Tabelle 8). Nach der Aktivierung wird die Adsorbensmasse durch erneutes Wiegen der Messzelle bestimmt, bevor sie mit einem volumetrischen Adsorptionsmessgerät verbunden wird.

Tabelle 8: Aktivierungsbedingungen verschiedener Adsorbentien.

	Aktivkohle	Polymerharze	HCPs	Al-MOFs	OFC	GeOF
Temperatur / °C	300	120	120	170	150	150

Stickstoffsorption

Die N_2 -Physisorption zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften poröser Materialien wird statisch-volumetrisch bei 77 K mit der *Quadrasorb* der Firma *Quantachrome* im *Standardmodus* gemessen. Jede Probe wird in eine 9 mm *No-Bulb*-Messzelle gegeben, die zur Verringerung des Totvolumens mit einem Glasstab versehen wird. Zur Temperaturkontrolle wird die Probenzellen in einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar getaucht. Der Dewar steht auf einer Hebebühne, die die Höhe des Dewars in Abhängigkeit seines Füllstandes kontinuierlich

anhebt, um das in der Messzelle gekühlte Volumen konstant zu halten. Die oben beschriebene Aktivierung wird an dem *Flowvac*-Entgaser von *Quantachrome* durchgeführt.

Die Software gibt die gemessenen Isothermendaten als adsorbiertes Volumen bei Standardbedingungen $V_{ads,STP}$ (STP = *standard temperatur* T_s and *pressure* p_s ;) in Abhängigkeit des Relativdrucks p_{rel} an. Über das ideale Gasgesetz (Gleichung 3.1) wird dann die adsorbierte Stoffmenge n_{ads} berechnet. Dabei gilt $T_s = 273.15$ K und $p_s = 101325$ Pa, R ist die ideale Gaskonstante.

$$n_{ads} = \frac{p_s \cdot V_{ads,STP}}{R \cdot T_s} \quad (3.1)$$

Der Dampfdruck des Stickstoffs, der zur Bestimmung von p_{rel} notwendig ist, wird während der Messung in jedem Isothermen-Punkt über eine Referenzmesszelle automatisch bestimmt.

Bisher existieren keine Modelle zur Berechnung poröser Eigenschaften aus Isothermendaten, die speziell für die Anwendung auf flexible und mikroporöse Adsorbentien zugeschnitten sind. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Methoden, die ursprünglich für rigide und/oder mesoporöse Adsorbentien entwickelt wurden, zur Bestimmung der porösen Eigenschaften der untersuchten HCPs und Al-MOFs eingesetzt und die daraus resultierenden Werte und Trends miteinander verglichen. Die Auswertung erfolgt über die *Quantachrome*-Software *ASIQwin* (Version 5.2).

Die Porengrößenverteilung (PSD) der HCPs und Al-MOFs wird aus den Rohdaten der jeweiligen Physisorptionsmessungen modelliert. In der *ASIQwin*-Software sind verschiedene Modelle zur Darstellung der Potentialoberfläche rigider Referenzmaterialien (Zeolithe, Silikate, Aktivkohlen) implementiert. Für flexible mikroporöse Polymere hingegen existiert kein Modell, weshalb wegen des hohen C-Anteils in den HCPs und MOFs zur Modellierung der PSD auf das Aktivkohle-basierte QSDFT-Modell (*quenched solid density functional theory*) für Schlitz- und zylindrische Poren zurückgegriffen wird, das auf den Adsorptionsstrang der jeweiligen Isothermen angewendet wird. Die PSD kann in Abhängigkeit der Adsorbensoberfläche oder des Porenvolumens angegeben werden. In dieser Arbeit wird letztere Variante gewählt. Beide Größen sind bei bekanntem kinetischen Durchmesser des Messgases ($\sigma_{N_2} = 0.162$ nm) sowie bekanntem Monolagenvolumen V_{mono} , direkt ineinander umwandelbar. Aus dem Integral der PSD (=kumulatives Porenvolumen), lassen sich die spezifische Oberfläche (SSA), die spezifische Mikroporenoberfläche $SSA_{\mu p}$ und das spezifische Mikroporenvolumen $V_{\mu p}$ der Adsorbentien bestimmen. Während die SSA der Fläche unterhalb der gesamten PSD entspricht,

ergeben sich $SSA_{\mu p}$ und $V_{\mu p}$ entsprechend der IUPAC-Definition von Mikroporen aus dem Integral der PSD zwischen 0-2 nm.

Die SSA wird zusätzlich über die linearisierte Form der BET-Isotherme in Abhängigkeit von p_{rel} (BET-Plot, Gleichung 3.2) berechnet.

$$\frac{1}{n_{ads} \cdot (p_{rel} - 1)} = \frac{1}{n_{mono} \cdot K_{BET}} + \frac{K_{BET} - 1}{n_{mono} \cdot K_{BET}} \cdot p_{rel} \quad (3.2)$$

Das BET-Modell wurde ursprünglich für mesoporöse Systeme entwickelt. Der Beginn des linearen Bereichs im BET-Plot markiert den Übergang von der Monolagen zur Multilagenbildung, sodass die BET-Methode in der Regel für Isothermenpunkte zwischen $p_{rel} = 0.1-0.3$ Gültigkeit besitzt. In Anwesenheit von Mikroporen kann das BET-Modell die Mikroporenfüllung nicht von der Ausbildung einer Monolage unterscheiden, was zu einer Verschiebung des linearen Bereichs im BET-plot hin zu geringeren Drücken und damit häufig, wie von *Rouquerol et al.* [261] gezeigt, zu einer Überschätzung der SSA führt. Dennoch wird dieses Modell weitläufig zur Beschreibung mikroporöser Materialien eingesetzt, weshalb *Roquerol et al.* Konsistenzkriterien eingeführt haben, mit deren Hilfe zumindest vergleichbare Werte aus dem BET-Modell berechnet werden können. [261] Diese Werte stellen jedoch keine realistisch zugängliche Oberfläche wie im Fall der BET-SSA mesoporöser Adsorbentien dar. Stattdessen handelt es sich um eine adsorbensspezifische charakteristische Kennzahl bzw. eine scheinbare Oberfläche (*engl.: apparent surface area*). Im Rahmen dieser Arbeit wird das BET-Modell unter Berücksichtigung der Konsistenzkriterien von *Roquerol* auf Isothermenpunkte im Relativdruckbereich zwischen 0.02 und 0.1 angewendet. Die Berechnung der SSA erfolgt entsprechend Gleichung 3.3 aus der Monolagenbedeckung, die sich aus Steigung und Abszisse des BET-Plots ergibt.

$$SSA_{BET} = n_{mono} \cdot N_A \cdot \sigma_{N_2} \quad (3.3)$$

Die mittels DFT berechneten Werte von $V_{\mu p}$ und $SSA_{\mu p}$, werden mit den Ergebnissen der V-t-Methode (t-plot) verglichen. Der t-plot stellt einen linearen Zusammenhang zwischen dem adsorbierten Volumen mit der statistische Schichtdicke her, die dem Verhältnis aus $V_{ads} = f(p_{rel})$ und SSA entspricht. Wie beim DFT Modell sind in der *ASIQwin*-Software auch beim t-plot keine Modellgleichungen für flexible Polymere oder MOFs hinterlegt, weshalb in dieser Arbeit die *Carbon Black* Methode [262] im Relativdruckbereich zwischen 0.3 und 0.6 für den t-plot verwendet wird.

Anhand der Isotherme wird das totale Porenvolumen entsprechend der *Gurvich-Regel*^[263] aus dem letzten Punkt der jeweiligen Isothermen unter der Annahme berechnet, dass die adsorbierte Multilagenschicht die Dichtigkeitseigenschaften der Kondensierten Phase mitbringt. Diese Methode besitzt lediglich für die Anwendung auf finite Isothermen Gültigkeit. In der Literatur wird die *Gurvich-Regel* unter Angabe des Druckes des verwendeten Isothermenpunktes aber auch auf Isothermen angewendet, die bei hohen Drücken nicht in ein Plateau laufen.

Dampfsorption

Die Adsorptionsisothermen von Benzol-, Cyclohexan- und Wasserdampf werden unter statisch-volumetrischen Bedingungen mit dem Quantachrome Physisorptionsanalysator *Autosorb iQ* gemessen. Die Aktivierung wird an der am *Autosorb iQ* integrierten Ausheizstation bei $\sim 10^{-8}$ bar durchgeführt. Als Dampfquelle wird wasserfreies Benzol oder Cyclohexan von Sigma-Aldrich verwendet. Als Wasserquelle wird VE Wasser eingesetzt, das zusätzlich mit dem *Merck Millipore Simplicity UV* Wasserfilter aufbereitet wird. Vor der Analyse werden die Flüssigkeiten mit drei aufeinanderfolgenden *Freeze-Pump-Thaw* Zyklen entgast, um sicherzustellen, dass während der Messung keine zusätzlichen Gase in die Messzelle gelangen. Zur gleichmäßigen Temperierung taucht die Messzelle während der Messung in ein mit Wasser gefülltes Doppelwandgefäß ein, das wiederum mit einem externen Kälte-Umwälzthermostat von VWR (Modell: *AD 7L R-20*, $\Delta T = \pm 0.01$ °C) verbunden ist. Im Gegensatz zu den N₂-Experimenten wird der Dampfdruck der eingesetzten Adsorptive nicht automatisch gemessen. Stattdessen wird dieser entsprechend der Messtemperatur manuell vorgegeben.

Durch Abweichungen vom idealem Gasverhalten der eingesetzten Dämpfe, kann deren adsorbierte Menge nicht ohne weiteres aus der Druckdifferenz zwischen dem Druck zum Zeitpunkt der Dosierung und dem Druck nach Ablauf der eingestellten Gleichgewichtszeit berechnet werden. Zur Berücksichtigung der Abweichung vom idealen Verhalten wird der Nicht-Idealitätsfaktor α eingeführt, der aus der *Bethelot-Gleichung* 3.4 berechnet werden kann und von der kritischen Temperatur T_c , dem kritischen Druck p_c sowie der Temperatur T in der Messzelle abhängt.^[163]

$$\alpha = \frac{9}{128} \cdot \frac{T_c}{p_c T} \left[6 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 - 1 \right] \quad (3.4)$$

In Tabelle 9 sind die verwendeten kritischen Dampfparameter der hier eingesetzten Adsorptive zusammengefasst, sowie die zugehörigen α -Werte und die temperaturabhängigen

Sättigungsdampfdrücke aufgelistet. Die Druck-Werte sind in torr angegeben, die Temperatur in K, da dies den Standardeinheiten der *ASIQwin*-Software entspricht.

Tabelle 9: Kritische Dampfparameter von Benzol, Cyclohexan und Wasser entnommen aus der Datenbank. Nicht-Idealitäts-Faktoren und Sättigungsdampfdrücke von Benzol, Cyclohexan bei verschiedenen Temperaturen.^[264]

	Benzol		Cyclohexan		Wasser	
T_c / K	562		554		647	
P_c / torr	36678		30565		165764	
	p_0 / torr	$\alpha / 10^{-5}$	p_0 / torr	$\alpha / 10^{-5}$	p_0 / torr	$\alpha / 10^{-5}$
278.15 K	-	-	-	-	6.55	3.11
283.15 K	45.61	9.580	47.64	11.66	9.22	2.94
288.15 K	58.88	8.989	61.10	10.80	12.80	2.79
293.15 K	75.23	8.445	77.60	10.02	17.56	2.65

Im Zeitraum zwischen Juli und Dezember 2022 kam es beim Messen der Bz- und Ch-Dampfisothermen zur Beobachtung eines ständig wiederkehrenden Messartefakts. Beim Überschreiten eines Relativdrucks von ~ 0.1 kann ein sprunghafter Anstieg des gemessenen Druckes verzeichnet werden, ohne dass ein gleichzeitiger Anstieg der adsorbierten Bz- oder Ch-Menge beobachtet wird. Dieses Artefakt tritt unabhängig vom Material auf, was anhand von Abbildung 41 am Beispiel der Bz-Adsorption bei 15°C auf einem HCP und einem Al-MOF demonstriert wird. Dieses Artefakt kann vermutlich auf temporäre Überhitzung des im *Autosorb iQ* verbauten 10 Torr Druckmessgerätes zurückgeführt werden, dessen Messergebnisse für die Berechnung des adsorbierten Volumens ab einem Relativdruck von ~ 0.01 (bei Bz- und Ch-Dampf) genutzt werden. Dieser Effekt äußert sich in einer ungewöhnlichen Stufe in der Isotherme, wenn der Absolutdruck in der Messzelle 1 Torr überschreitet, was den Wechsel vom 1 Torr zum 10 Torr Sensor zur Druckmessung auslöst. Der Fehler konnte durch mehrtägiges Abschalten des *Autosorb iQ* und der damit einhergehender Abkühlung der Sensoren behoben werden.

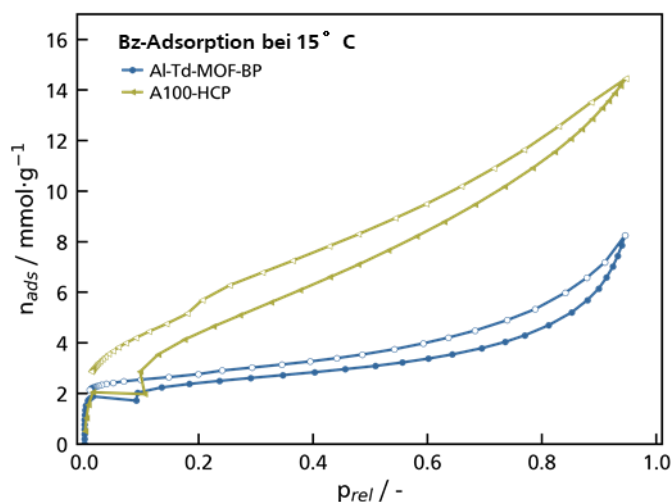


Abbildung 41: Beobachtete Messartefakte beim Übergang des 1 Torr und 10 Torr Drucksensors am Beispiel der Bz-Adsorption auf einem HCP (A100) und einem MOFs (Al-Td-MOF-BP) bei 15 °C.

3.4.4 Elementaranalyse

Zur Quantifizierung der Elemente N, H, C mittels Elementaranalyse (EA) wird ein *Vario EL III* (Baujahr 2002) der Firma *Elementar Analysysteme GmbH* verwendet. Die Proben werden bei 950 °C unter Zugabe von Sauerstoff verbrannt. Als Trägergas wird Helium eingesetzt. Während Stickstoff direkt gemessen wird, werden Kohlenstoff und Wasserstoff als CO₂ bzw. H₂O detektiert. Die Detektion erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Ausgewählte Al-MOFs werden extern von der Firma *MikroLab Kolbe* analysiert, um neben C, H und N auch den Li- und Al-Gehalt zu bestimmen.

Der Sauerstoffgehalt wird über die Differenz zur vollständigen Massenbilanz berechnet, nachdem mittels XRF die Abwesenheit signifikanter Mengen anderer Elemente bestätigt wurde.

3.4.5 ATR-Infrarotspektroskopie

Die ATR-IR-Spektroskopie (ATR = engl.: *attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflexion; IR = *Infrarot*) Messungen werden mit dem *Invenio R.* von *Bruker* durchgeführt. Als Messzelle wird der *GladiATR* der Firma *Pike Technologies* verwendet, in der die Probe auf einen monolithischen Diamant gepresst vermessen wird. Als Detektor wird ein *Bruker RT-DLaTGS* eingesetzt. Aufgezeichnet wird im Wellenlängenbereich von 4000-500 cm⁻¹ bei einer spektralen Auflösung von 16 cm⁻¹. Als Auswertungssoftware dient *OPUS 8.5*. Die IR-Spektren werden unter Zuhilfenahme von Literaturdaten (Tabelle 25) der Schwingungsbanden aus verschiedenen Quellen (Anhang Tabelle 25) ausgewertet.

3.4.6 Magic-Angle-Spinning Kernresonanzspektroskopie

Die synthetisierten Adsorbentien wurden über die Methodik des *Magic-Angle-Spinning* (MAS) in ihrer ungelösten Pulverform mittels Kernresonanzspektroskopie (*engl.: nuclear magnetic resonance*, NMR) im Arbeitskreis von Prof. *Buntkowsky* an der TU Darmstadt charakterisiert. Die HCPs wurden mit einem *Bruker Advance III* Spektrometer bei 600 MHz vermessen. Unter Anwendung der *Frequency-Switched Lee-Goldburg*-Sequenz (FSLG), der *Total sideband suppression* Sequenz (TOSS) und der *Heteronuclear correlation* Sequenz (HETCOR) wurden zweidimensionale ^1H - ^{13}C -FSLG-HETCOR-TOSS-NMR-Spektren aufgenommen. Die Al-Td-MOFs wurden mit dem *Bruker Advance* Spektrometer bei 300 MHz vermessen. Neben ^{13}C -*Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning*-NMR-Messungen (CP-MAS-NMR) wurden zur Identifikation verschiedener Al-Spezies auch *Multiple-Quantum-Magic-Angle-Spinning*-NMR-Messungen (MQMAS-NMR) durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel stellt das Herzstück der Arbeit dar in dem die strukturellen sowie Adsorptionseigenschaften der synthetisierten HCPs und MOFs vorgestellt werden. Das Kapitel selbst folgt dabei folgender Struktur: Zunächst werden in Kapitel 4.1 & 4.2 jeweils für die HCPs und MOFs die physikalische sowie chemische Struktur anhand ATR-IR, EA, MAS-NMR, XRD sowie XRF vorgestellt. Die Ergebnisse werden dabei insbesondere in den Kontext mit Stickstoff-Physisorptionsmessungen gestellt, die zur Charakterisierung poröser Eigenschaften der Feststoffe eingesetzt werden. Im Detail wird dabei versucht, eine Struktur-Wirkungsverbindung aufzustellen, um ein besseres Verständnis zwischen Synthesebedingungen und daraus resultierenden porösen Materialien zu schaffen. Am Beispiel der MOFs wird zudem versucht einen Zusammenhang zwischen der mittels N₂-Physisorption bestimmten Porosität und den kristallinen MOF-Eigenschaften herauszuarbeiten. Als Benchmarkgrösse dienen dabei die spezifische Oberfläche der Materialien sowie der Anteil der Mikroporen an der Adsorbensoberfläche.

In Kapitel 4.3 wird im Anschluss das Potential beider Materialsysteme in Bezug auf ihr adsorptionsbasiertes Trennvermögen von Benzol und Cyclohexan evaluiert, sowie der Einfluss variierender Längenausdehnung des delokalisierten π -Elektronensystems der eingesetzten Linker-Moleküle bzw. Monomere untersucht. Dazu wird auf Physisorptionsexperimente der Reinstoffe zurückgegriffen. Vor allem die Adsorptions-Untersuchung der HCPs zeigen ein auffälliges Verhalten, in Form ausgeprägter Niederdruckhysterese oder extremen Adsorptionsmengen im hohen Relativdruckbereich, das so für klassische rigide Adsorbentien nicht beobachtet wird. Deshalb befasst sich Kapitel 4.4 nun konkret mit auftretenden Netzwerkeffekten während Adsorptionsprozessen, vor allem in Form von Quellung, am Beispiel der Adsorption von Benzol auf den flexiblen HCPs, bevor im abschliessenden Kapitel eine Methode vorgestellt wird, mit der gemessene Isothermen von Netzwerkeffekten korrigiert werden sollen.

4.1 HCPs

Drei verschiedene Monomere, Benzol, Naphthalin oder Anthracen, werden zur Synthese von HCPs unterschiedlicher Vernetzung eingesetzt. Der Einfluss der eingesetzten DMM- und Mediator-Äquivalente auf die chemische Zusammensetzung der HCPs und ihrer Oberfläche, sowie auf deren strukturelle Eigenschaften wird mittels ATR-IR, EA, MAS-NMR, und N₂- sowie H₂O- Physisorption untersucht. Die vierstellige Probenbezeichnung der 20 verschiedenen hergestellten HCPs setzt sich aus dem Kürzel des Linkermoleküls (B, N oder A) gefolgt von den eingesetzten Äquivalente des Monomers, des Vernetzers (DMM), und des Säuremediators (TFMSA) zusammen. Eine Ausnahme bildet das Anthracene-basierte HCP A100. Hier wurden je 10 Äquivalente von DMM und TFMSA eingesetzt.

4.1.1 1xx-HCPs - Variation eingesetzter Linker-Äquivalente und Monomere

Zusammensetzung der 1xx-HCPs

Entsprechend des Reaktionsschemas in Abbildung 32 sollten sich alle synthetisierten HCPs lediglich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammensetzen. Eventuelle Abweichungen können durch unvollständige Reaktionen bzw. Nebenreaktionen oder Säure- bzw. Lösemittelrückstände im HCP hervorgerufen werden. Die letzten beiden Fälle konnten mit Hilfe von XRF-Messungen der einzelnen HCPs nahezu ausgeschlossen werden, die lediglich einen Schwefel- (aus TFMSA) und Chlorgehalt (aus DCE) im ppm-Bereich aufweisen (Tabelle 10 bis Tabelle 12 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Tabelle 10: Mittels XRF bestimmte Verunreinigungen in B-HCPs aufgeteilt in Schwefel Chlor und andere.

m% / g g ⁻¹ ppm	B111	B122	B133	B144	B155	B166	B123	B142	B152	B162
Schwefel	82	92	42	12	15	19	87	0	13	7
Chlor	39	211	446	222	254	398	753	104	133	411
Andere	557	1103	589	620	650	542	744	514	610	694

Tabelle 11: Mittels XRF bestimmte Verunreinigungen in N-HCPs aufgeteilt in Schwefel Chlor und andere.

m% / g g ⁻¹ ppm	N111	N122	N133	N144	N155	N177	N188
Schwefel	932	388	331	148	238	214	109
Chlor	31	246	448	150	312	533	330
Andere	604	717	664	420	653	669	440

Tabelle 12: Mittels XRF bestimmte Verunreinigungen in A-HCPs aufgeteilt in Schwefel Chlor und andere.

m% / g g ⁻¹ ppm	A144	A166	A100
Schwefel	282	225	131
Chlor	566	816	415
Andere	674	679	494

Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse der EA als Verhältnis der Stoffmengenanteile $n\%$ von C und H. Das experimentelle C/H-Verhältnis wird mit dem theoretischen Verhältnis verglichen, das bei einer optimalen Vernetzung zu erwarten wäre. D.h. jedes im HCP eingebaute DMM-Molekül verknüpft zwei aromatische Monomere, überschüssig eingesetztes DMM, wie z.B. bei B144, B155 und B166 verbleibt in der Reaktionslösung. Unvernetzte Monomere weisen ein C/H-Verhältnis von 1:1 auf. Jede doppelte Vernetzung (-CH₂-) fügt in Bezug auf ein Monomer 0.5 C-Atome hinzu, während die Anzahl an H-Atomen pro Monomer unverändert bleiben sollte, da die verbrückende Methylen-Gruppe zwei aromatische H-Atome ersetzt. Dementsprechend müsste bei einer optimalen Vernetzung das C/H-Verhältnis so lange ansteigen, bis die Zahl eingesetzter DMM-Moleküle der halben Anzahl substituierbarer Monomer-C-Atome entspricht (B-HCP: 6, N-HCP: 8; A-HCP: 10). Im weiteren Verlauf der Arbeit wird dieses Linker-zu-Monomer Verhältnis als „kritisches“ Verhältnis bezeichnet. In der Reihe der B-HCPs entspricht die Zusammensetzung der Reaktionslösung von B133 diesem Verhältnis, bei den N-HCPs die des N144-HCPs. Von den A-HCPs wurde kein HCP mit der Zusammensetzung in diesem Verhältnis hergestellt, was dem A155-HCP entsprechen würde. Beim Erreichen dieser kritischen DMM-Konzentration sollte das C/H-Verhältnis trotz steigender Anzahl eingesetzter Linker-Äquivalente einen konstanten Wert einnehmen.

Die EA-Ergebnisse zeigen, dass die Summe der prozentualen Anteile der detektierten C, H und N-Atome kleiner als 100 % ist, was in Abbildung 42 auf der linken Achse aufgetragen wird. In Abhängigkeit des Vernetzungsgrades liegt die Abweichung zwischen ca. 2 und 14 %. Da mittels XRF-Analyse neben Schwefel und Chlor auch keine weiteren Verunreinigungen nachgewiesen werden können, die den ppm-Bereich übersteigen, werden die fehlenden Massenanteile der EA größtenteils auf die Anwesenheit von Sauerstoff zurückgeführt. Dementsprechend gilt für den aus der EA berechneten O-Gehalt:

$$m\% (O) = 100 \% - m\%(C)_{EA} - m\%(H)_{EA} - m\%(N)_{EA} - m\%(S, Cl, Andere)_{XRF} \quad (4.1)$$

Bei Betrachtung der EA-Ergebnisse aller synthetisierten HCPs gibt es zwei Auffälligkeiten; die Lücke in der Massenbilanz wächst mit zunehmender Zahl an Linker-Äquivalenten. Daraus lässt

sich auf steigende O-Anteile in den Polymeren schließen, während gleichzeitig das C/H-Verhältnis zunehmend hinter dem theoretischen Verhältnis liegt. Beide Beobachtungen lassen sich auf die potenzielle Ausbildung von Fehlstellen im HCP-Netzwerk zurückführen, die durch unvollständige DMM-Vernetzung zustande kommen.

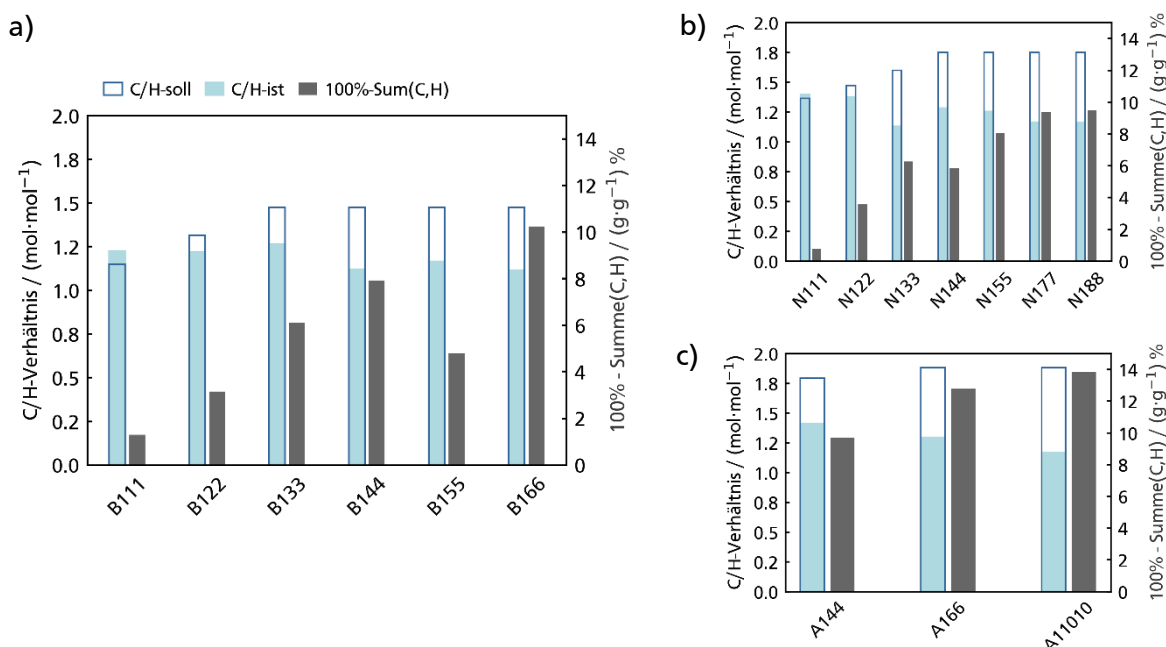


Abbildung 42: EA-Ergebnisse der HCP-Synthese bei variierenden DMM-Äquivalenten in der Reaktionslösung und unter Einsatz von a) Benzol, b) Naphtahalin und c) Anthracen als Monomer.

Zur Validierung dieser Vermutung, werden ATR-IR-(Abbildung 43 und Abbildung 44) und Feststoff MAS-NMR-Spektren (Abbildung 47 und Abbildung 48) von den synthetisierten HCPs aufgenommen. In einem vollständig ideal vernetztem HCP (jedes vernetzbare Monomer-C-Atom ist über eine Methylen-Brücke mit einem zweiten Aromaten verbunden) sind lediglich die Absorptionsbanden der Beugungs- und Streckschwingung der vernetzenden CH_2 -Brücken, sowie die aromatischen $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$ -Gerüstschwingungen zu erwarten. Letztere treten bei allen HCPs bei $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ auf, sowie in Form einer sich überlagernden Doppelbande bei Wellenzahlen von $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$. Die zugehörigen Obertöne und Kombinationsschwingungen der $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{Ar}}$ - und $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$ -Schwingungen, die im Wellenzahlenbereich von $1600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten sind, äußern sich hier in einer Bande bei $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$.^[231] Die bei $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ erwartete Absorptionsbande der CH_2 -Beugungsschwingung überlappt mit den aromatischen Gerüstschwingungen. Somit kann anhand der aufgenommenen IR-Spektren lediglich über die intensiven und breiten Bande der zugehörigen CH_2 -Streckschwingungen bei Wellenzahlen zwischen 2840 und 3000 cm^{-1} auf eine erfolgreiche Vernetzung geschlossen werden.

Bei unvollständiger Substitution der Monomere, sollten zusätzlich aromatische $C_{Ar}-H_{Ar}$ -Absorptionsanden beobachtbar sein. Die zugehörigen $C_{Ar}-H_{Ar}$ -Streckschwingungen treten in der Regel im Wellenzahlenbereich zwischen $3000 - 3100\text{ cm}^{-1}$ auf, während sich die $C_{Ar}-H_{Ar}$ -Beugungsschwingungen in *out of-plane* (*oop*) und *in-plane*-Schwingungen bei je $700 - 900\text{ cm}^{-1}$ und $1000 - 1250\text{ cm}^{-1}$ unterteilen lassen.

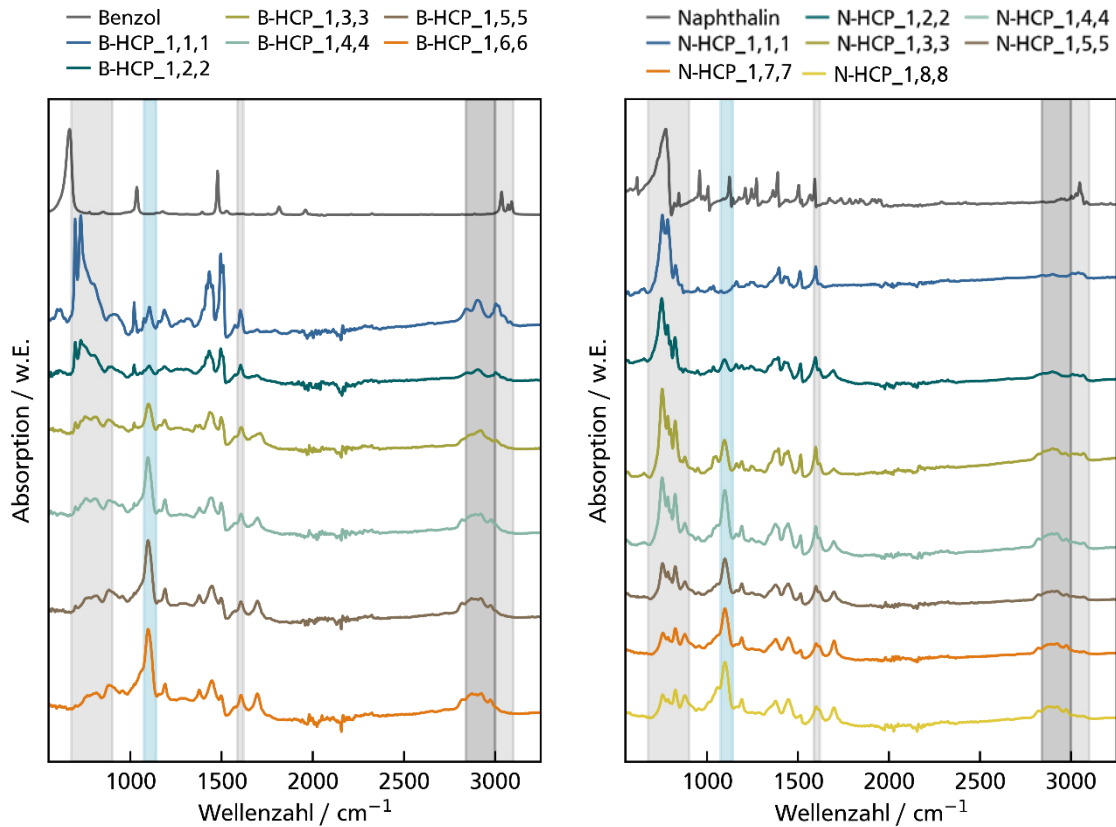


Abbildung 43: ATR-IR Spektrum der synthetisierten B- und N-HCPs mit Variation eingesetzter DMM-Äquivalente.

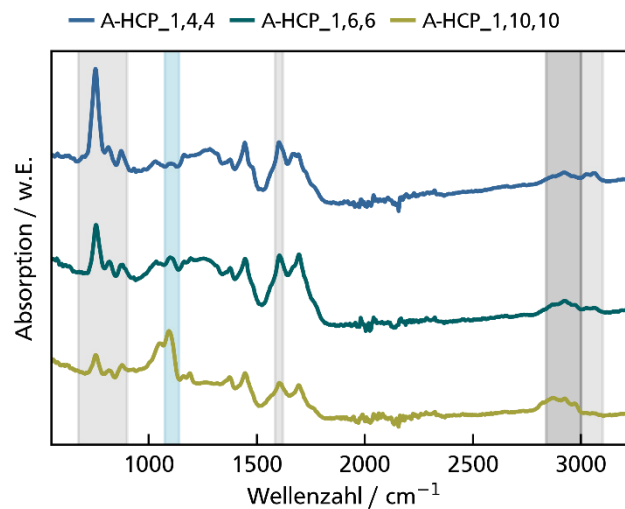


Abbildung 44: ATR-IR Spektrum der synthetisierten A-HCPs.

Es ist deutlich zu erkennen, dass alle $C_{Ar}-H_{Ar}$ -Bandenintensitäten (hellgrau) im Vergleich mit der $C_{Ar}-C_{Ar}$ -Streckschwingung bei 1600 cm^{-1} mit zunehmenden DMM-Äquivalenten abnehmen, was mit einer zunehmenden Substitution der aromatischen Monomere korreliert. Die Benzol-basierten HCPs scheinen ab einem Monomer-zu-Linker-Verhältnis von 1:3 vollständig substituiert zu sein. Dies lässt sich anhand der fehlenden $C_{Ar}-H_{Ar}$ -Vibrationsbanden ($3000 - 3100\text{ cm}^{-1}$) vermuten. Ferner gestützt wird diese Deutung durch die unveränderten Bandenintensitäten/-muster der Banden im *Fingerprint*-Bereich ($650 - 950\text{ cm}^{-1}$) und der Kombinationsschwingung bei 1700 cm^{-1} , welche beide Auskunft über das Substitutionsmuster geben. N-HCP ist erst bei einem DMM-Anteil von 5 Äquivalenten vollständig substituiert, A-HCP liegt bei 6 Äquivalenten noch unvollständig substituiert vor. Neben den auf Grundlage des Reaktionsschemas in Abbildung 32 erwarteten Banden sind in allen HCPs zusätzlich signifikante Peaks bei $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ und 1380 cm^{-1} zu erkennen, welche alle mit zunehmenden DMM-Äquivalenten kontinuierlich an Intensität gewinnen. Zudem geht dieser Trend mit einem Intensitätsverlust der 1500er $C_{Ar}-C_{Ar}$ -Schwingungsbande einher. Beide Beobachtungen lassen sich auf nur einfach vernetzte DMM-Moleküle bzw. deren Nebenreaktionen zurückführen, die säurekatalysiert in Anwesenheit von Wasser bei unzureichender Schutzgasatmosphäre oder beim Quenchen und Waschen mit Wasser ablaufen können (Abbildung 45a).

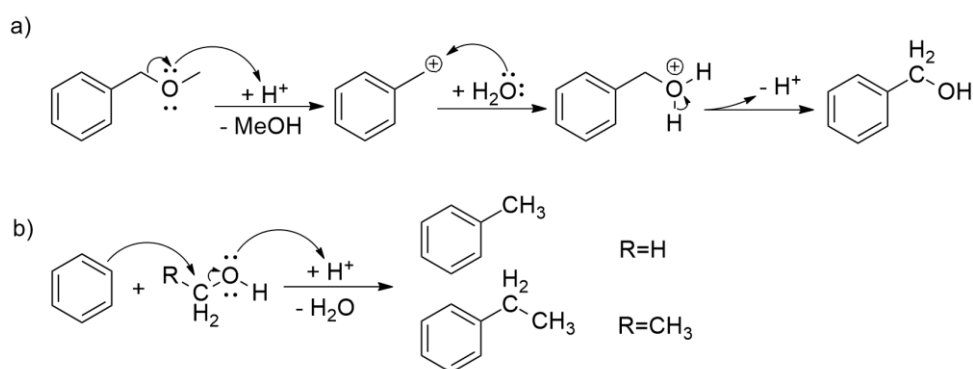


Abbildung 45: Mögliche Nebenreaktionen bei der HCP-Synthese am Beispiel von B-HCP, die zur Ausbildung von Fehlstellen in Form von a) einer Methanol-Gruppe und b) Alkylresten.

In allen HCP-Synthesen (B-, N- und A-HCPs) erfährt die Bande bei $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ den signifikantesten Intensitätszuwachs mit steigender DMM-Konzentration. Diese kann einerseits der C-O-C-Streckschwingung des nur einfach vernetzten DMMs in Form einer Methoxymethan (MOM)-Gruppe zugeordnet werden und andererseits der Beugungsschwingung einer Methanol-Funktionalität, die sich in wässriger Lösung säurekatalysiert aus der MOM-Gruppe bildet (Abbildung 45a). Während sich in den B- und N-HCPs die gleichzeitige Anwesenheit beider Funktionalitäten lediglich durch eine Schulter im Signal bei 1100 cm^{-1} vermuten lässt, sind im IR-Spektrum von A166 und A100 zwei voneinander differenzierbare Peaks erkennbar

(Abbildung 44). Die zur Methanol-Gruppe gehörige OH-Beugungsschwingung tritt in allen IR-Spektren bei einer Wellenzahl von $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ auf, deren Intensität im Vergleich zur 1600er Bande ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$) ebenfalls mit den DMM-Äquivalenten ansteigt. Beim Vorliegen der MOM-Funktionalität sollte zusätzlich zur C-O-C-Streckschwingung die Beugungsschwingung der zugehörigen CH_3 -Gruppe im IR-Spektrum beobachtbar sein. Diese lässt sich jedoch nicht direkt identifizieren, da die zugehörigen Peaks der Beugungs- ($\sim 1450\text{ cm}^{-1}$) und Vibrationsschwingung ($2840\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) mit den Absorptionsbanden der CH_2 - und der $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -Gitterschwingungen überlagern.

Die abnehmende Intensität der $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -Gerüstschwingungsbande bei 1500 cm^{-1} , deren Intensität häufig mit der Anwesenheit elektronenschiebender Substituenten korreliert, kann ebenfalls mit der zunehmenden Konzentration an MOM- aber vor allem den Hydroxy-Funktionalitäten in Verbindung gebracht werden. Diese zeichnen sich im Vergleich zu den verbrückenden CH_2 -Gruppen, die elektronenschiebenden Charakter besitzen, durch eine elektronenziehende Wirkung aus, weshalb diese Bande gerade bei geringen Mengen DMM (1 Äq und 2 Äq) im Vergleich zu den $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -Gerüstschwingung bei 1460 cm^{-1} relativ intensiv ist. Der Intensitätsverlust mit zunehmenden DMM-Äquivalenten, deutet wie auch der Intensitätsanstieg der Bande bei 1100 cm^{-1} auf eine steigende Substitution der Monomere durch elektronenziehenden Funktionalitäten hin.

Komplementär zu den IR-Spektren wurden ^1H -, ^{13}C - und HETCOR MAS-NMR Spektren von B166, N122, N188 und A100 aufgenommen. Zur Auswertung der NMR-Spektren wird auf simulierte chemische Verschiebungen zurückgegriffen, die mit Hilfe von *Chemdraw* am Beispiel von N-HCP berechnet wurden. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 46 dargestellt. Gleichzeitig sind dort mögliche Fehlstellen neben den jeweiligen simulierten chemischen Verschiebungen zusammengefasst, die bei der HCP-Synthese gebildet werden können.

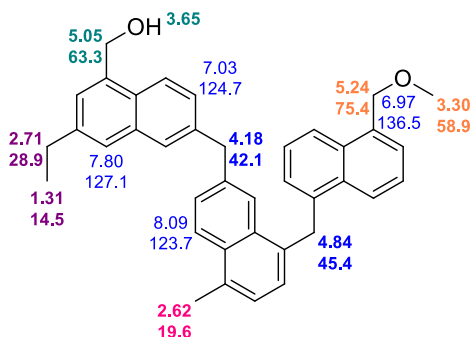


Abbildung 46: a) Mit *Chemdraw* berechnete chemische Verschiebungen verschiedener Funktioneller Gruppen im ^1H (obere Zahl) und ^{13}C (untere Zahl) NMR-Spektrum.

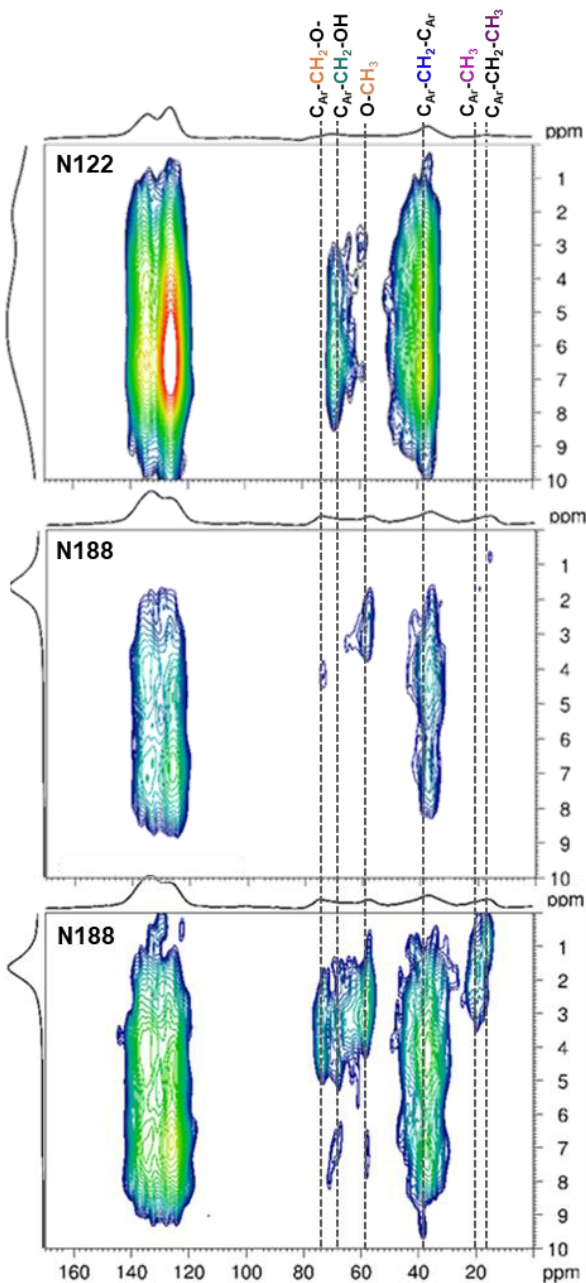


Abbildung 47: MAS-NMR HECTOR von N122 und N188. Der Colorcode indiziert unterschiedliche Intensitäten. Das Spektrum von N188 ist in zwei verschiedenen Intensitätsstufen gezeigt, um auch die schwachen Kupplungssignale auflösen zu können.

Die gemessenen HETCOR-MAS-Spektren sind in Abbildung 36-Abbildung 48 gezeigt und weisen alle erwartungsgemäß intensive Signale der aromatischen C-Verschiebungen (~ 126 und ~ 134 ppm) und der durch die Vernetzung zweier Monomere neu ausgebildeten CH_2 -Brücken (~ 38 ppm) auf. In Übereinstimmung mit den IR-Spektren kann die Anwesenheit der Alkoxy-Fehlstellen in den MAS-NMR-Spektren bestätigt werden. Die Signale im ^{13}C -Spektrum bei ~ 58 ($\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) und ~ 74 ppm ($\text{C}_{\text{Ar}}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$) lassen sich der MOM-Funktionalität des einfach vernetzten DMMs zuordnen. Zwischen diesen beiden Signalen liegt das $\text{C}_{\text{Ar}}-\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{OH}$ Signal einer arylischen Methanol-Funktionalität bei einer Verschiebung von ~ 68 ppm, jedoch im Vergleich zu dem $\text{C}_{\text{Ar}}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$ -Signal der MOM-Gruppe mit einer verringerten Intensität. Es lässt sich nun mit großer Sicherheit sagen, dass der 1100er-Peak im IR-Spektrum, eine Überlagerung der Signale dieser beiden Alkoxy-Fehlstellen darstellt. Ein zusätzliches Signal ist bei einer ^{13}C -Verschiebung von ~ 20 ppm identifizierbar, welches im HETCOR als zwei überlagernde Kerne identifiziert werden kann. Diese beiden Signale lassen sich aromatischen

Methyl- bzw. Ethyl-Gruppe zuordnen, sodass sie in den IR-Spektren wegen der Signal-Überlagerung mit den intensiven Brücken- CH_2 -Banden nicht identifizierbar sind.

Die Methyl- bzw. Ethyl-Fehlstellen können durch die säurekatalysierte Alkylierung der aromatischen Bausteine durch Methanol bzw. Ethanol gebildet werden (Abbildung 45b). Das Ethanol zur Ethylierung, wird der Reaktionslösung beim Quenchvorgang zugefügt. Das Methanol wird während der ursprünglichen Alkylierung mit DMM gebildet, sodass die

Methanol-Konzentration während der HCP-Synthese kontinuierlich zunimmt und die Wahrscheinlichkeit einer Methylierung mit der Reaktionszeit folglich erhöht wird.

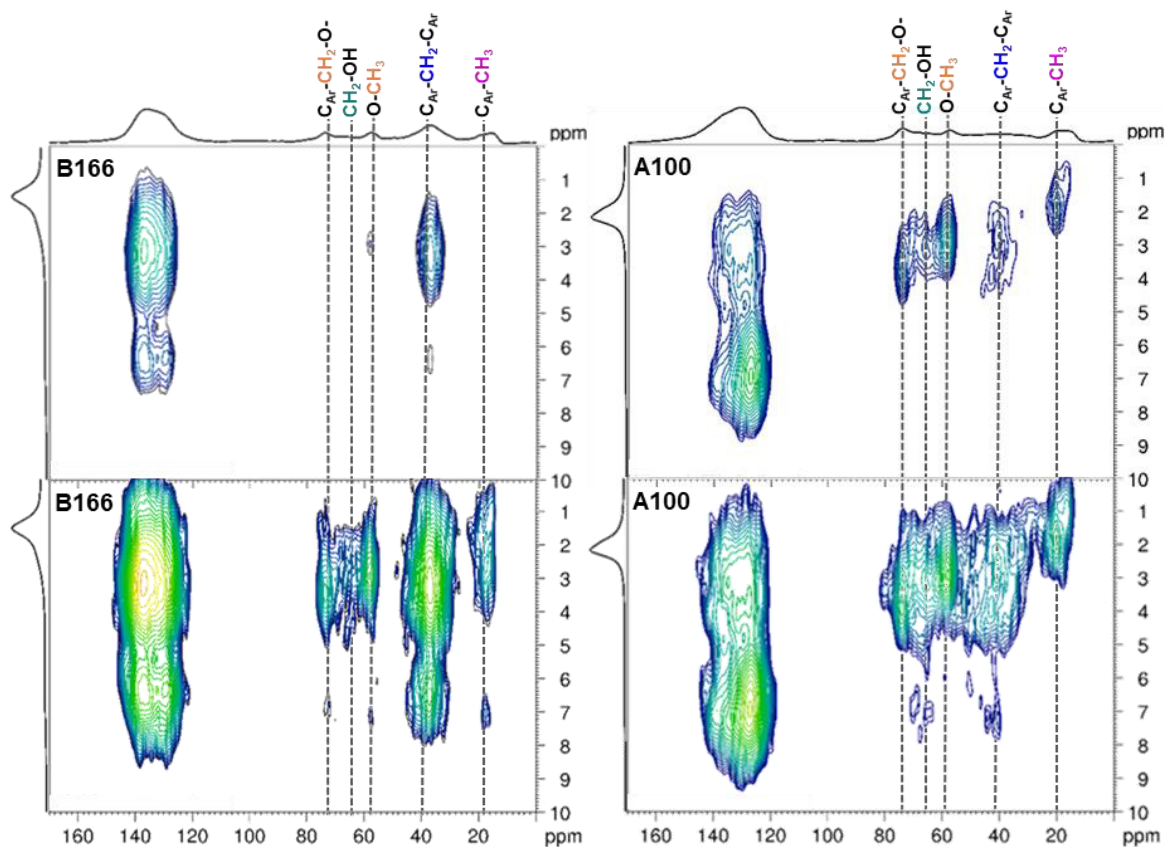


Abbildung 48: MAS-NMR HECTOR von B166 und A100. Die Signalintensität ist durch den Farbverlauf veranschaulicht

In Analogie zu den IR-Spektren zeigt sich auch in den NMR-Messungen, dass mit steigendem Vernetzungsgrad auch der Substitutionsgrad der eingesetzten Monomer-Einheiten steigt. In den ^1H -Spektren, welche in Abbildung 47 und Abbildung 48 auf den vertikalen Achsen aufgetragen sind, ist ausschließlich im N122-Spektrum ein intensiver Peak im Bereich aromatischer H-Atome bei chemischen Verschiebungen zwischen 6 bis 8 ppm detektierbar. Im Gegensatz zu den IR-Messungen, wird in den HETCOR-MAS-NMR-Spektren, bei denen die Kopplung zwischen ^{13}C - und ^1H -Kernen gemessen wurde, aber auch deutlich, dass während der HCP-Synthese nicht alle aryl-H-Atome substituiert werden. Das äußert sich sowohl durch die ausgeprägte Kopplung der aromatischen C_{Ar} -Atome bei $\delta \sim 130$ ppm als auch durch das Kopplungssignal der C-Atome der CH_2 -Brücken mit den aromatischen H_{Ar} -Atomen bei ~ 7 ppm. Durch ausreichend kurze Kontaktzeiten von 5 ms während der NMR-Messungen kann ausgeschlossen werden, dass die beobachteten Signale ihren Ursprung in der Kopplung mit benachbarten Molekülen haben. Die Intensität der Kopplungssignale der Alkoxy-Fehlstellen mit den aromatischen H_{Ar} -Atomen korreliert hingegen mit der eingesetzten DMM-Menge. Lediglich N122, bei dem maximal jedes zweite Aryl-H-Atom substituiert werden kann, weist sehr intensive Kopplungen der Alkoxy-

Gruppen mit den H_{Ar} -Atomen auf, während diese bei B166, N188 und A100 nur sehr schwach ausgeprägt ist. Die schwachen Kopplungssignale der Alkoxy-Funktionalitäten bei gleichzeitiger Anwesenheit der intensiven C_{Ar} - H_{Ar} und CH_2 - H_{Ar} - Signale lässt zum einen die Vermutung zu, dass Vernetzungsreaktionen zwischen aromatischen Bausteinen selten in direkter Nachbarschaft zu bereits vernetzten C_{Ar} -Atomen stattfinden, und zum anderen, dass sich Fehlstellen vor allem zwischen vernetzten C-Atomen ausbilden. Je höher der Vernetzungsgrad wird, desto sterisch anspruchsvoller und damit unwahrscheinlicher wird die zweite Vernetzungsreaktion. Stattdessen liegen beim Reaktionsabbruch einige unvernetzte DMM-Moleküle vor, die (bei der Zugabe von Wasser) zu den beobachteten Fehlstellen im HCP-Netzwerk führen. .

Zusammenfassend kann bis hierher festgehalten werden, dass eine gesteigerte Zugabe des Linker Moleküls DMM zwar zu einem gesteigerten Substitutionsgrad der Monomere, aber nicht zwangsweise zu einer Erhöhung des Vernetzungsgrads führt. Gestützt wird diese Vermutung auf das kleiner werdende C/H-Verhältnis der CHN-EA sowie der wachsenden Lücke in der Massenbilanz mit zunehmenden DMM-Anteilen in der Reaktionslösung, die auf einen steigenden O-Anteil in den HCPs zurückgeführt wird. Diese Vermutung wird über ATR-IR- und HETCOR-MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt, deren Spektren eine zunehmende Konzentration O-haltiger Methanol- und MOM-Funktionalitäten indizieren, während sich gleichzeitig die Intensität der Signale der arylischen H-Atome mit steigenden DMM-Äquivalenten verringert.

Charakterisierung der Bz-basierten 1xx-HCPs mittels Wasserdampf und N_2 -Physisorption

Jede ausgebildete Fehlstelle, die sich durch die zunehmende Differenz des C/H-Verhältnisses gegenüber der ideal vernetzten Struktur äußert, geht mit einer Verringerung des maximal theoretischen Vernetzungsgrads einher. Gleichzeitig steht der Vernetzungsgrad in direktem Zusammenhang mit der strukturellen Porosität der HCPs, die über N_2 -Physisorption in Abhängigkeit der eingesetzten DMM-Äquivalente bestimmt wird.^[265]

Die aufgenommenen Isothermen der 1xx- HCPs (1,x,x: TFMSA $\ddot{A}q=y=x$), die in Abbildung 49 bis Abbildung 51 dargestellt werden, können keiner konkreten Definition einer IUPAC-Isotherme zugewiesen werden. Viel mehr sind sie eine Mischung aus mehreren Isothermen-Typen, nämlich; Typ Ib, Typ II sowie Typ IV. Wie für Typ I Isothermen charakteristisch, zeigen mit Ausnahme von B111 und N111 alle gemessenen HCP-Isothermen einen steilen Anstieg im Niederdruckbereich ($p_{rel} \leq 0.15$), was auf einen großen Mikroporenanteil schließen lässt. Allerdings erstreckt sich der initiale *Uptake* über einen breiten Druckbereich, was sowohl auf eine verbreiterte Mikroporen-Größenverteilung hindeutet, als auch auf das Vorhandensein

kleiner Mesoporen ($< \sim 2,5$ nm). Nach IUPAC entsprechen diese Eigenschaften der Isotherme des Typs Ib. Sowohl bei den N- und A-HCPs, als auch zu großen Teilen bei den B-HCPs steigt die Adsorptionskapazität bis $p_{\text{rel}} \sim 0.15$ mit der Zahl eingesetzter DMM-Äquivalente an. Der erste steile Uptake geht, anders als für rein mikroporöse Materialien, nicht in ein Plateau, sondern entsprechend einer Typ II Isotherme graduell in einen nahezu linearen Anstieg der adsorbierten N_2 -Menge über. Dies spricht für die Anwesenheit von Mesoporen und eine damit einhergehende Multilagenbildung adsorbierender N_2 -Moleküle. Auch im hohen Relativdruckbereich erreicht die Isotherme wie für Typ II Isothermen charakteristisch keine Sättigungsbeladung. Stattdessen ist ein erneuter Zuwachs der Isothermensteigung beobachtbar, der neben einer unbegrenzten Multilagenbildung in Makroporen oder der Adsorption zwischen einzelnen Polymerpartikeln auch der von *Weber et al.*^[167] beschriebenen *Dual-Mode* Isotherme zur Beschreibung von Quelleffekten zugewiesen werden kann.

Der Desorptionsstrang aller HCPs weist eine signifikante Hysterese auf, die sich durch zwei Besonderheiten auszeichnet:

1. Die Desorptionskurve nähert sich bei $p_{\text{rel}} = 0.4 - 0.5$ stufenartig dem Adsorptionsstrang, vor allem bei den B- und A-HCPs mit hoher Zahl an DMM-Äquivalenten in der Reaktionslösung.
2. Trotz der beobachteten Annäherung an den Adsorptionsstrang weisen alle HCP-Isothermen eine deutlich ausgeprägte Niederdruckhysterese auf, die selbst bei $p_{\text{rel}} < 0.01$ nicht schließt.

Diese Beobachtung deutet auf mindestens zwei überlagernde Prozesse hin, die für die Hysterese verantwortlich sind. Die gängigste Ursache für Hysterese ist die Kapillarkondensation in beidseitig geöffneten zylinderförmigen Poren. Dabei kommt es beim Überschreiten eines kritischen Porendurchmessers D_c während der Multilagenbildung des Adsorptionsprozesses zur Ausbildung eines Meniskus, über dem sich der Dampfdruck im Vergleich zu einer ebenen Adsorbat-Schicht verringert. Die darauffolgende Porenfüllung findet im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht folglich bei verringertem Relativdruck statt, während die Desorption bei entsprechendem Gleichgewichtsdampfdruck erfolgt, was letztlich die Hysterese bedingt. D_c beträgt für die N_2 -Physisorption bei 77 K in etwa 4 nm.^[20, 159, 266] Laut DFT-Berechnungen (Abbildung 49), besitzen alle HCPs neben einem großen Anteil an Mikro- und kleinen Mesoporen auch Mesoporen, die größer als 4 nm sind, sodass als Ursache für die Hysterese zumindest anteilig von einer Kapillarkondensation ausgegangen werden kann. Bei den gegebenen Versuchsbedingungen sollte die Hysterese durch Kapillarkondensation

entsprechend der Kelvingleichung bei Relativdrücken zwischen 0.5 und 0.4 schließen, was sich hier in dem beobachteten Sprung in den Desorptionskurven vieler HCPs widerspiegelt.

Die beobachtete Niederdruckhysterese wird laut IUPAC häufig durch Formen des *Pore Blockings* induziert, was typisch für komplexe Netzwerkstrukturen ist, in denen weitere Poren nur durch engere Poren mit der Bulk-Phase des Adsorptivs verbunden sind. Ein klassisches Beispiel sind die sog. Flaschenhalsporen. Dabei ist der Gleichgewichtsdampfdruck des Flaschenhalses kleiner als der der dahinterliegenden Pore selbst und somit ausschlaggebend bei welchem Druck es zur Entleerung der weiten Pore kommt. Während des Adsorptionsprozesses werden die weiten Poren allerdings entsprechend ihres Gleichgewichtsdampfdruckes bei höheren Drücken befüllt. Die im Vergleich zur Adsorption verzögerten Desorption, äußert sich in der Regel in einer Niederdruckhysterese.^[267] Es ist davon auszugehen, dass *Pore Blocking* ebenfalls Teil der beobachteten Hysterese ist. Die PSD bestätigt für alle HCPs die Anwesenheit einer Vielzahl unterschiedlich großer Poren. Wie die gewählte Syntheseroute erwarten lässt, scheinen diese Poren nicht hierarchisch, sondern willkürlich im HCP-Netzwerk angeordnet zu sein.

Zusätzlich wird eine Niederdruckhysterese genau wie der Anstieg im größeren Relativdruckbereich in flexiblen Adsorbentien durch adsorptionsinduzierte Netzwerkdeformation oder Quellung erzeugt. Auch die hier synthetisierten HCPs sind für ihre Flexibilität und ihr Quellverhalten, selbst in thermodynamisch schlechten Lösemitteln, bekannt, sodass die beobachtete Niederdruckhysterese vermutlich auf drei sich überlagernden Mechanismen beruht, Kapillarkondensation, *Pore Blocking* und Quellung.

Obwohl die Annahmen zur Modellierung der PSD nicht für flexible mikroporöse Polymere optimiert wurden, spiegeln sich die beschriebenen Isothermen-Eigenschaften qualitativ in den PSDs (Abbildung 49b-Abbildung 51b) wider. Je größer die Zahl eingesetzter DMM-Äquivalente, desto größer das aus der PSD berechnete Mikroporenvolumen, das von gerade 0.001 mL g⁻¹ für B111 auf ein Maximum von 0.24 mL g⁻¹ für B155 ansteigt. Gleichzeitig verlaufen die Kurven des kumulativen Porenvolumens für alle HCPs zwischen 10 nm und 30 nm, genau wie die zugehörigen Isothermen zwischen $p_{rel} \sim 0.2 - 0.8$, nahezu parallel, woraus geschlossen werden kann, dass Unterschiede in der gesamten Sorptionskapazität hauptsächlich durch unterschiedliche Mikroporenvolumina verursacht werden.

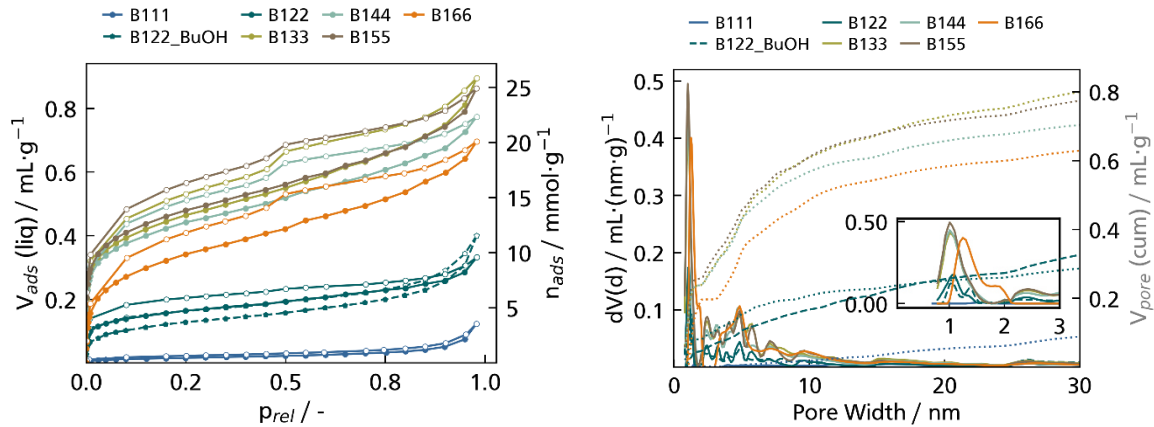


Abbildung 49: N₂-Isothermen der synthetisierten B-HCPs (links) und die daraus mittels DFT berechnete PSD (rechts).

In der Reihe der 1xx-B-HCPs nimmt die Adsorptionskapazität mit zunehmender Zahl an vernetzenden DMM-Molekülen zunächst über den gesamten Druckbereich hinweg zu, wobei die Äquivalente des Säure-Mediators und die Monomer-Konzentration konstant gehalten werden. Dabei erfolgt dieser Anstieg sprunghaft, wobei sich alle Porositäts-Parameter (V_{tot} , SSA , $V_{\mu\text{p}}$, $SSA_{\mu\text{p}}$) pro zugegebenen DMM mehr als verdoppeln (Abbildung 52). Die Werte von V_{tot} , SSA , $V_{\mu\text{p}}$ und $SSA_{\mu\text{p}}$, die mittels DFT modelliert werden, unterscheiden sich quantitativ leicht von den entsprechenden Werten, die über die t-plot- und die BET-Methode berechnet werden. Für B133 liegt die DFT-SSA beispielsweise bei $\sim 933 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, die BET-SSA, deren Werte die tatsächliche Oberfläche bei mikroporösen Materialien i.d.R. überschätzt, jedoch bei $\sim 1026 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Das DFT-Mikroporenvolumen liegt mit $\sim 0.24 \text{ mL g}^{-1}$ oberhalb des t-plot-Mikroporenvolumens von $\sim 0.21 \text{ mL g}^{-1}$. Trotz quantitativer Differenzen bilden beide Methoden sowohl bzgl. der (Mikroporen-) SSA, als auch der Mikroporenvolumina qualitativ den gleichen Trend ab (Abbildung 52). Deshalb wird im weiteren Verlauf der Arbeit für die spez. Oberfläche aufgrund ihrer hohen Literaturpräsenz standardmäßig die BET-Methode zur Berechnung der SSA benutzt und für $V_{\mu\text{p}}$ und $SSA_{\mu\text{p}}$ die DFT-Werte verwendet.

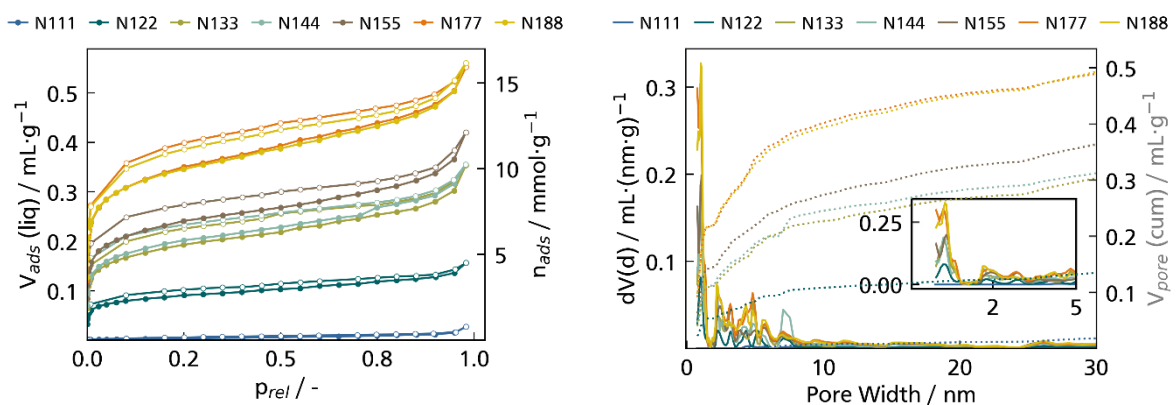


Abbildung 50: N₂-Isothermen der synthetisierten N-HCPs (links) und die daraus mittels DFT berechnete PSD (rechts).

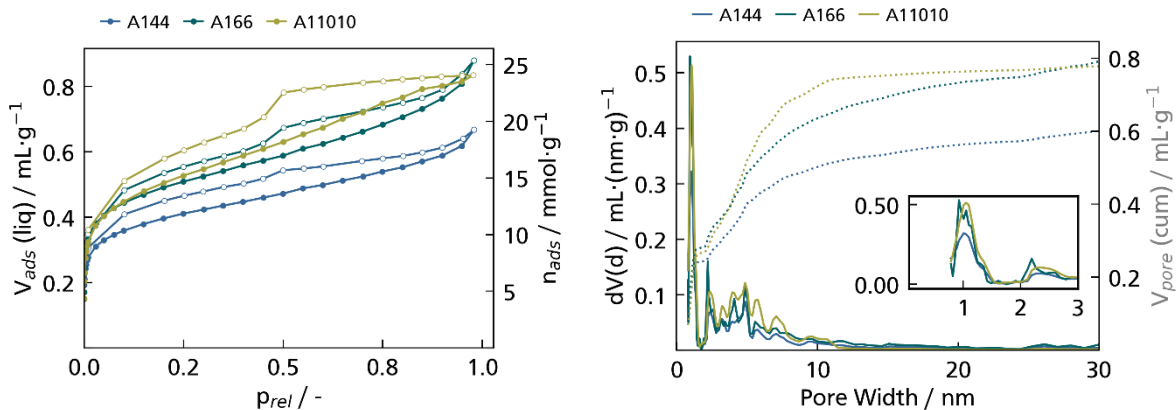


Abbildung 51: N₂-Isothermen der synthetisierten A-HCPs (links) und die daraus mittels DFT berechnete PSD (rechts).

Während B111 mit einer SSA von $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nur wenig Porosität besitzt, weist B122 bereits eine SSA von $\sim 361 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf, die bei Zugabe eines weiteren DMM-Äquivalents weiter auf $1026 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ansteigt. Der Trend der SSA spiegelt sich sowohl im Porenvolumen als auch in der Entwicklung der Mikroporosität wider. Der Mikroporenanteil in Bezug auf die BET-SSA steigt von nicht einmal 6 % für B111 auf 48 % für B133 an. Die geringe Porosität von B111 lässt sich vermutlich durch einen zu geringen DMM-Einsatz erklären. Liegt wie in B111 nur 1 Äq DMM vor, kann bei einer homogenen Vernetzung jedes Monomer lediglich mit zwei weiteren Monomeren reagieren. Während die erste Substitution an willkürlicher Position abläuft, wird die zweite elektrophile Substitutionsreaktion durch sterische sowie durch elektronenschiebende Effekte der Methylen-Brücke bevorzugt an der *Para*-Position stattfinden, sodass sich das gebildete HCP im Vergleich zu den höher substituierten weniger von klassischen amorphen nicht-porösen Polymeren unterscheidet. Die Beobachtung zunehmender Porosität mit steigenden DMM-Äquivalenten in der Reaktionslösung stimmt mit den Ergebnissen von *Li et al.* überein, die als erste Gruppe nichtfunktionale Monomere über DMM extern miteinander zu HCPs vernetzt haben, allerdings unter Verwendung von *Lewis*-Säuren anstelle von TFMSA als Mediator. Die Variation der DMM-Konzentration von 1.15 über 2 zu 3 Äquivalenten resultierte in HCPs wachsender Porosität, deren Oberfläche von jeweils 897 über 1270 auf $1391 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ansteigt. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt außerdem zum einen, dass die Erhöhung von 1 Äq DMM auf 1.15 Äq bereits ausreicht, um ein HCP mit hoher Porosität zu synthetisieren und zum anderen, dass die mittels FeCl_3 synthetisierten HCPs größere SSA-Werte als die HCPs der Säure-initiierten Synthese aufweisen. Auch FeCl_3 -initiierte B-HCPs mit Bz-zu-DMM-Verhältnissen von 1:2 und 1:3 anderer Autoren^[12, 15, 115] übersteigen die hier synthetisierten in ihrer Porosität, während das B-HCP (1:3) von *K. Schute*^[17], bei dessen Synthese wie hier TFMSA als Mediator eingesetzt wurde, lediglich eine SSA von $479 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist und damit nicht nur hinter den *Lewis*-Säure HCPs sondern auch hinter dem hier synthetisierten B133-HCP zurückbleibt. Das könnte in der

von *Schute et al.* eingesetzten Monomer-Konzentration von 4 mol L^{-1} begründet liegen – gängige Konzentration in der Literatur oder auch in dieser Arbeit liegen bei etwa 1 mol L^{-1} . Je höher die Monomerkonzentration, desto geringer die Quellung der während der HCP-Synthese neu gebildeten Polymerfragmente, was zu einer gesteigerten sterischen Hinderung bei der Bindungsbildung zu bereits vernetzten Monomer-Einheiten führt. Zusammengenommen führt dies zu einem sinkenden Vernetzungsgrad und damit einhergehend auch einer sinkenden Porosität.^[265]

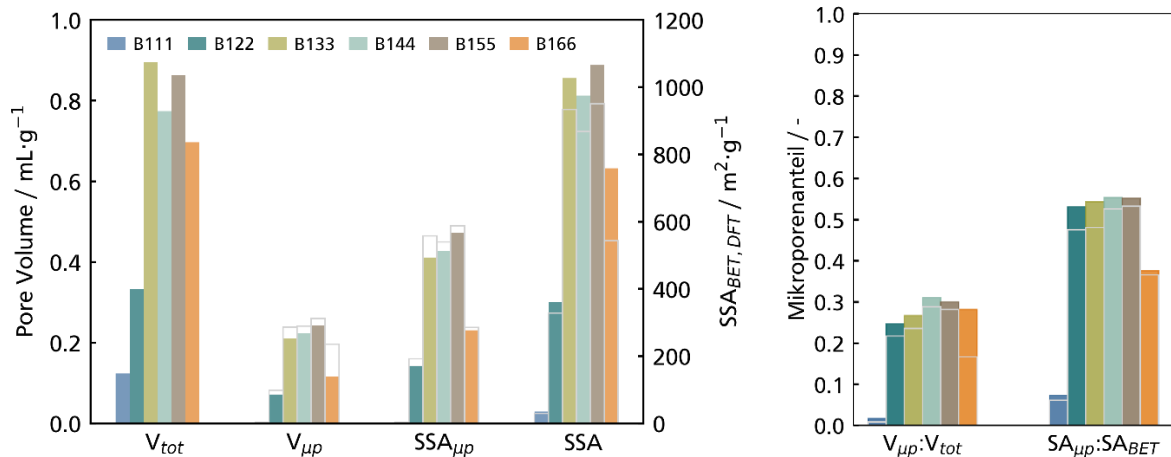


Abbildung 52: Aus den Adsorptionskurven der B-HCP Isothermen berechneten textuellen Eigenschaften. Die bunten Balken zeigen die Daten an, die auf Basis von *QSDFT*-Modellierungen berechnet wurden. Die ungefüllten hellgrauen Balken wurden mittels *Gurvich*-Regel bei $p_{rel} \approx 0.98$ (V_{tot}), t-plot ($SSA_{\mu p}$, $V_{\mu p}$) bzw. BET-Methode (SSA) bestimmt.

Wird ein Monomer-zu-Linker-Verhältnis von 1:3 überschritten, zeichnet sich kein eindeutiger Trend hinsichtlich der Porosität bei steigenden DMM-Äquivalenten ab. Während die Porosität von B144 und B166 mit SSAs von 974 und $757 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ im Vergleich zu B133 sinkt, besitzt B155 mit $1065 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die höchste SSA in dieser methodischen Reihe. Auch *Cooper et al.*^[231] haben bei konstanter Monomer-Konzentration von 1 mol L^{-1} den Einfluss steigender DMM-Äquivalente über das kritische Verhältnis hinaus am Beispiel DMM-vernetzter Toluol-HCPs untersucht. Nach anfänglich signifikanten Steigerungen der SSA von weniger als $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf mehr als $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei geringer DMM-Konzentration (1.5-2 Äq) flachen die gemessenen Werte der SSA ab und bilden ein Plateau mit Fluktuationen von $\pm 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ um einem Mittelwert von etwa $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei weiterer Annäherung an das kritische Monomer-zu-Linker-Verhältnis von 1:2.5.

Diese Beobachtungen lassen sich auf die Zusammensetzung der Reaktionslösung zurückführen. Während im Toluol-HCP *Cooper et al.*^[231] bei einem Monomer-zu-DMM-Verhältnis von 1:2.5 äquivalente Mengen an vernetzenden Methoxy-Funktionalitäten und substituierbaren Aryl-H-Atomen in der Reaktionslösung vorliegen, ist dies bei den B-HCPs erst bei einem „kritischen“ Bz-zu-DMM-Verhältnis von 1:3 der Fall. Unterhalb des kritischen Verhältnisses

können mit jedem zusätzlichen Äquivalent DMM zwei weitere Quervernetzungen zwischen Monomer-Molekülen ausgebildet werden. Bei idealer Vernetzung hätte das jeweils eine Verdopplung des Vernetzungsgrades zur Folge, bis beim Erreichen des kritischen Verhältnisses jedes verknüpfbare Monomer-C-Atom mit einem weiteren Monomer verbunden ist. Dies spiegelt sich in dem anfänglich sprunghaften Anstieg der Oberflächenparameter wider. Überschreitet die Zusammensetzung der Reaktionslösung das kritische Verhältnis sollte sich die Porosität im Falle der theoretischen Struktur bei weiterer Zugabe von DMM nicht mehr ändern. Dies ist hier jedoch nicht der Fall. Wie oben beschrieben, erhöht sich mit jedem zusätzlich eingesetztem DMM-Molekül nicht nur die mögliche Zahl an Quervernetzungen, sondern auch die Wahrscheinlichkeit einer unvollständigen DMM-Vernetzung, was im Vergleich zur ideal vollständig vernetzten HCP-Struktur zum Verlust von Porosität bei gleichzeitigem Anstieg der Konzentration der mittels ATR-IR und NMR-Spektroskopie nachgewiesenen polaren Fehlstellen führt.

Die Polarität der 1xx-B-HCP-Oberfläche wird mittels Wasserdampf-Physisorption bei 15 °C untersucht (Abbildung 53). Diese unterscheidet sich in ihrer Adsorbat/Adsorbens-Interaktion signifikant von der N₂-Adsorption. Während N₂ ein schwaches Quadrupolmoment besitzt, sodass das Adsorptionspotential näherungsweise von der Porengröße abhängt, haben Wassermoleküle ein starkes Dipolmoment. Dadurch sind Wassermoleküle hochgradig sensitiv gegenüber polarer funktioneller Gruppen in hydrophoben Adsorbentien, weshalb Wasserdampf-Physisorptionsmessungen großflächig zur Evaluierung hydrophiler Eigenschaften poröser Materialien eingesetzt werden.^[162, 268]

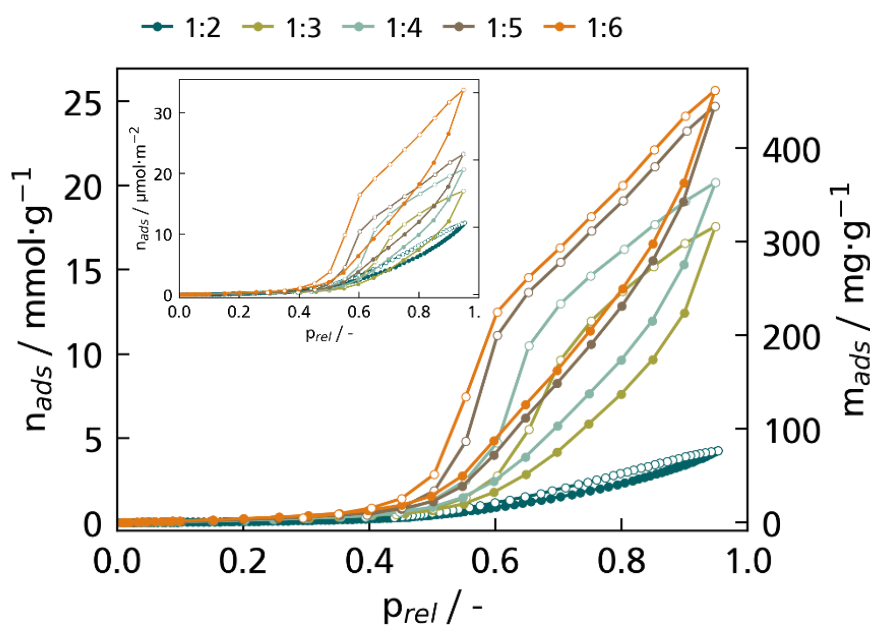


Abbildung 53: Wasserdampf-Physisorption auf den B1xx-HCPs bei 15 °C.

Tabelle 13: Parameter des linearen Fits durch die Wasserdampf-Isothermen der 1xx-B-HCPs mit K_H als Steigung.

	B122	B133	B144	B155	B166
$K_H / \text{mmol g}^{-1} \text{kPa}^{-1}$	0.1	0.3	0.3	0.4000	0.6
Abszisse / mmol g^{-1}	-0.002	-0.0026	-0.0027	-0.0053	-0.0061
$R^2 / -$	0.9409	0.977	0.9669	0.9846	0.9962

Alle hier durchgeführten Wasserdampfmessungen lassen sich in ihrer Adsorption einer IUPAC Typ III Isotherme zuordnen, während die Desorption aufgrund der ausgeprägten Hysterese einer Typ V Isotherme entspricht, was geringe Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat indiziert. Folglich scheint sich die Oberfläche der HCPs, wie durch IR- und NMR-Messungen vermutet, größtenteils aus organischen Bausteinen zusammensetzen, was in einem hydrophoben Grundgerüst resultiert. Die Wassermoleküle können durch schwache Dispersionskräfte zwischen den partiell positiv geladenen H-Atomen der Wassermoleküle mit den negativen Potentialflächen des aromatischen Grundgerüsts in Wechselwirkung treten. Durch die geringen Wechselwirkungen zeigen alle untersuchten HCPs bis zu einem Relativdruck von ~ 0.5 nur eine sehr geringe Aufnahme von Wasser. In diesem Bereich laufen Adsorptionsprozesse größtenteils an hydrophilen Fehlstellen im HCP-Netzwerk ab. Anstelle einer kompletten Bedeckung der HCP-Oberfläche mit Wassermolekülen, bilden sich zunächst Adsorbat-Nanocluster um die MOM- und Methanol-Fehlstellen herum aus, die linear mit dem Druck wachsen. Dieser Mechanismus resultiert in einem linearen Anstieg der Wasserdampf-Isotherme bei kleinen Relativdrücken, der über die Modellgleichung der linearen *Henry*-Adsorptionsisotherme beschrieben werden kann. Die *Henry*-Konstante K_H dient als Indikator für die Adsorbens-Adsorbat-Affinität bzw. die Fehlstellenkonzentration und entspricht der Geradensteigung der Henry-Isotherme, die im Druckbereich von $\sim 0.01 - 0.1$ bei niedriger Beladung an die gemessenen Isothermen angefügt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen freien und adsorbierten Wassermolekülen die dispersen Wechselwirkungen zwischen Wasser und HCP signifikant übersteigen, wachsen die Cluster zur Maximierung ausgebildeter Wasserstoffbrücken von der Porenwand weg, sodass sie bei ausreichender Größe mit anderen Wasser-Clustern verschmelzen. Dieses Szenario kann in Poren, deren Durchmesser eine kritische Größe überschreiten, mit dem Übergang des Adsorptionsmechanismus vom Clusterwachstum zur Porenfüllung einhergehen. D_c lässt sich laut *Coasne et al.*^[269] entsprechend Gleichung 4.2 in Abhängigkeit der kritischen Fluidtemperatur T_c , der Messtemperatur T und dem kinetischen Durchmesser der Adsorptivmoleküle berechnen und beträgt für Wasser ($T_c = 374.12 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 0.28 \text{ nm}$) bei einer Messtemperatur T von $15 \text{ }^\circ\text{C}$ etwa 2 nm . Die mittels N_2 -Physisorption berechnete PSD (Abbildung 49) zeigt, dass etwa $60 - 80 \%$ des gesamten Porenvolumens größer

als 2 nm sind, sodass dort von Kapillarkondensation ausgegangen werden kann, worauf sich auch die beobachtete Hysterese zurückführen lässt.

$$D_c = \frac{4\sigma T_c}{T_c - T} \quad (4.2)$$

Der mechanistische Übergang von der Cluster-Adsorption zur Kapillarkondensation spiegelt sich in der Isotherme in dem plötzlichen Uptake bei $p_{rel} \sim 0.5$ wider. Das Ausbleiben der für Typ II-Isothermen charakteristischen Sättigungsbeladung bei Annäherung an den Dampfdruck von Wasser ($p_{rel} \sim 0.95$) kann wie auch bei den N_2 -Isothermen auf die Kondensation zwischen Polymerpartikeln oder alternativ auf unvollständige Porenfüllung zurückgeführt werden. Letzteres korreliert mit dem aus dem letzten Punkt der Wasserdampf-Isothermen berechneten Porenvolumen, das im Vergleich zu der mittels N_2 -Physisorption (bei $p_{rel} \sim 0.95$) berechneten Sorptionskapazität um 28-73 % verringert ist (Tabelle 14). Dies hängt mit dem Cluster-Wachstum zusammen, das wie oben beschrieben vor allem in Poren < 2 nm zu unbedeckten Porenwänden führt, was folglich das scheinbar zugängliche Porenvolumen reduziert.

Tabelle 14: Vergleich der Sorptionskapazität von N_2 mit der von Wasser bei $p_{rel} \approx 0.95$.

$V_{tot} / \text{mL g}^{-1}$	p_{rel}	B111	B122	B133	B144	B155	B166
N_2	0.95	0.074	0.284	0.811	0.726	0.789	0.641
H_2O	0.95	kD	0.006	0.317	0.364	0.446	0.463
$V_{tot}(H_2O) / V_{tot}(N_2)$			0.27	0.39	0.50	0.57	0.72
Abweichung / %			-73	-61	-50	-43	-28

Mit steigender DMM-Konzentration während der Synthese sind folgende Trends zu beobachten:

1. Die Henry-Konstante steigt.
2. Der Übergang der Cluster-Adsorption zur Porenfüllung verschiebt sich zu niedrigerem Relativdruck.
3. Die Gesamtkapazität steigt mit DMM-Äquivalenten.
4. Die Differenz des scheinbaren Porenvolumens zwischen N_2 - und Wassersorption sinkt.

Diese Beobachtungen könnten sich geschlossen auf eine zunehmende Affinität der Wassermoleküle zur HCP-Oberfläche zurückführen lassen, deren hydrophiler Charakter bei steigendem DMM-Einsatz stetig zunimmt. Allerdings hängen vor allem die ersten drei Kennzahlen neben den Wechselwirkungen innerhalb des Adsorptions-Systems ebenfalls von

dem Porensystem ab in dem die Adsorption stattfindet. Die Gesamtkapazität an adsorbierbarem Wasser wird maßgeblich von dem gesamt zugänglichen Porenvolumen beeinflusst. Um dem entgegenzuwirken, kann anstelle der massenspezifischen Adsorptionskapazität die oberflächennormierte Kapazität miteinander verglichen werden, wie sie im Plot-Inset in Abbildung 53 zu sehen ist. Bei K_H und dem Relativdruck, bei dem der plötzliche *Uptake* beobachtbar ist, führt ein steigender Mikroporenanteil bei identischer Konzentration polarer Fehlstellen zu einem steigenden *Lennard-Jones-Potential* und damit zu größeren *Henry-Konstanten* K_H , ergo zu niedrigeren *Uptake*-Drücken. Dies würde somit zur Überschätzung hydrophiler Funktionalitäten führen. Hier zeigt jedoch B166 trotz seiner vergleichsweise geringen SSA und seinem kleinen Mikroporenanteil die größte *Henry-Konstante*, den *Uptake* beim geringstem Relativdruck und die höchste Gesamtkapazität, sodass von der Validität der gewählten Parameter ausgegangen werden kann. Demnach können die beobachteten Trends auf einen wachsenden hydrophilen Charakter der HCP-Oberflächen zurückgeführt werden.

Hier bestätigen sich nun die Schlussfolgerungen die auf Grundlage der IR- und EA-Messungen gezogen wurden, nämlich dass sich eine wachsende Konzentration hydrophiler MOM- und Methanol-Funktionalitäten im HCP-Netzwerk mit steigenden DMM-Konzentrationen in der Ausgangslösung korrelieren lässt.

Textuelle Eigenschaften der Naphthalin- und Anthracen-basierten HCPs

Die Porosität der synthetisierten Naphthalin-basierten N-HCPs (Abbildung 54) zeigen für geringe DMM-Mengen den gleichen Trend wie die Benzol-basierten-HCPs. Während der Einsatz von 1 Äq DMM wie beim B-HCP kaum zur Ausbildung einer porösen Struktur führt - N111 besitzt eine BET-SSA von nur $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ - steigt die BET-SSA neben V_{tot} , $V_{\mu\text{p}}$ und $SSA_{\mu\text{p}}$ bei der Annäherung an das kritische Verhältnis mit jedem zusätzlichen DMM-Äq signifikant an. N122 weist bereits signifikante Porosität auf mit einer SSA von $204 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einer Mikroporenoberfläche von $127 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, die beim kritischen Verhältnis für N144 auf $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ wächst. Wang *et al.*^[14] konnten beim Einsatz von 3 Äq DMM und FeCl_3 als Mediator eine Oberfläche von $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erzielen. TFMSA initiierte N-HCPs sind bisher nicht literaturbekannt. Anders als in der methodischen Reihe der B-HCPs nimmt die Porosität der N-HCPs auch mit Erreichen des kritischen-Verhältnisses weiterhin zu. Die maximale Oberfläche tritt bei N177 bzw. N188 mit $\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf.

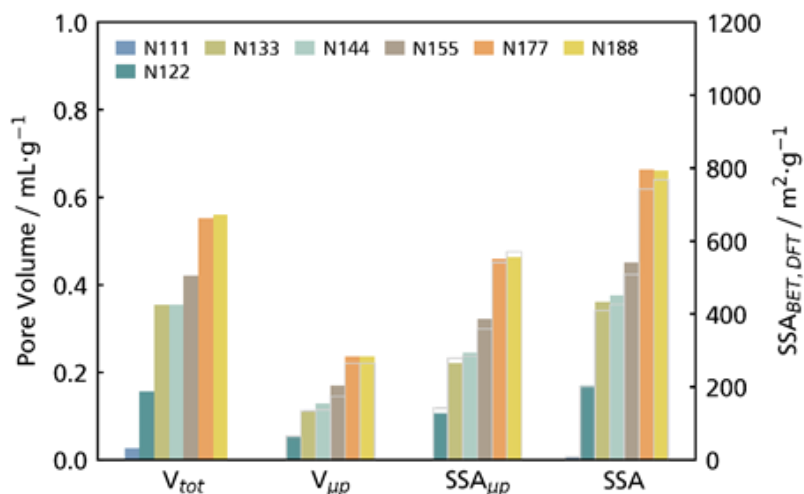


Abbildung 54: Porositätsparameter der Naphthalin-basierten HCPs. Die bunten Balken zeigen die Daten an, die auf Basis von *QSDFT*-Modellierungen berechnet wurden. Die ungefüllten hellgrauen Balken wurden mittels *Gurvich*-Regel bei $p_{rel} \approx 0.98$ (V_{tot} , t-plot ($SSA_{\mu p}$, $V_{\mu p}$) bzw. BET-Methode (SSA) bestimmt.

Die methodische Reihe der erstmals mit TFMSA initiierten, Anthracen-basierten HCPs wird wie die N-HCPs bei äquimolarem DMM-Einsatz und sinkender Monomer-Konzentration bei zunehmenden DMM-Äquivalenten hergestellt, sodass sich auch die A-HCPs durch eine steigenden SSA bei wachsender Zahl an DMM-Äquivalenten auszeichnen (Abbildung 55).

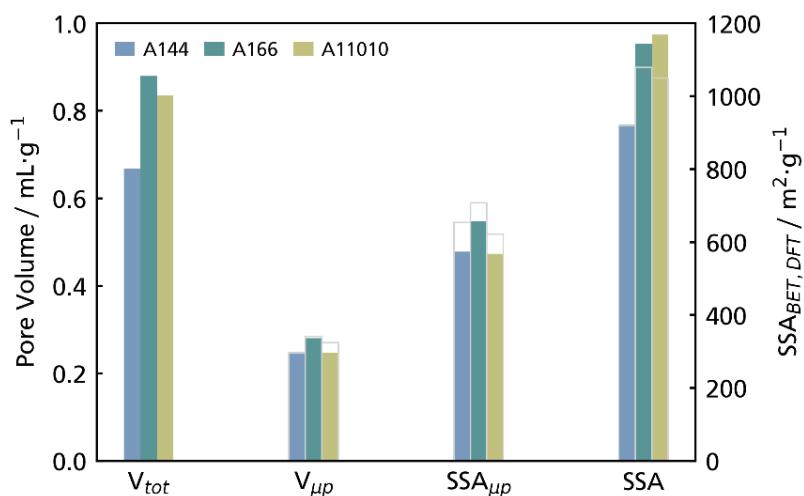


Abbildung 55: Porositätsparameter von der Anthracen-basierten A-HCPs. Die bunten Balken zeigen die Daten an, die auf Basis von *QSDFT*-Modellierungen berechnet wurden. Die ungefüllten hellgrauen Balken wurden mittels *Gurvich*-Regel bei $p_{rel} \approx 0.98$ (V_{tot} , t-plot ($SSA_{\mu p}$, $V_{\mu p}$) bzw. BET-Methode (SSA) bestimmt.

Die SSA steigt dabei von $923 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für A144 auf $1168 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ beim Einsatz von 10 DMM-Äquivalenten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Anthracen in DCE, sind die verwendeten Monomer-Konzentrationen zwischen 0.1425 und 0.0570 sehr gering, was einen hohen Quellungsgrad während der Reaktion gewährleistet. Vergleichbar hohe Literaturwerte konnten für das A-HCP nicht gefunden werden. *Ramirez-Vidal et al.*^[15] konnten beim Einsatz

von 2 Äq DMM ein FeCl₃-initiiertes A-HCP mit einer SSA von 841 m² g⁻¹ synthetisieren, welches unterhalb der SSA von A144 liegt und sich so logisch in die Reihe der hier hergestellten A-HCPs einfügt.

Bei der Synthese der B-HCPs entstehen bei konstanter Bz- und steigender DMM-Konzentration immer mehr Poren, die in einer gleichbleibenden Lösemittelmenge quellen. Die Synthese der N- und A-HCPs hingegen erfolgt trotz einer steigenden Zahl eingesetzter Linker-Äquivalente bei konstanter DMM- statt Monomer-Konzentration, sodass dem Porennetzwerk entsprechend der steigenden Vernetzung zeitgleich eine größere Lösemittelmenge zum Quellen zur Verfügung steht. Darauf lässt sich vermutlich die Beobachtung der stetig wachsenden Porosität der N- und A-HCPs mit steigender Zahl an DMM-Äquivalenten zurückführen, während B166 eine mehr als 200 m² g⁻¹ geringere Oberfläche als B133 aufweist. Die über die einzelnen B-HCP Synthesen hinweg stetig ansteigenden DMM-Konzentrationen resultiert vermutlich in einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit der Erstverknüpfung von DMM, was ein schnelles Absinken der Konzentration substituierbarer Aryl-H-Atome zur Folge hätte. Folglich können weniger Monomer-Verknüpfungen ausgebildet werden, was in einem verringerten Vernetzungsgrad resultiert und größere Anteile O-haltiger funktioneller Gruppen im HCP bedingt. Die Beobachtung sinkender Porosität mit steigender DMM-Konzentration könnte zudem auf den Grad der Quellung der HCPs während der Synthese zurückgeführt werden. Das mit steigenden DMM-Äquivalenten immer dichter und rigider werdende Porennetzwerk reagiert hauptsächlich mit in den Poren „eingeschlossenen“ Reagenzien. Bei ungenügenden Mengen an quellendem Lösemittel verarmt die Reaktionslösung an vernetzenden Reaktionspartnern, während die Konzentration der bei der Vernetzung gebildeten MeOH-Moleküle in direkter Nähe zu den Porenwänden steigt. Das fördert die Ausbildung von Fehlstellen, was wiederum in einer Verringerung des Vernetzungsgrads und damit einhergehend der beobachteten Verringerung der Porosität beim Überschreiten des kritischen Verhältnisses in der Reihe der B-HCPs resultiert.

Diese Einschätzung wird durch den oben beschriebenen signifikanten Porositätsunterschied des B-HCPs von *Schute et al.*^[17] von dem entsprechenden B-HCP dieser Arbeit bestätigt, deren Monomerkonzentrationen sich um 3 mol L⁻¹ voneinander unterscheiden. Eine weitere Auffälligkeit ist der geringe Unterschied der Porosität der N-HCPs N133 und N144. Auch dies lässt sich vermutlich auf den beschriebenen Effekt der Monomer-Konzentrationsabhängigkeit zurückführen. Die Naphthalin-Konzentration von N144 beträgt 0.57 mol L⁻¹, die Naphthalin-Konzentration bei der Herstellung von N133 liegt mit 0.40 mol L⁻¹ deutlich darunter.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung eingesetzter Linker-Äquivalente während der HCP-Synthese nicht zwangsläufig zu höheren Vernetzungsgraden und damit höherer Porosität führt. Zur Maximierung der HCP-Porosität gilt es den „Sweet-Spot“ zwischen genügend Linkern, was letztlich für die Ausbildung poröser Eigenschaften verantwortlich ist, und „nicht zu vielen“ Linkern zu finden. Letzteres erhöht die Wahrscheinlichkeit der Fehlstellenbildung in Form von Methoxy-, Methyl- und Hydroxymethyl-Funktionalitäten, die mittels IR- und NMR-Spektroskopie bei steigenden DMM-Äquivalenten zunehmend nachgewiesen werden können. Durch Verdünnung der Reaktionslösung kann dieser „Sweet-Spot“ zu höheren Äquivalenten der eingesetzten Linker und damit vermutlich zu höheren erreichbaren Oberflächen verschoben werden.

4.1.2 Einfluss der „Monomer-Größe“ auf die HCP-Porosität

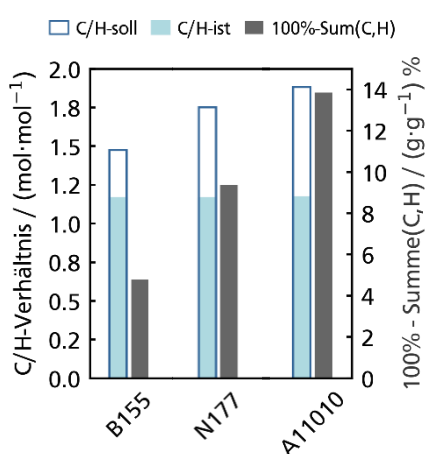


Abbildung 56: Monomer-abhängiger Vergleich der EA.

Bei idealer Vernetzung sollte der Vernetzungsgrad und damit die Porosität durch die zunehmende Zahl substituierbaren H-Atomen mit wachsender Monomer-Größe ansteigen. Wang *et al.*^[14] haben bei ihrer Untersuchung des Einflusses der Monomer-Größe auf die textuellen HCP-Eigenschaften jedoch gegenteiliges festgestellt, was wie hier mit einem Anstieg der Fehlstellenkonzentration im HCP korreliert wurde. Für diesen Trend wurden wachsende sterische Schwierigkeiten bei der Ausbildung der CH₂-Brücke verantwortlich gemacht, die mit zunehmender Monomer-

Komplexität an Relevanz gewinnen. Auch in dieser Arbeit steigt die Zahl der Fehlstellen entsprechend der EA-Ergebnisse (Abbildung 56) mit zunehmend sterischem Anspruch der Monomere. Abbildung 57a stellt die Isothermen der hier hergestellten B-, N- und A-HCPs mit maximalen Vernetzungsgrad und maximaler SSA gegenüber. Hier wird deutlich, dass der Trend sinkender Porosität für B- und N-HCPs hier ebenso reproduzierbar ist, was aus der erhöhten Sorptionskapazität des B-HCPs im Vergleich zum N-HCP über den gesamten p_{rel} -Bereich hinweg hervorgeht. Die aus den Isothermen berechneten BET-SSAs (N177: 800 m² g⁻¹, A100: 1168 m² g⁻¹) stimmen nahezu mit denen der Wang-HCPs^[14] überein.

Die SSA von A100 befindet sich allerdings auf dem Niveau von B177, was dem Trend geringerer Porosität mit steigender sterischer Komplexität entgegensteht. Diese Beobachtung lässt sich vermutlich wie oben beschrieben auf die geringen Monomer-Konzentration der A-HCP Synthese

zurückführen, die den steigenden sterischen Monomer-Ansprüchen durch HCP-Quellung kompensiert. Auffällig ist im Vergleich der verschiedenen Monomer-HCPs jedoch, dass der Mikroporenanteil trotz sinkender Konzentrationen während der Synthese tatsächlich mit größer werdendem Monomer abfällt.

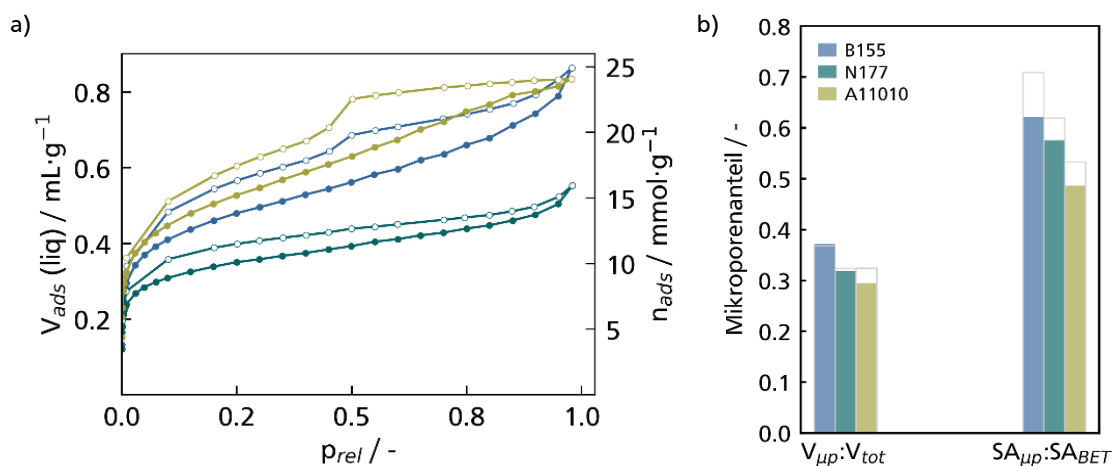


Abbildung 57: Einfluss eingesetzter Monomere auf HCP-Porosität am Beispiel, der HCPs maximaler SSA: B155-, N177- und A100-HCP. a) N_2 -Isothermen. b) aus Porositäts-Parametern (aus a) berechneter Mikroporenanteil. Die bunten Balken zeigen die Daten an, die auf Basis von QSDFT-Modellierungen berechnet wurden. Die ungefüllten hellgrauen Balken wurden mittels Gurvich-Regel bei $p_{rel} \approx 0.98$ (V_{tot} , t-plot ($SSA_{\mu p}$, $V_{\mu p}$) bzw. BET-Methode (SSA) bestimmt.

Diese Beobachtung muss allerdings nicht direkt in Verbindung mit der steigenden Fehlstellenkonzentration stehen. Vielmehr hängt dies vermutlich mit der Geometrie der Monomere zusammen. Während im Benzol alle Aryl-H-Atome den gleichen Abstand zueinander haben, ist das im Naphthalin und im Anthracen nicht der Fall, da sich zwischen den einzelnen aromatischen-Ringen keine H-Atome befinden. Das führt, wie in Abbildung 58 gezeigt, mit jedem weiteren seitenverknüpften aromatischen Ring im Monomer zu potentiell größeren Abständen zwischen CH_2 -Vernetzungen und folglich zu kleineren Anteilen von Mikroporen.

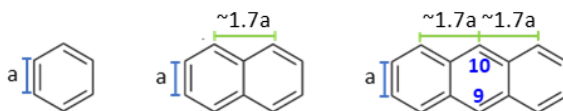
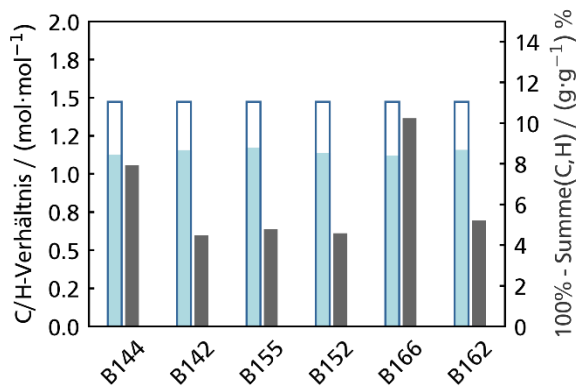


Abbildung 58: Vergleich der Abstände zwischen substituierbaren Aryl-H-Atomen.

Zusätzlich können sterische Faktoren diesen Trend verstärken. Bei einer hohen Zahl an Fehlstellen, die wie oben gezeigt, durchaus mit sterisch komplexen Monomeren korreliert, erhöht sich beispielsweise bei dem A-HCP auch die Wahrscheinlichkeit einer Fehlstelle an Position 9 oder 10, was letztlich den Abstand zwischen einzelnen CH_2 -Vernetzungen weiter erhöht und so den Mikroporenanteil weiter verringert.

4.1.3 1x2-HCPs - Variation des Linker-zu-Säure-Verhältnisses

Die Wirtschaftlichkeit von HCPs in der Anwendung hängt entscheidend von ihren Synthesebedingungen ab, wie beispielsweise dem E-Faktor oder der Umweltverträglichkeit eingesetzter Chemikalien. Bei dem hier eingesetzten TFMSA handelt es sich um einen homogenen Mediator, der über aufwendiges Waschen mit großen Wassermengen vom fertigen HCP abgetrennt wird. Im Folgenden wird deshalb der Einfluss der eingesetzten TFMSA-Äquivalente auf die porösen Eigenschaften der Benzol-basierten HCPs untersucht. Dafür werden die bereits diskutierten 1xx-B-HCPs, bei deren Synthese äquivalenten DMM (x)- und



— Benzol — B-HCP_1,5,5 — B-HCP_1,6,6
 — B-HCP_1,4,4 — B-HCP_1,5,2 — B-HCP_1,6,2
 - - - B-HCP_1,4,2

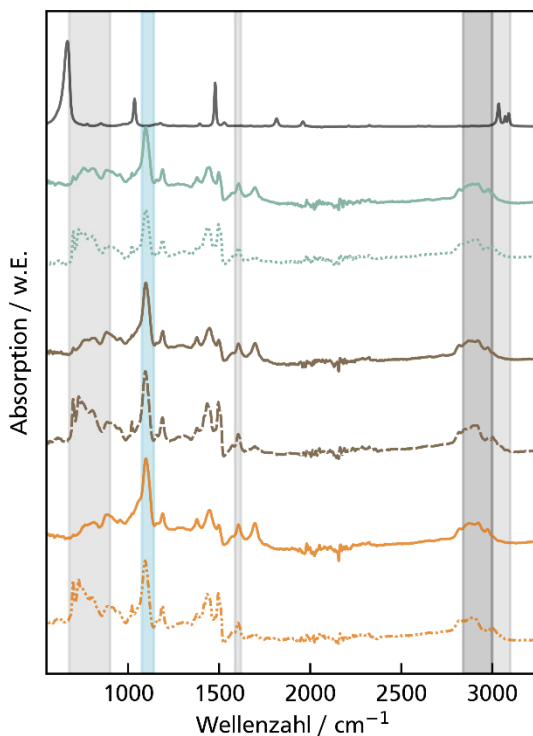


Abbildung 59: EA (oben) und IR-Spektren (unten) der 1x2-B-HCPs im Vergleich mit den entsprechenden 1xx-HCPs.

Säuremengen (y) eingesetzt wurden, mit B-HCPs verglichen, die lediglich mit 2 TFMSA-Äquivalenten im Vergleich zum Monomer hergestellt wurden (1x2-B-HCPs). Dabei zeigt sich, dass eine Verringerung der Säureäquivalente im Vergleich zum DMM zu einer signifikanten Verringerung an Fehlstellen in den HCPs führt. In den EA-Ergebnissen äußert sich das in einer geringeren Abweichung der detektierten Gesamtmasse von C und H von 100 %. Diese zeigt jedoch unabhängig von der eingesetzten Linker-Menge ein gleichbleibendes C/H-Verhältnis, was unter Einbezug der geringen Fehlstellen-Konzentration im Vergleich zu den 1xx-HCPs nicht nur auf eine abnehmende Vernetzung, sondern allgemein auf eine sinkende Benzol-Substitution hindeutet, obwohl das kritische DMM-zu-Monomer-Verhältnissen in allen 1x2-Syntheseansätzen überschritten wird. Bei steigender Bz-Substitution durch Vernetzung mit einer weiteren Bz-Einheit müsste das C/H-Verhältnis steigen, da mit jeder gebildeten verbrückenden CH₂-Gruppe zwei aromatische H-Atome durch zwei aliphatische ersetzt werden, während die Anzahl der C-

Atome um ein aliphatisches C-Atom erweitert wird. Diese Beobachtungen finden sich in den IR-Spektren der 1x2-HCPs wieder (Abbildung 60). Ausgeprägte $C_{Ar}-H_{Ar}$ -Streck- ($>3000\text{ cm}^{-1}$) und *out-of-plane* (oop)-Deformationsschwingungen ($600 - 900\text{ cm}^{-1}$) belegen die unvollständige Substitution. Die verringerte Konzentration O-haltiger Substituenten spiegelt sich in der erhöhten Intensität der Bande bei 1500 cm^{-1} in den 1x2-HCPs wider, die vor allem durch e^- -schiebende Substitutionseffekte erzeugt wird.

Der geringe Anteil an Säure- im Vergleich zu Linker-Molekülen sorgt scheinbar, vor allem zu Reaktionsbeginn, dafür, dass lediglich die Hälfte (oder sogar weniger) aller DMM-Moleküle protoniert vorliegen, was zu einer verringerten Zahl an simultanen Erstvernetzungen der DMM-Moleküle führt und folglich in einer höheren Konzentration vernetzbarer Monomer-C-Atome resultiert. Im Vergleich zum äquivalenten Säure- und Linker-Einsatz sinkt damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Erstsitution eines Linker-Moleküls, was wiederum die Chance der CH_2 -brückenbildenden Zweitsubstitution eines Linker-Moleküls im Vergleich zu einer weiteren Erstsitution erhöht. Die Fehlstellen-Konzentration nimmt folglich ab. Die verringerte Anzahl aktivierter DMM-Moleküle bei lediglich zwei eingesetzten Säureäquivalenten verlangsamt allerdings den Gesamtprozess der Netzwerkformierung, was vermutlich den verringerten Substitutions- und Vernetzungsgrad zur Folge hat. Letzteres spiegelt sich in der Porosität der 1x2-HCPs wider (Abbildung 60). Im Vergleich zu den jeweiligen Referenzmaterialien, den 1xx-HCPs, ist die Sorptionskapazität der 1x2-HCPs über den gesamten Druckbereich hinweg deutlich reduziert, was sowohl auf einen verringerten *Uptake* im Mikroporenbereich als auch auf eine kleinere lineare Steigung im Mesoporenbereich ($p_{rel} = 0.2-0.8$) zurückzuführen ist. Folglich bleiben sowohl die BET-Oberflächen als auch die Gesamt- und Mikroporenvolumina hinter den Werten der jeweiligen 1xx-HCPs zurück.

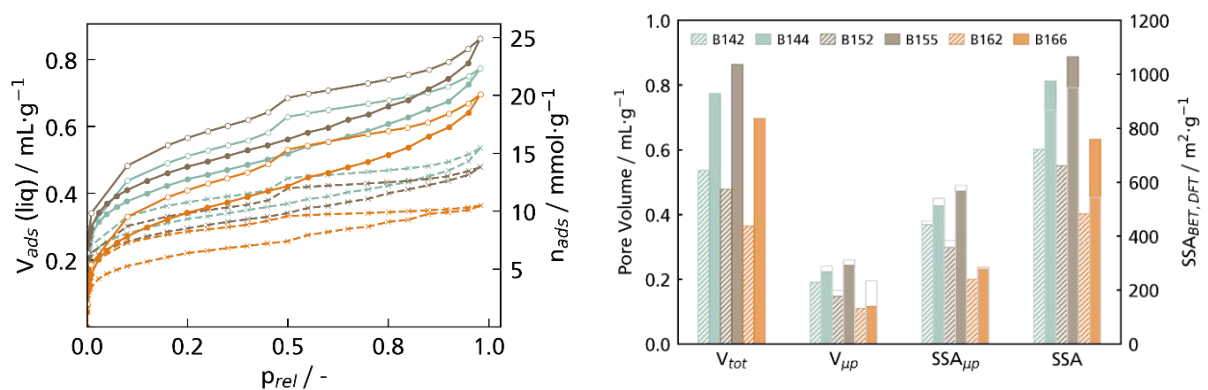


Abbildung 60: N_2 -Sorptionsisothermen (links) und daraus berechnete Porositätsparameter (rechts) der B1x2-HCPs mit den entsprechenden B1xx-HCPs. Die farbigen Balken zeigen die Daten an, die auf Basis von *QSDFT*-Modellierungen berechnet wurden. Die ungefüllten hellgrauen Balken wurden mittels *Gurvich*-Regel bei $p_{rel} \approx 0.98$ (V_{tot}), t-plot ($SSA_{\mu p}$, $V_{\mu p}$) bzw. BET-Methode (SSA) bestimmt.

Experimente zur Zeitabhängigkeit der porösen-Eigenschaften wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt. In dieser methodischen Reihe gilt es zudem zu beachten, dass in jeder Synthese das kritische Monomer-zu-DMM-Verhältnis überschritten wurde. Werden weniger vernetzende Funktionalitäten als substituierbare Monomer-H-Atome eingesetzt, besitzen die gemachten Annahmen bezüglich der Kinetik keine Gültigkeit. *Ramirez-Vidal et al.*^[15] und *Rübenach*^[270] haben die porösen Eigenschaften ihrer HCPs unterhalb des kritischen Monomer-zu-DMM-Verhältnisses in Abhängigkeit der eingesetzten Mediator-Äquivalente untersucht. Weder *Ramirez-Vidal*^[15], die FeCl₃ zur Vernetzung von Carbazol genutzt hat, noch *Rübenach*^[270] der, die Co-Polymerisation von Benzol und Fluorbenzol mit TFMSA initiiert hat, konnte eine diesbezügliche Abhängigkeit der textuellen Eigenschaften feststellen.

4.2 Al-Td-MOFs

2018 veröffentlichten *Fischer et al.*^[18] ein neues Al-basiertes MOF (Al-Td-MOF-1), das aus tetraedrischen AlO₄⁻-SBUs besteht, die über Benzoleinheiten miteinander verknüpft sind und deren negative Ladung durch Lithium-Kationen neutralisiert wird. Daraus resultiert ein kristallines Netzwerk, das sich aus eindimensionalen Ketten alternierender kantenverknüpfter AlO₄⁻- und LiO₄-Tetraedern zusammensetzt, die stabilisiert durch die eingesetzten Benzol-Linker, unidirektionale Porenkanäle mit quadratischen Porenöffnungen von 5x5 Å ausbilden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verwendeten Linker-Moleküle variiert, da diese maßgeblich für die Oberflächeneigenschaften und Porengröße der Gerüstverbindung verantwortlich sind. Während Al-Td-MOF-1 durch Kondensation von LAH mit Hydrochinon (HC) entsteht, konnten hier unter Verwendung von 2,6-Dihydroxynaphthalin (DHN) und 4,4'-Biphenol (BP) als Linker-Molekül zwei neue MOFs synthetisiert werden, Al-Td-MOF-BP und Al-Td-MOF-DHN. Die Materialeigenschaften der neu synthetisierten MOFs werden im Vergleich zu den Eigenschaften des ursprünglichen Al-Td-MOF-1, das hier ebenfalls als Referenzprodukt (Al-Td-MOF-HC) synthetisiert wurde, repräsentativ am Beispiel der in der *Glovebox* hergestellten PS-MOFs analysiert. Zudem wird der Einfluss der Solvothermalsynthese und die Reproduzierbarkeit der Al-Td-MOF-Synthese untersucht.

4.2.1 Synthese von Al-Td-MOF-HC

Bevor der Einfluss einer Linker-Variation auf die Eigenschaften des Al-Td-MOFs untersucht wird, wird das literaturbekannte Al-Td-MOF-1 reproduziert. Zur Überprüfung der erfolgreichen Darstellung des entsprechenden Referenzmaterials Al-Td-MOF-HC sind die Ergebnisse der zugehörigen ATR-IR, PXRD- und Physisorptionsmessungen in Abbildung 61 vergleichend neben

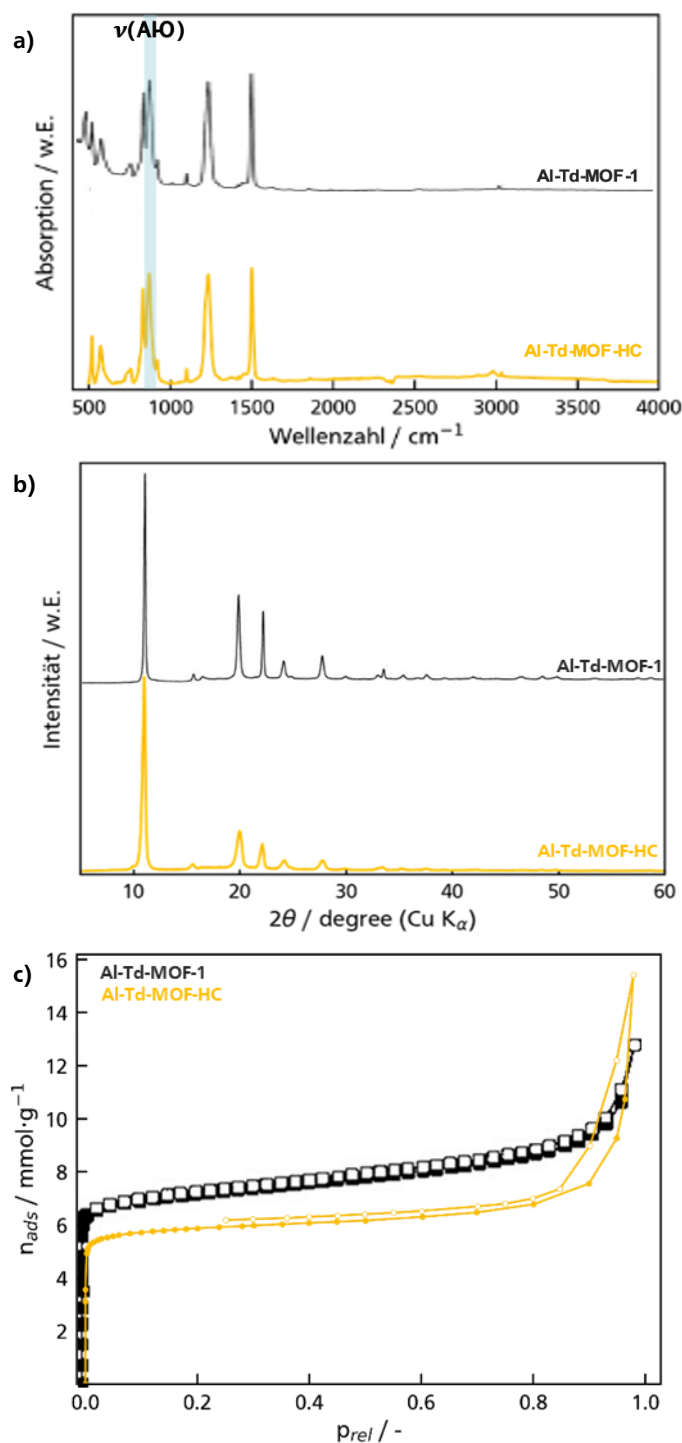


Abbildung 61: a) IR-Spektrum, b) PXRD und c) N_2 -Physisorptionsmessung des hier synthetisierten Hydrochinon-basierten MOFs im Vergleich mit dem ursprünglich von *Fischer et al.* synthetisierten Al-Td-MOF-1.

den jeweiligen Daten des Al-Td-MOF-1 dargestellt. Die IR-Spektren (Abbildung 61a) des hier synthetisierten Al-Td-MOF-HC und des original MOFs von *Fischer et al.*^[18] zeigen sowohl in der Lage als auch in der jeweils zugehörigen Intensität der detektierten Schwingungsbanden eine sehr hohe Übereinstimmung. Auch die Reflexlagen in den PXRD-Beugungsmustern (Abbildung 61b) sind bis zu einem 2θ -Winkel von $\sim 40^\circ$ identisch. Beugungsreflexe höherer Ordnung sind in Al-Td-MOF-HC kaum auflösbar. Die Kristallinität von Al-Td-MOF-HC scheint die des original MOFs nicht zu erreichen.

Unterschiede zeichnen auch in den textuellen Eigenschaften ab. Die scheinbare BET-SSA von Al-Td-MOF-HC liegt mit $511 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ etwa $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ unterhalb der des Original MOFs. Die N_2 -Isothermen (Abbildung 61c) beider Materialien entsprechen bis zu einem Relativdruck von ~ 0.8 einer klassischen Typ I Isotherme. Die Kapazität der Mikroporen des Original MOFs, die durch den initialen Anstieg bis $p_{\text{rel}} \sim 0.2$ gekennzeichnet wird, übersteigt die

des Referenzmaterials Al-Td-MOF-HC um $\sim 1.5 \text{ mmol g}^{-1}$, worin auch die Ursache für die verringerte SSA_{BET} begründet liegen kann. Beide MOFs zeichnen sich durch eine unimodale Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich aus, die für das hier hergestellte HC-MOF in Abbildung 69 gezeigt ist, wobei der Porendurchmesser von 5 \AA im Original MOF^[18] im Al-Td-

MOF-HC zu einem höheren Wert von 6.5 Å verschoben ist. Wie bei der von *Fischer et al.* vorgeschlagenen MOF-Struktur zu erwarten, entspricht dieser Durchmesser in etwa der Länge des HC-Linkers. Unterschiede in der PSD sind womöglich auf die ausgewählten Methoden während der Messung und Simulation zurückzuführen. Die DFT-Rechnung zur Simulation der PSD von *Fischer et al.* basiert einerseits auf Daten einer Ar-Isotherme des Al-Td-MOF-1 anstelle einer N₂-Isotherme und andererseits auf der Verwendung der *non-local density functional theory* (NLDFFT) anstelle der hier genutzten QSDFT-Methode, die anders als das NLDFFT-Modell Heterogenitäten der Oberflächen in die Modellrechnung mit einbezieht. Im hohen p_{rel} -Bereich ($p_{\text{rel}} \sim 0.85$) weisen die N₂-Isothermen beider Materialien einen zweiten infiniten Anstieg auf, der für klassische Typ II Isothermen charakteristisch ist und auf interpartikuläre Adsorption oder bei Anwesenheit von Makroporen auf infinite Multilagenbildung zurückgeführt werden kann. Die Adsorptionskapazität von Al-Td-MOF-HC steigt auf mehr als das Doppelte zwischen $p_{\text{rel}} = 0.85$ und 0.98 von etwa 7.5 auf 15.5 mmol g⁻¹ an, während die Kapazität von Al-Td-MOF-1 lediglich von 9.5 auf 13 mmol g⁻¹ zunimmt. Dieser enorme Anstieg der Sorptionskapazität geht in Al-Td-MOF-HC anders als in Al-Td-MOF-1 zusätzlich mit dem Auftreten einer Hysterese einher, die näherungsweise bei einem Relativdruck von 0.8 schließt. Die Hysterese, kann dem IUPAC Typ H3 zugewiesen werden, deren Anwesenheit auf unvollständige Füllung in potenziellen Makroporen am Ende des Adsorptionsprozesses hinweist.^[159] Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass einerseits die Verdopplung der Adsorptionskapazität im Al-Td-MOF-HC vermutlich auf der Überlagerung der Multilagenbildung zwischen den Partikeln und in vorhandenen Makroporen basiert und zum anderen, dass Al-Td-MOF-1 im Vergleich zum Al-Td-MOF-HC einen verringerten Makroporenanteil besitzt. MOFs zeichnen sich in der Regel durch eine enge PSD aus, die stark an deren Kristallstruktur gekoppelt ist. Das Auftreten von Makroporen korreliert folglich mit der Ausbildung von Fehlstellen innerhalb der Kristallstruktur, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das MOF von *Fischer et al.*^[18] näher an der idealen Kristallstruktur liegt als das hier hergestellte MOF. Die verringerte Fernordnung der Al-Td-MOF-HC-Struktur spiegelt sich auch in den fehlenden Reflexen höherer Ordnung ($2\theta > 40^\circ$) im zugehörigen Diffraktogramm wider.

Trotz der textuellen Unterschiede und der leicht verringerten kristallinen Ordnung kann aufgrund der hohen Übereinstimmung der PXRD-Diffraktogramme bis zu einem 2θ -Winkel von 40° , der PSD und der IR-Spektren von einer erfolgreichen Reproduktion des literaturbekannten Al-Td-MOF-1 gesprochen werden, sodass mit der geplanten Linker-Variation fortgefahren wird.

4.2.2 Linker-Variation im Al-Td-MOF

Um erste Einblicke über den Erfolg des Linker-Austauschs zu gewinnen, werden für die frisch synthetisierten Proben ATR-IR-Messungen durchgeführt. Abbildung 62 stellt die Spektren der neuen MOFs Al-Td-MOF-BP und -DHN vergleichend über den IR-Spektren der jeweiligen Linker-Moleküle dar. Die Linker und die daraus resultierenden MOFs zeigen eine Reihe von gemeinsamen Absorptionsbanden, die den aromatischen Linker-Schwingungen entsprechen, welche bei der Netzwerkbildung unverändert bleiben. Die Absorptionsbanden zwischen $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ können den aromatischen Gitterschwingungen $\delta(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$ zugeordnet werden. Die zugehörigen *in-plane* (ip) und *out-of-plane* (oop) Schwingungsbanden der $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{Ar}}$ -Deformationsschwingungen, sind in den gemessenen IR-Spektren bei $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})_{\text{ip}} = 1100\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ sowie bei $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})_{\text{oop}} = 650\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ (oop) beobachtbar. Die entsprechenden schwachen Peaks der aromatischen $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{Ar}}$ -Valenzschwingung $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ liegen im Wellenzahlenbereich zwischen 3000 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} . Die noch schwächeren, aber immer noch sichtbaren Absorptionsbanden zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} können alkyllischen CH_3 -Streckschwingungen $\nu(\text{C}-\text{H})$ zugeordnet werden. Diese sind zwar nicht in den synthetisierten MOFs zu erwarten, aber in Isopropanol, welches zwischen den Messungen als Reinigungsmittel verwendet wird. Die Absorptionsbanden im Bereich von $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ werden durch C-O-Streckungsschwingungen $\nu(\text{C}-\text{O})$ verursacht, die sowohl in den Linker-Molekülen als auch in der Struktur der Al-Td-MOFs vorhanden sind.

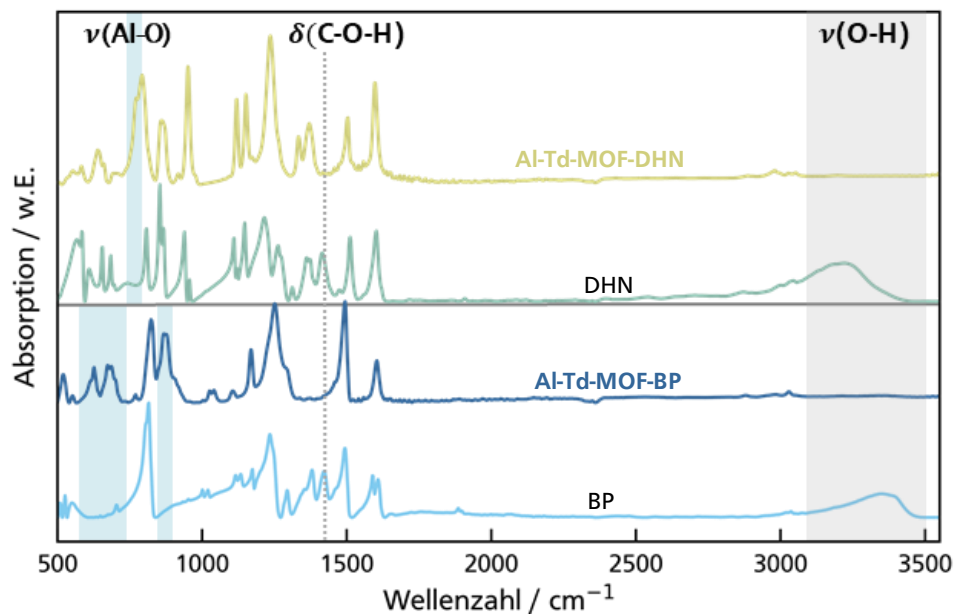


Abbildung 62: Vergleich der IR-Spektren der neu synthetisierten MOFs Al-Td-MOF-BP und -DHN mit den Spektren ihrer jeweiligen Linker-Moleküle.

Die Spektren beider Monomere zeichnen sich durch Absorptionsbanden zwischen 3100 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} sowie bei 1420 cm^{-1} aus, die phenolischen OH-Gruppen und damit eindeutig potentiell unvollständig umgesetzten Linker-Molekülen zugeordnet werden können. Erstere entspricht der Streckschwingung der Hydroxygruppe $\nu(\text{C-O})$, letztere der C-O-H-Beugungsschwingung $\delta(\text{C-O-H})$. In den jeweiligen Gerüstverbindungen Al-Td-MOF-BP und -DHN sind die phenolischen IR-Banden nicht nachweisbar. Gleichzeitig erscheinen in den Spektren von Al-Td-MOF-BP neue Signale; ein Dublett im Bereich von $570\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ und ein Peak bei 870 cm^{-1} . Während die neuen Signale bei $570\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ speziell in Al-O-haltigen Materialien und Molekülen beobachtet und in der Vergangenheit Al-O-Streckschwingungen $\nu(\text{Al-O})$ zugeordnet wurden,^[271-272] war die Absorptionsbande bei 870 cm^{-1} bis zu dem Zeitpunkt, zu dem es in Al-Td-MOF-1 beobachtet und von *Fischer et al.*^[18] als Al-O-Streckschwingungen einer neu gebildeten Al-O-Bindung interpretiert wurde, nicht als solche literaturbekannt. In Al-Td-MOF-DHN sind keine neue Absorptionsbanden bei diesen Wellenzahlen detektierbar. Stattdessen bildet sich eine neue Bande bei $\sim 770\text{ cm}^{-1}$, die sich stark mit den $\delta(\text{C-H}_{\text{Ar}})_{\text{oop}}$ -Schwingungen überlagert und die hier den Streckschwingungen neu gebildeter Al-O-Bindungen zugeordnet wird.^[272]

Aufgrund der fehlenden OH-Schwingungsbande sowie der neu entstandenen Banden zwischen 570 cm^{-1} und 870 cm^{-1} kann von einer vollständigen Kondensation zwischen LAH und den eingesetzten Linker-Molekülen sowie einer erfolgreichen Gerüstausbildung für beide neuen Al-Td-MOFs ausgegangen werden. Diese Vermutung wird zusätzlich von den EA-Ergebnissen gestützt. Im Vergleich zu den HCPs wurden die EA-Messungen außerhalb im Auftragslabor *MikroLab Kolbe* durchgeführt, die die Proben neben H, C und N auch auf Li und Al untersuchen können. Die aus den EA-Messungen abgeleitete Massenbilanz aller untersuchten Elemente weicht von 100 % ab. Mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzspektroskopie kann ein signifikanter Beitrag anderer Elemente zur Gesamtzusammensetzung ausgeschlossen werden, sodass die Lücke in der Massenbilanz auf die Al-koordinierenden Sauerstoffatome zurückgeführt wird. Die EA-Ergebnisse der beiden neuen MOFs sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Dort werden die gemessenen Gewichtsanteile $m\%$ zusätzlich in Stoffmengenanteilen $n\%$ angegeben. Nach der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Syntheseroute sollte bei einer idealen Vernetzung jedes LAH-Molekül mit vier Linker-OH-Gruppen unter Abspaltung von Wasserstoff reagieren. Laut *Fischer et al.*^[18] resultiert daraus ein Netzwerk bestehend aus AlO_4^- -Tetraedern, die über die eingesetzten organischen Linker-Moleküle miteinander verknüpft sind und deren negative Ladung durch ein Li-Kation kompensiert wird. Beruhend auf diesen Annahmen ergeben sich bei idealer Vernetzung und vollständigem Umsatz aller eingesetzten Linker-OH-Gruppen

theoretische Stoffmengenanteile $n\%_{\text{theo}}$ der einzelnen Elemente, die in Tabelle 15 zusammengefasst sind.

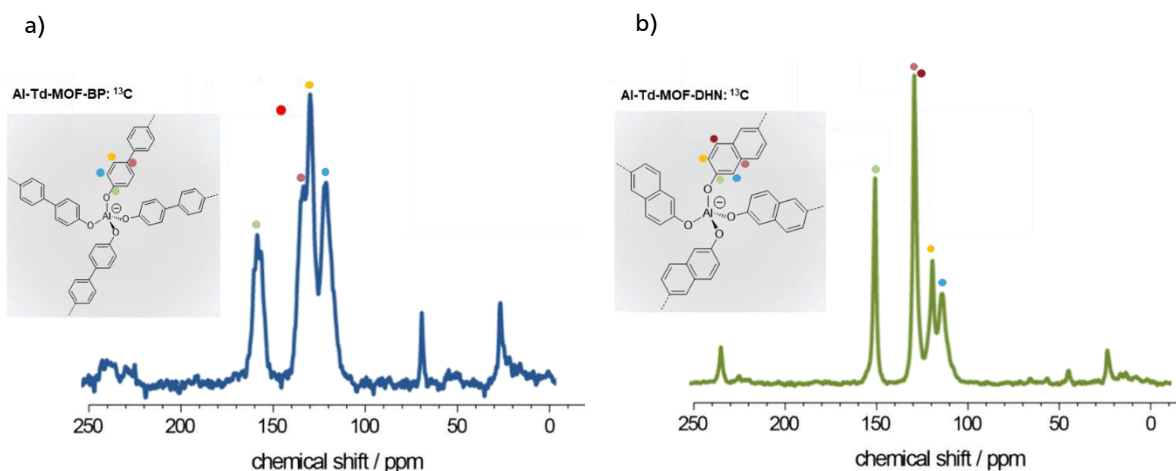
Tabelle 15: Elementaranalyse der neuen MOFs Al-MOF-Td-DHN und Al-MOF-Td-BP (Charge PS04 und PS 06).

	Al-MOF-Td-DHN			Al-MOF-Td-BP		
	m%	n%	$n\%_{\text{theo}}$	m%	n%	$n\%_{\text{theo}}$
C	64.8	47.2	52.6	68.4	46.8	52.2
H	4.2	36.1	31.6	4.9	39.7	34.8
Al	7.1	2.3	2.6	6.2	1.9	2.2
Li	1.8	2.3	2.6	1.6	1.9	2.2
O	22.1	12.1	10.5	18.9	9.7	8.7

Das atomare C-zu-Al-Verhältnis kann als Maß für die Vollständigkeit der Vernetzung zwischen den eingesetzten Linker-Molekülen und dem LAH betrachtet werden und entspricht hier sowohl für Al-MOF-Td-DHN mit einem Wert von etwa 9 und für Al-Td-MOF-BP mit ~ 11 den theoretischen Erwartungen. Somit stimmen die Beobachtungen der EA mit den Schlussfolgerungen aus den IR-Spektren überein, in denen keine Banden nachgewiesen werden können, die sich den vernetzenden OH-Gruppen zuweisen lassen. Wie erwartet liegen Lithium und Aluminium in äquimolaren Anteilen in den Gerüstverbindungen vor. Allerdings übersteigt sowohl das O/Al- und O/C-Verhältnis als auch das H/Al- und H/C-Verhältnis die berechneten theoretischen Werte der idealen Modellstruktur, was auf mögliche Abweichungen von der idealen Gerüststruktur hindeutet. Der O- und der H-Anteil kann durch hydrolytische Spaltung der Al-O-Bindung oder durch Koordination von H_2O -Molekülen am Al-Zentrum ansteigen, wenn die MOFs über einen längeren Zeitraum hinweg mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kommen. ^[65-66] Dieser Kontakt kann während der Lieferung zum Analyselabor nicht vollständig ausgeschlossen werden. Zusätzlich liegen zwischen der EA-Analyse und der Synthese der MOFs bzw. der Aufnahme der ATR-IR-Spektren ~ 3 Monate. In dieser Zeit wurden die Proben zwar im Exsikkator gelagert, wiederholte Charakterisierungen der Proben führten währenddessen allerdings immer wieder zur Exposition mit Luftfeuchtigkeit. Trotz der Abweichungen der vorhergesagten Zusammensetzungen kann aufgrund der äquimolaren Al- und Li-Anteile sowie dem gemessenen C/Al-Verhältnis, das näherungsweise dem vorhergesagten der jeweiligen Modellstrukturen entspricht, davon ausgegangen werden, dass die Netzwerkstruktur der neuen MOFs der von *Fischer et al.* ^[18] vorgeschlagenen Struktur entspricht.

Die Koordinationsumgebung von Aluminium mit Sauerstoff wird zusätzlich mit Hilfe von MAS ^{27}Al -NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 63c, d). Zur zusätzlichen Integritätsprüfung der Struktur der neuen Al-Td-MOFs werden zudem ^{13}C -MAS-NMR-Spektren aufgenommen (a, b). Aufgrund limitierter Geräteverfügbarkeiten konnten die NMR-Messungen nicht an den

MOFs der PS-Chargen durchgeführt werden. Stattdessen wurden MOFs der LS-Charge untersucht, die lediglich an der Schlenklinie und ohne die kontrollierte Zugabe von LAH mit einer Spritzenpumpe synthetisiert wurden. In den ^{13}C -Spekren beider MOFs tauchen erwartungsgemäß ausschließlich Signale im Bereich chemischer Verschiebungen aromatischer C-Atome auf. Vier der insgesamt 12 C-Atome des spiegelsymmetrischen Biphenyls lassen sich anhand ihrer direkten chemischen Umgebung unterscheiden. Im punktsymmetrischen DHN sind 5 von 10 C-Atomen chemisch verschieden. Erwartungsgemäß werden in den ^{13}C -MAS-Spektren des BP-MOFs 4 Signale und im DHN-MOF 5 NMR-Signale detektiert. Mit Hilfe von ^{27}Al -MAS-NMR-Messungen, kann erneut gezeigt werden, dass Aluminium erfolgreich in die Gerüstverbindungen eingebaut wird. Allerdings bestätigt sich auch die EA-basierte Vermutung einer Oxidation der Al-Zentren. Im ^{27}Al -MAS-NMR der idealen Modellstruktur, in der ausschließlich tetraedrisch koordinierte Al-Atome vorliegen, ist mit einem Signal bei einer chemischen Verschiebung δ zwischen 55 und 80 ppm zu rechnen. Die ^{27}Al -MAS-Spektren der neuen MOFs zeigen jedoch mindestens vier sich überlagernde Peaks im Bereich chemischer Verschiebungen von 0-80 ppm. Mittels MQMAS können diese Signale voneinander getrennt werden. Dabei zeigt sich, dass nur ein sehr geringer Anteil der Al-Atome tetraedrisch koordiniert ist, was dem kaum sichtbaren Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa 65 ppm in Al-Td-MOF-BP und 80 ppm im Al-Td-MOF-DHN zugeordnet werden kann. Die übrigen Signale bei 50 und 30 ppm werden von fünffach sowie bei ~ 0 ppm von sechsfach koordinierten Al-Zentren verursacht. Beim Vergleich der ^{27}Al -MAS-Spektren fällt zudem auf, dass die Signalbreite in Al-Td-MOF-DHN die von Al-Td-MOF-BP deutlich übersteigt. Während in letzterem diskrete Peaks erkennbar sind, ist das im Spektrum von Al-Td-MOF-DHN nur bedingt der Fall, was auf eine stark fluktuierende chemische Umgebung der Al-Zentren hindeutet und damit signifikante Abweichungen von der zu Al-Td-MOF-1 isomorphen Kristallstruktur indiziert bzw. das Vorhandensein einer geordneten Struktur in Frage stellt.



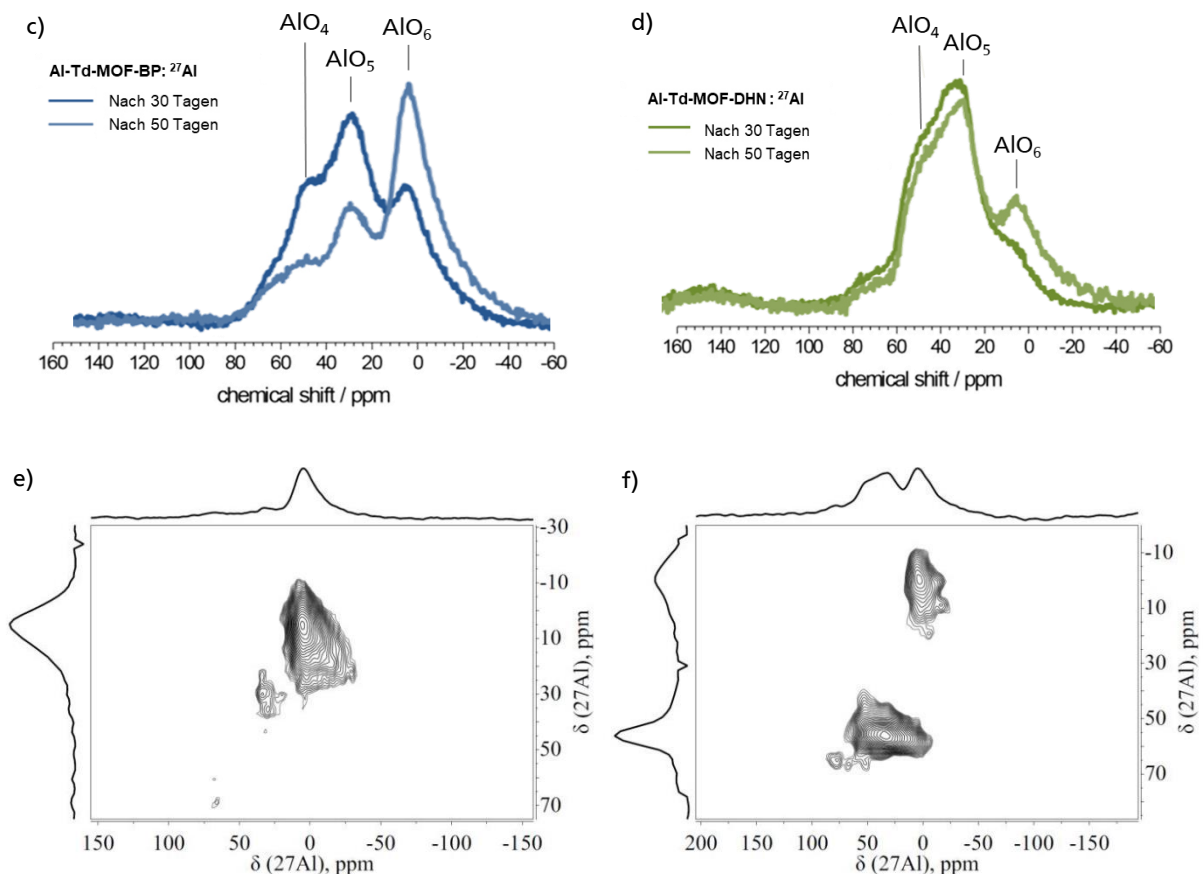


Abbildung 63: ^{13}C -MAS (a & b), ^{27}Al -MAS nach 30 und 50 Tagen (c & d) und MQMAS (e & f) NMR-Spektren von Al-Td-MOF-BP (links) und -DHN (rechts).

Die Aussagekraft der gezeigten NMR-Spektren bezüglich der Al-Koordinationsumgebung der frisch synthetisierten MOFs ist jedoch fragwürdig, da die Proben erst ca. 30 Tage nach ihrer Herstellung und Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen vermessen wurden. Eine zweite Messung weitere 20 Tage später resultiert in einer starken Rechtsverschiebung des Spektrums und damit zu signifikant wachsenden Anteilen sechsfach koordinierter Al-Zentren, sodass davon auszugehen ist, dass die frisch synthetisierten Proben einen deutlich höheren Anteil tetraedrischer Al-Zentren aufweisen. Auch wenn die Aussagekraft der NMR-Messungen bezüglich der ursprünglichen Al-Koordination durch die zeitliche Verzögerung zwischen Probenherstellung und Messung begrenzt ist, weisen die NMR-Spektren jedoch eindeutig auf einen an Luftfeuchtigkeit instabilen Charakter der neuen Al-Td-MOFs hin. Gleichzeitig unterstützen die Messungen die Hypothese der hydrolytischen Zersetzung der Al-MOFs, die auf Grundlage erhöhter O- und H-Anteile in der EA aufgestellt wurde.

Nachdem ATR-IR-, EA- und MAS-NMR-Messungen zeigen konnten, dass die Adaption der *Fischer*-Syntheseroute^[18] auf neue Linker-Systeme zur Ausbildung gleicher Bindungen wie im Originalsystem führt, soll mit Hilfe von N_2 -Physisorption und XRD-Messungen zudem die Reproduzierbarkeit der mikroporösen kristallinen Gerüstverbindung evaluiert werden. Die hier

hergestellten Al-MOFs eignen sich nicht zur Einkristall-Strukturanalyse, da von keinem der neuen Al-Td-MOFs Kristallite ausreichender Größe gewonnen werden konnten, wie die mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommenen Probenbilder zeigen (Abbildung 64). Anstelle von großen Kristalliten konnte lediglich ein Pulver hergestellt werden, das sich aus Agglomeraten einzelner Partikel/Kristallite zusammensetzt, die einen Durchmesser von 100 nm (BP-MOF) bzw. 10 nm (DHN-MOF) kaum überschreiten. Daher wurden die Verbindungen mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) in Kombination mit Strukturmodellierungen untersucht.

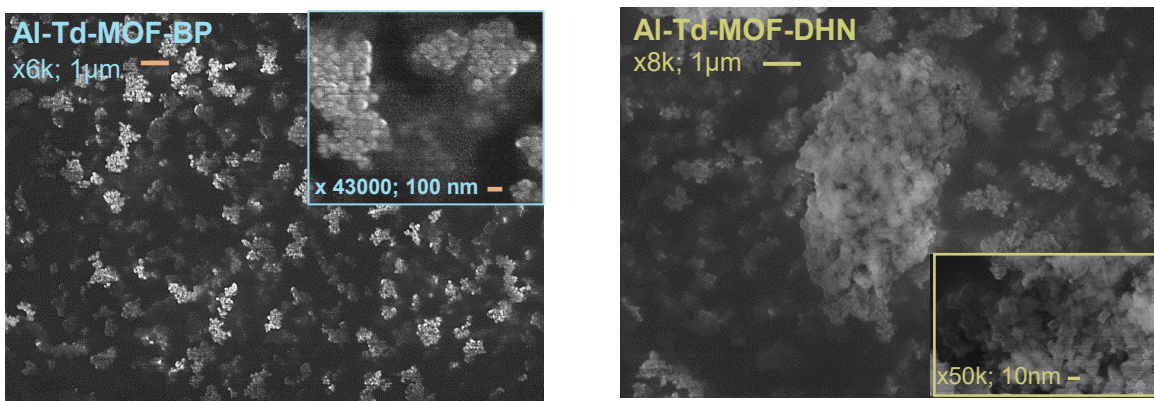


Abbildung 64: REM-Aufnahmen von Al-Td-MOF-BP (links) und -DHN (rechts) der PS-Charge.

Die Diffraktogramme der PXRD-Messungen werden in Abbildung 65 gezeigt. Wie oben bereits diskutiert, gleicht die Kristallstruktur von Al-Td-MOF-HC nahezu der des ursprünglichen MOFs. Die zugehörigen Beugungsmuster in Abbildung 61 zeigen, dass sich beide HC-MOFs mit Reflexen bei 2θ -Winkel unterhalb von 40° durch eine sehr hohe kristalline Ordnung auszeichnen, die sich auch in der geringen Reflexbreite bei kleineren Winkeln widerspiegelt. Auch die Kristallstruktur von Al-Td-MOF-BP führt zu Diffraktogrammen mit definierten und schmalen Reflexen. Die Fernordnung nimmt im Vergleich zum HC-basierten MOF jedoch ab, was sich in fehlenden Reflexen höherer Ordnung äußert. Der Einsatz von DHN als Linkermolekül resultiert in einem weiteren signifikanten Verlust der kristallinen Netzwerkeigenschaften. Im Diffraktogramm von Al-Td-MOF-DHN sind nur noch wenige intensive Reflexe identifizierbar, die im Vergleich zu den Diffraktogrammen der HC- und BP-basierten MOFs zudem deutlich verbreitert vorliegen und mit benachbarten Reflexen überlappen. Das intensive Untergrundrauschen im Diffraktogramm des DHN-basierten MOFs lässt zudem auf die Anwesenheit einer ausgeprägten amorphen Phase im Netzwerk des DHN-MOFs schließen. Auch das Netzwerk des BP-MOFs setzt sich neben einer kristallinen zusätzlich aus einer amorphen Phase zusammen, die im Vergleich zum Al-Td-MOF-DHN

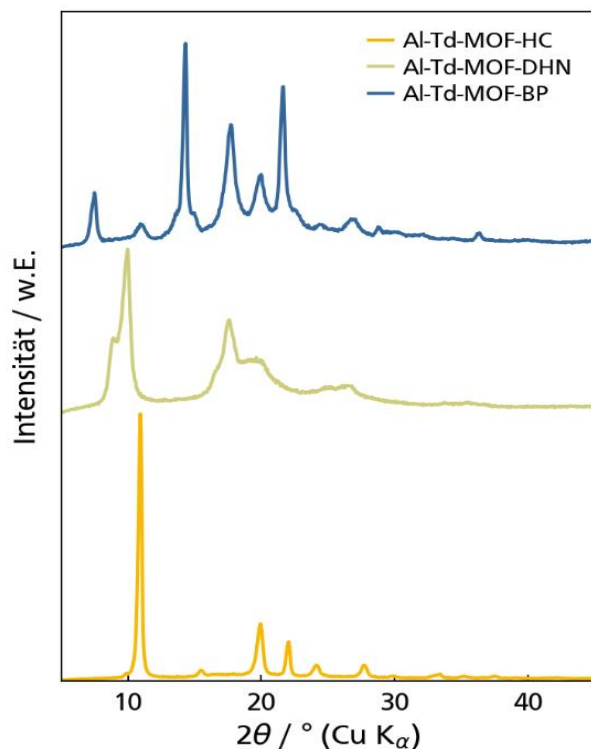


Abbildung 65: PXR-Diffraktogramme von Al-Td-MOF-HC, -BP und -DHN. Die Intensitäten des HC-MOFs wurden um einen Faktor von 0.4 gestaucht.

aufgrund der abgeschwächten Untergrundintensität im Diffraktogramm jedoch weniger stark ausgeprägt zu sein scheint. Die Strukturanalyse der Daten wurde in Kooperation mit *Frank Hofmann* (Universität Hamburg) durchgeführt und erfolgt auf Basis der experimentellen Beugungsmuster der hier synthetisierten Al-Td-MOFs (Abbildung 65). Die Modellierung der zugehörigen Kristallstrukturen basiert auf der Annahme, dass die neuen MOFs eine zu Al-Td-MOF-1 isomorphe Struktur ausbilden. Die aus dieser Annahme resultierenden simulierten Pulverdiffraktogramme werden in Abbildung 66 neben den experimentellen Daten vergleichend dargestellt. Die zugehörigen modellierten Gitterparameter sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Der Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Beugungsmustern zeigt, dass vor allem die Diffraktogramme von Al-Td-MOF-HC sowohl in ihrer Reflexlagen als auch in den Intensitätsverhältnissen verschiedener Reflexe eine besonders hohe Übereinstimmung aufweisen. Folglich konnte die Modellstruktur, die von *Fischer et al.*^[18] zur Modellierung der Strukturanalyse ermittelt wurde, ebenso auf die PXR-Daten der hier hergestellten MOFs verwendet werden, was gleichzeitig zeigt, dass die Struktur erfolgreich reproduziert werden konnte. Das simulierte PXR-Diffraktogramm von Al-Td-MOF-BP weist hingegen einige Abweichungen vom experimentellen Diffraktogramm in Bezug auf die relativen Reflexintensitäten auf, während die Positionen der experimentellen Reflexe in überwiegender Mehrheit gut mit den simulierten übereinstimmen. Vor allem die relative Reflexintensität des 2θ-Reflexes bei ca. 7,5°, der in dem gewählten Strukturmodell die (110)-Netzebene repräsentiert, wird von der Modellierung deutlich überschätzt. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung lässt sich auf Einlagerungen von Lösemittelresten in den Poren zurückführen, wodurch sich der Kontrast zwischen Porenwand und Hohlraum verringert, was wiederum zu einer Intensitätsvariation bestimmter Reflexe führt. Nichtsdestotrotz kann davon ausgegangen werden, dass die kristalline Phase des Al-Td-MOF-BP näherungsweise isomorph zum Hydrochinon-basierten Original-MOF vorliegt.

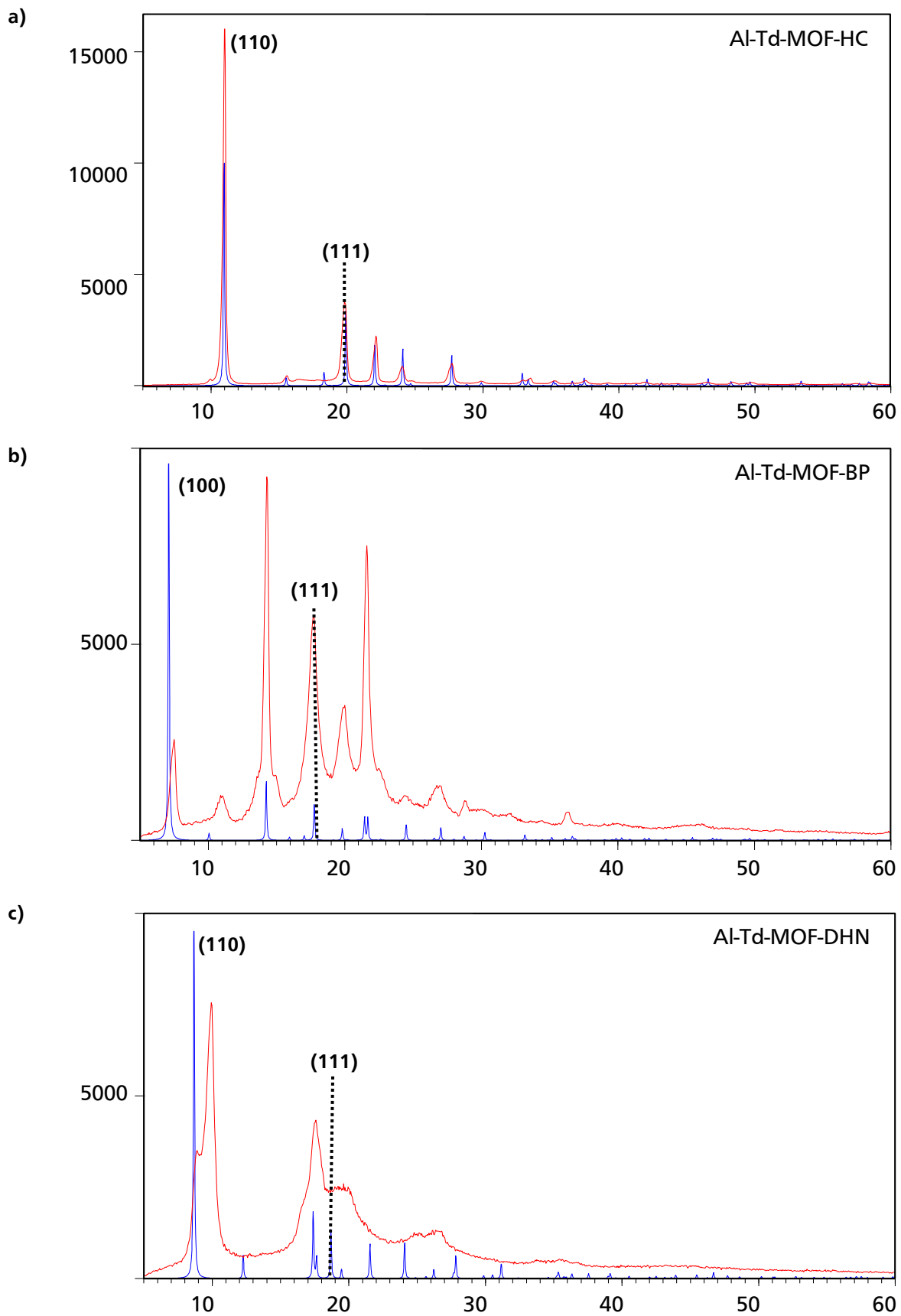


Abbildung 66: Vergleich der experimentellen PXRDs (rot) von a) Al-Td-MOF-HC, b) Al-MOF-Td-BP und c) Al-MOF-Td-DHN mit den auf Grundlage der isomorphen Struktur von Al-Td-MOF-1 modellierten PXRDs (blau).

Anders verhält es sich bei Al-Td-MOF-DHN. Die Reflexe des simulierten Diffraktogramms stimmen nur teilweise mit den experimentellen Reflexen überein, wie z.B. die intensiven 2 θ -Reflexe bei $\sim 17.5^\circ$ oder 8.6° , wobei letzterer die (110)-Netzebenenschar im gewählten Strukturmodell repräsentiert. Der in den experimentellen Daten direkt benachbarte 2 θ -Reflex bei $\sim 9.5^\circ$ wird von dem eingesetzten Modell hingegen nicht reproduziert. Betrachtet man nun die 2 θ -Reflexe $< 17.5^\circ$, so fällt auf, dass das Diffraktogramm durch ein breites Signal der amorphen Phase, gekoppelt mit einigen breiten Reflexen, dominiert wird. In diesem Bereich lassen sich dem Diffraktogramm keine diskreten Reflexe des modellierten Spektrums zuordnen. Diese Beobachtungen legen nahe, dass sich Al-Td-MOF-DHN aus mindestens drei verschiedenen Phasen zusammensetzt. Einer amorphen Phase, der Phase des HC-MOF-Strukturmodells, wenn auch nur mit geringer Kristallinität, sowie einer weiteren kristallinen Phase, welche dem 2 θ -Reflex bei 9.95° zuzuordnen ist.

Tabelle 16: Auf Grundlage der isomorphen Struktur von Al-Td-MOF-1 modellierte Gitterparameter von Al-Td-MOF-BP und -DHN sowie die theoretische berechneten und modellierten Abstände der (110)-Netzebenenschar d_{110} .

	Al-MOF-HC	Al-MOF-DHN	Al-MOF-BP
$a, b / \text{Å}$	11.3931	14.4007	17.5584
$c / \text{Å}$	5.3435	5.3892	5.4454
$d_{110} / \text{Å}$	8.06	10.18	12.42
$d_{110, \text{theo}}$	8.06	10.78	12.38

In allen simulierten Diffraktogrammen ist die (110)-Reflexion die intensivste, die sich mit zunehmender Linkerlänge zu kleineren Winkeln hin verschiebt. Während der Reflex bei Al-Td-MOF-HC bei einem 2 θ -Winkel von $\sim 10.8^\circ$ liegt, taucht er bei dem DHN-basierten MOF um ca. 2.3° verschoben bei $\sim 8.5^\circ$ und bei Al-Td-MOF-BP bei etwa 7° auf. Die Intensität des Reflexes ist der hohen Elektronendichte der zugehörigen Netzebenen geschuldet, die der halben Länge der Flächendiagonale der Gitterparameter a und b entspricht. Auf dieser sind sowohl die organischen Linker, als auch die anorganischen MOF-Bestandteile positioniert, was am Beispiel des HC-MOFs schematisch in Abbildung 67 verdeutlicht wird. Die Längenausdehnung der eingesetzten Linker-Moleküle spiegelt sich demnach direkt im Abstand zwischen den einzelnen Netzebenenscharen d_{110} wider. Die aus den Gitterparametern a und b berechneten Abstände der 110er Netzebenen d_{110} sind für alle Al-Td-MOFs neben den theoretisch erwarteten Netzebenenabständen $d_{110, \text{theo}}$ in Tabelle 16 zusammengefasst. Die theoretische Länge der halben (a, b) -Diagonalen $d_{110, \text{theo}}$ entspricht der Summe der C-O-Al-Bindungslänge von $\sim 5.26 \text{ Å}$ und dem Durchmesser entlang der Bindungsachse des jeweiligen organischen Linkers-Moleküls, der für HC 2.8 Å , für DHN 5.5 Å und für BP 7.1 Å beträgt (Abbildung 68). Beim Einsatz von HC

als Linker-Molekül ergibt sich daraus unter Nichtberücksichtigung etwaiger Bindungswinkel ein theoretischer Netzebenenabstand von 8.06 \AA , was exakt dem simulierten Wert von Al-Td-MOF-HC entspricht.

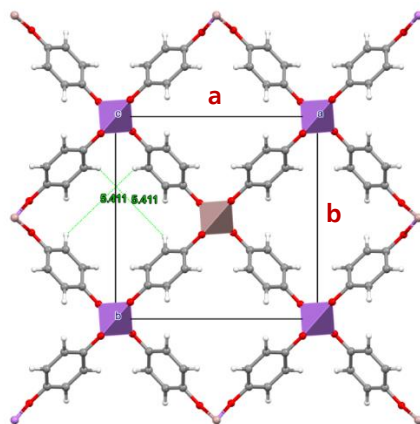


Abbildung 67: Gitterstruktur des Al-Td-MOF-HC entlang der Blickrichtung des Gitterparameter c . Die Längsausdehnung der Linker verläuft diagonal zu den Zellachsen a und b .

Beim Einsatz von DHN wird im Vergleich zum HC-MOF eine Vergrößerung des Netzebenenabstandes um etwa 2.7 \AA erwartet. Wird BP als Linker-Molekül verwendet sollte d_{110} um 4.3 \AA ansteigen. Der simulierte Abstand für Al-Td-MOF-BP übersteigt den erwarteten um 0.04 \AA , was einer Abweichung von gerade einmal 0.03% entspricht und erneut für die Ausbildung einer zu Al-Td-MOF-HC isomorphen Kristallstruktur spricht. Trotz der diskutierten Abweichungen des Diffraktogramms des DHN-basierten Al-MOFs, liegt der simulierte Netzebenenabstand nur leicht oberhalb (0.6 \AA , 6%) des theoretisch errechneten Wertes. Dies deutet darauf hin, dass zumindest eine der zwei Kristallstrukturen eine erfolgreiche Einbettung des DHN Linkers zur Folge hat und die vorhergesagte Einheitszelle produziert wurde.

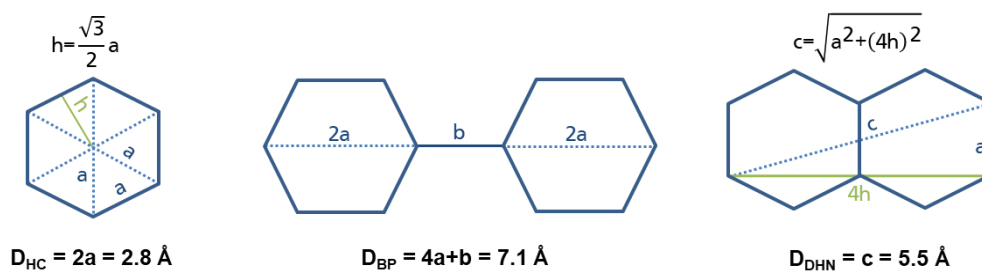


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Moleküldurchmesser der eingesetzten Linker-Bausteine. Die Bindungslänge in Benzol, die gleichzeitig der Kantenlänge a entspricht, beträgt 1.4 \AA . Die Bindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten C-Atomen ist 1.5 \AA lang (b).

Die im DHN-MOF vorliegende kristalline Mischstruktur kann vermutlich auf die mittels NMR und IR nachgewiesenen hohen Anteile an fünf- und sechsfach O-koordinierten Al-Zentren in diesem MOF zurückgeführt werden. Während die Bindungswinkel in tetraedrischen SBUs

$\sim 109.5^\circ$ betragen, liegen diese bei oktaedrisch koordinierten SBUs bei $\sim 90^\circ$, was zu Unterschieden in der räumlichen Ausdehnung und damit zur Verzerrung der Kristallstruktur basierend auf tetraedrischen SBUs führt. Zusätzlich kann die Gitterstruktur durch Symmetrieunterschiede der Linker-Moleküle erzeugt werden. Während DHN lediglich punktsymmetrisch ist, besitzen HC und BP zusätzlich eine Spiegelachse, entlang der die vernetzenden OH-Gruppen positioniert sind, was zu unterschiedlichen Bindungswinkeln zwischen den organischen Linkern und den AlO_4 -Tetraedern führt und folglich zu Unterschieden in der Kristallstruktur.

Der Gitterparameter in c -Richtung repräsentiert den Abstand zwischen den AlO_4 -Tetraedern, die jeweils durch ein Li-Kation getrennt sind, und bleibt daher auch beim Einsatz von Linkern unterschiedlicher Länge konstant.

N_2 -Physisorptionsexperimente zeigen, dass Al-Td-MOF-HC eine nahezu unimodale PSD mit einem einzigen Peak bei 6.5 \AA besitzt. Für die neuen MOFs Al-Td-MOF-BP und -DHN wird aufgrund der zunehmenden Linker-Länge und den damit einhergehenden größer werdenden Gitterparametern a und b , eine Verschiebung der PSD hin zu größeren Porendurchmessern erwartet. Die N_2 -Isothermen von Al-Td-MOF-BP und -DHN sowie die daraus berechneten PSDs sind in Abbildung 69 dargestellt. Die zugehörigen Porositätsparameter (V_{tot} , $V_{\mu\text{p}}$, SSA_{BET} , $SSA_{\mu\text{p}}$) werden in Tabelle 17 aufgelistet.

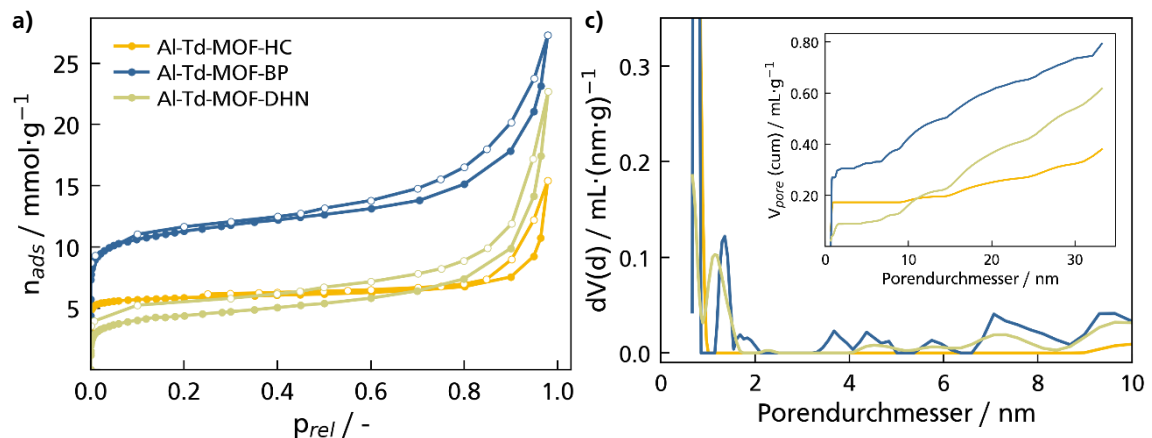


Abbildung 69: a) N_2 -Isothermen von Al-Td-MOF-HC, -BP und -DHN, b) aus N_2 -isothermen berechneten PSDs.

Die Gesamtadsorptionskapazität steigt mit zunehmender Linker-Länge. Die BET-SSA sowie das Volumen und die spezifische Oberfläche im Mikroporenbereich übersteigen bei Al-Td-MOF-BP die entsprechenden Werte von Al-Td-MOF-HC, nehmen aber bei Verwendung von DHN als Linker deutlich ab. Al-Td-MOF-BP besitzt ein Porenvolumen von 0.95 mL g^{-1} und eine BET-SSA von $936 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die entsprechenden Werte des DHN-basierten MOFs liegen lediglich bei 0.78 mL g^{-1} und $365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Aus Tabelle 17 wird ersichtlich, dass die aus der BET- und

t-plot-Methode berechneten Parameter von $V_{\mu p}$, SSA , und $SSA_{\mu p}$ wie auch bei den HCPs in einem ähnlichen Größenbereich liegen, wie die mittels DFT berechneten Werte und zudem den gleichen Trend aufzeigen. Im Folgenden wird wegen der hohen Literaturpräsenz bei der Diskussion von $V_{\mu p}$ und $SSA_{\mu p}$ auf die DFT-modellierten Daten zurückgegriffen, während für die SAA und V_{tot} an den Ergebnissen der BET-Methode und der *Gurvich*-Regel festgehalten wird.

Tabelle 17: Strukturporositätsparameter der synthetisierten MOFs, die sowohl über DFT-Modellierungen, als auch über Anwendung der BET- und t-plot-Methode sowie der *Gurvich*-Regel berechnet wurden.

MOF	SSA / m ² g ⁻¹		SSA _{μp} / m ² g ⁻¹		V _{μp} / mL g ⁻¹		V _{tot} / mL g ⁻¹	V _{μp} /V _{tot}	SSA _{μp} /SSA _{BET}
	BET	DFT	t-plot	DFT	t-plot	DFT			
HC	524	530	478	490	0.19	0.17	0.53	0.32	0.94
BP	936	921	725	775	0.30	0.30	0.95	0.32	0.83
DHN	365	336	195	206	0.08	0.09	0.78	0.12	0.56

Im Vergleich zu Al-Td-MOF-HC, welches sich bis zu einem Relativdruck von ~ 0.8 durch eine Typ I(a) N₂-Adsorptionsisotherme auszeichnet, lässt sich die Adsorption der neuen Al-Td-MOFs in diesem Druckbereich einer Mischisotherme aus Typ I(b) und Typ II zuordnen. Alle Isothermen zeigen einen steilen Anstieg in der Sorptionskapazität beim Überschreiten von $p_{rel} \sim 0.8$, was sowohl auf vorhandene Makroporen hindeuten kann oder durch Adsorption in interpartikulären Hohlräumen erzeugt wird. Der Typ II-Charakter indiziert im Vergleich zum HC-basierten MOF die Anwesenheit einer signifikanten Menge an Mesoporen, was sich in einer Isothermen-Steigung von ca. 90 mL g⁻¹ im Relativdruckbereich von 0.3-0.6 äußert, während die Isotherme von Al-Td-MOF-HC in diesem Druckbereich lediglich eine Steigung von etwa 24 mL g⁻¹ aufweist. Das spiegelt sich auch in der DFT-berechneten PSD wider, in der das Porenvolumen von Al-Td-MOF-DHN und -BP zwischen 10 und 30 nm linear und parallel zueinander ansteigt. Beide neuen MOFs zeichnen sich entsprechend ihres Typ I(b)-Charakters wie das Original-MOF durch einen signifikanten Anstieg bei Relativdrücken < 0.2 aus. Anders als im Mesoporenbereich ergeben DFT-Rechnungen deutliche Unterschiede in den Mikroporenvolumina von je 0.3 und 0.09 mL für Al-Td-MOF-BP bzw. -DHN, was folglich zu ebenso deutlichen Unterschieden in den Mikroporenanteilen führt, die in Tabelle 17 sowohl bezogen auf das Porenvolumen als auch die BET-Oberfläche gezeigt werden. Während die Oberfläche von Al-Td-MOF-BP zu 84 % von Mikroporen gebildet wird, besteht die Oberfläche von Al-Td-MOF-DHN lediglich zu 56 % aus Mikroporen. Verglichen mit dem Original MOF, Al-Td-MOF-HC, das einen SSA-bezogenen Mikroporenanteil von 94 % besitzt, haben jedoch beide neuen MOFs das Nachsehen. Die Verbreiterung des Peaks in der PSD bei 1.5 nm sowie der relativ große Mesoporenanteil, vor allem im DHN-basierten MOF, korrelieren mit der beobachteten Abnahme der Kristallinität und dem vergleichsweise schlechten Fit des

DHN-MOF-Diffraktogramms mit der Struktur der untersuchten isomorphen Reihe. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Mikroporen direkt durch die Kristallstruktur gebildet werden, während mesoporöse Anteile durch nicht-kristalline Fehlstellen erzeugt werden.

Unterschiede im Mikroporenbereich existieren jedoch nicht nur hinsichtlich der Mikroporosität, sondern auch in der durchschnittlichen Porengröße. Al-Td-MOF-HC besitzt eine unimodale Mikroporenverteilung mit einem Durchmesser von $\sim 7 \text{ \AA}$. Al-Td-MOF-DHN und -BP besitzen jeweils eine scheinbar bimodale PSD, die neben einem scharfen Peak bei etwa 7 \AA einen breiteren Peak bei durchschnittlichen Durchmessern von $\sim 12 \text{ \AA}$ bzw. 13 \AA aufweist. Der Peak bei $\sim 7 \text{ \AA}$ stellt vermutlich ein Artefakt der QSDFT-Modellierung dar, sodass auch die PSDs des BP- und DHN-MOFs als unimodal zu betrachten sind. Die beiden Porendurchmesser entsprechen in etwa der jeweiligen Linker-Länge von DHN und BP, sowie den simulierten Abständen der 110er-Netzebenen von $\sim 11 \text{ \AA}$ und $\sim 12 \text{ \AA}$ aus den PXRD-Beugungsmustern. Dieses Resultat bekräftigt die Annahme, dass beide neuen MOFs eine zu Al-Td-MOF-HC isomorphe Struktur besitzen, sowie dass Al-Td-MOF-DHN zumindest anteilig eine isomorphe Kristallstruktur besitzt, trotz offensichtlicher Unterschiede zwischen simulierten und experimentellen PXRDs. Abweichungen können durch das verwendete DFT-Modell erzeugt werden. Wie schon bei den HCPs gibt es für MOFs ebenfalls kein eigenes DFT-Modell, das deren Potentialoberfläche hinreichend abbildet, sodass auch hier wegen des hohen C-Anteils auf das *Carbon*-Modell der *ASIQwin*-Software zurückgegriffen wurde.

Die Frage, warum der Einsatz von DHN als Linker im Vergleich zu dem längeren und sterisch anspruchsvolleren BP zu MOFs schlechterer Kristallinität und damit einhergehend verringerter Mikroporosität führt, bleibt offen. Am Beispiel von Al-Td-MOF-HC und -BP zeigt sich, dass die Länge des Linkers durchaus einen Einfluss auf beide Parameter hat. Im Vergleich zu dem verbrückenden Benzolring des HC-Linkers, wird die thermodynamisch ideale Anordnung des wachsenden Netzwerks durch das längere und sterisch anspruchsvollere Biphenyl gehemmt, was die Ausbildung kinetisch gesteuerter Netzwerkbereiche bevorzugt, woraus sinkende Kristallinität resultiert. Wäre die Größe des Linkers der einzige Faktor, müsste das DHN-basierte MOF das BP-basierte in seiner Kristallinität und Mikroporosität übersteigen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Vergleich zu BP zeichnet sich DHN neben einem kleineren kinetischen Durchmesser, durch eine erhöhte Rigidität aus, die aus der verringerten Beweglichkeit der Kantenverknüpfung der beiden Benzolringe im Vergleich zu den Eckenverknüpfungen in BP resultiert. Hohe Rigidität führt ebenfalls zur bevorzugten Ausbildung kinetischer Produkte, vor allem bei ohnehin schon sterisch anspruchsvollen Linker-Molekülen. Da BP und DHN in ihrer Größe nur leicht voneinander abweichen ist die verringerte Beweglichkeit und damit erhöhte

Komplexität des DHN-Linkers vermutlich der ausschlaggebende Faktor für die verringerte Kristallinität und Mikroporosität des Al-Td-MOF-DHN im Vergleich zu Al-Td-MOF-BP.^[273]

Um festzustellen, ob die Unterschiede in den strukturellen Eigenschaften tatsächlich mit der Kristallinität korrelieren, wurden die N₂-Isothermen unter Berücksichtigung der von *Fischer et al.*^[18] beschriebenen Kristallstruktur und der jeweils simulierten Gitterparameter in Kooperation mit *Michael Fischer* der Universität Hamburg simuliert. Die Simulationsergebnisse sind neben den experimentellen Daten in Abbildung 70 dargestellt. Es wurden verschiedene Kraftfelder eingesetzt (Dreiding, CVFF, PCFF, UFF+Trap für N₂), die für die N₂-Adsorption an allen synthetisierten MOFs ausnahmslos in einer klassischen Typ I Isotherme resultieren. Dabei steigt das Mikroporenvolumen und damit einhergehend auch die maximale Sorptionskapazität mit dem Durchmesser der Linker-Moleküle an.^[274]

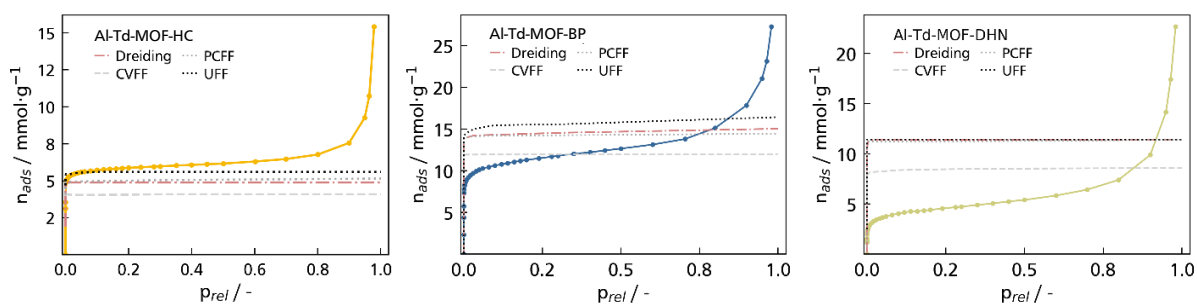


Abbildung 70: Vergleich der experimentellen Isothermen von Al-Td-MOF-HC (links) –(BP (mitte) und -DHN (rechts) mit den auf Grundlage der simulierten Kristallstruktur modellierten Isothermen. Es wurden Isothermen mit vier verschiedenen Modellen simuliert: Dreiding, CVFF, PCFF, UFF+Trap für N₂.

Im Gegensatz zu den simulierten Isothermen zeigen die experimentellen Isothermen aller synthetisierten MOFs einen ausgeprägten Anstieg im Bereich der interpartikulären bzw. Makroporenadsorption, sodass die totale N₂-Sorptionskapazität von allen Modellen unterschätzt wird. Die Isotherme des Referenzmaterials Al-Td-MOF-HC stimmt zumindest im Niederdruckbereich bis $p_{rel} \sim 0.15$ gut mit der Simulation überein, was eine hohe Ähnlichkeit der simulierten Mikroporenstruktur mit der experimentellen Struktur indiziert.

Die experimentellen Isothermen der neuen MOFs werden hingegen von der simulierten über einen weiten Druckbereich hinweg überschätzt. Erst bei einem Relativdruck von etwa 0.9 entspricht die experimentell adsorbierte Menge der simulierten. Der tatsächliche Mikroporenanteil bleibt deutlich hinter dem der idealen Kristallstruktur zurück. In Al-Td-MOF-BP weicht er um $\sim 30\%$ in Al-Td-MOF-DHN sogar um mehr als 50% vom simulierten Wert ab.

In dem Kontext soll nochmals festgehalten werden, dass die Simulation von einer idealen Kristallstruktur ausgeht. Dies ist für die neu synthetisierten MOFs nicht der Fall, da bereits in

den PXRD-Messungen höhere amorphe Anteile im Vergleich zum originalen MOF zu erkennen sind. Dies erklärt auch warum die N₂-Physisorptionssimulation des HC-MOFs, welches den höchsten kristallinen Anteil aufweist, eine relativ gute Übereinstimmung mit der Simulation zeigt.

Das beweist die eindeutige Korrelation zwischen Kristallinität und Mikroporosität für diese Art von MOF und gleichzeitig, dass die Gerüststruktur der neuen MOFs trotz solvothermalen Behandlung nicht in ihrem thermodynamisch idealen Zustand vorliegen. Optimierungen dieses Prozessschrittes können durchaus zu einer Verbesserung der Kristallinität und Mikroporosität führen, sind jedoch nicht mehr Teil dieser Arbeit. Der Einfluss der solvothermalen Behandlung wird im folgenden Kapitel angerissen.

4.2.3 Einfluss der solvothermalen Behandlung

Die Synthese der hier hergestellten MOFs setzt sich aus zwei Prozessschritten zusammen. Im ersten Schritt fällt beim Zutropfen von LAH als Al-Präkursor in die Linker-haltige Reaktionslösung unter Freisetzung von Wasserstoff ein weißlicher Feststoff aus. Im zweiten Schritt wird die Suspension unter Zugabe der Base Triethylamin bei 150 °C für mindestens 4 Tage in einem Autoklav solvothermal nachbehandelt. TEA dient dabei vor allem als *Lewis*-Base, die die Reversibilität der zuvor gebildeten Al-O-Bindung erhöht (Abbildung 37). Dies ermöglicht die Korrektur potentieller Netzwerkfehlstellen, die im ersten Prozessschritt durch kinetisch gesteuerte Bindungsbildung entstanden sind, und damit die Ausbildung der thermodynamisch bevorzugten Kristallstruktur. Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, weichen die neuen MOFs und besonders das Al-Td-MOF-DHN signifikant von der thermodynamisch stabilen idealen Struktur ab, weshalb der Einfluss der solvothermalen Behandlung untersucht wird. Zu diesem Zweck werden die MOFs bereits nach dem ersten Prozessschritt unter Schutzgasatmosphäre von der Reaktionslösung getrennt, gewaschen und unter Vakuum bei 170 °C getrocknet, bevor PXRD-, ATR-IR- und N₂-Physisorptionsmessungen an den Materialien durchgeführt werden. Die jeweiligen Ergebnisse sind für alle hier synthetisierten MOFs in Abbildung 71 bis Abbildung 73 dargestellt.

Die IR-Spektren der DHN-basierten Netzwerke zeigen vor der solvothermalen Behandlung im Reaktor ein schwaches Signal im Bereich der OH-Valenzschwingung bei 3248 cm⁻¹, das im IR-Spektrum nach der Behandlung nicht mehr zu erkennen ist. Da jedoch das zugehörige Signal der Hydroxygruppe bei 1420 cm⁻¹ fehlt, kann die schwache Bande bei 3248 cm⁻¹ der O-H-Streckschwingung des Reinigungsmittels Isopropanol zugeordnet werden. Isopropanol wurde zwischen den Messungen zur Reinigung des Probenhalters eingesetzt. Der Vergleich der

übrigen Schwingungsbanden vor und nach der solvothermalen Behandlung zeigt weder im Original Al-Td-MOF-HC, noch in den neuen MOFs signifikanten Unterschiede in den IR-Spektren, was auf eine vollständige Netzwerkbildung auch ohne den solvothermalen Schritt hindeutet.

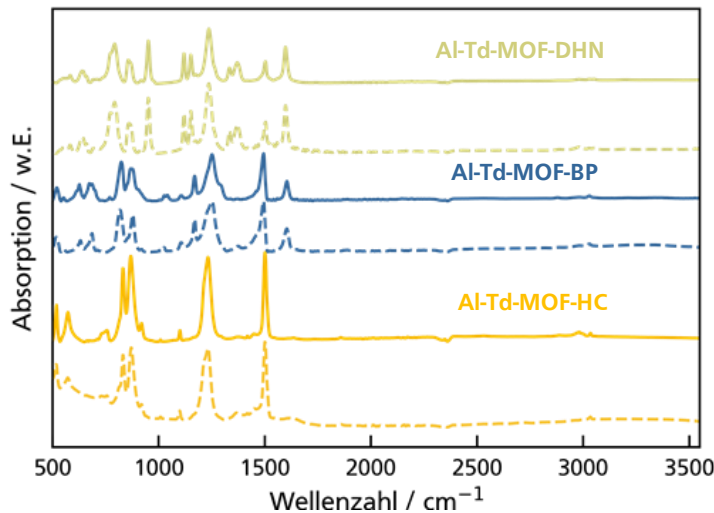


Abbildung 71: IR-Spektren von Al-Td-MOF-HC, -BP und -DHN vor (-) und nach (- -) der solvothermalen Behandlung.

Aus dem Vergleich der XRD-Diffraktogramme in Abbildung 72 vor und nach der solvothermalen Behandlung geht hervor, dass die kristalline Struktur der MOFs hauptsächlich während der Solvothermalsynthese entsteht und die ursprüngliche Gerüstbildung im ersten Prozessschritt stark kinetisch kontrolliert ist. Die PXRD-Messungen resultieren für alle MOFs in einem überwiegend amorphen Diffraktogramm, in dem nur wenige Reflexe, unter anderem der der (110)-Netzebene, auf eine sich entwickelnde Kristallstruktur hindeuten. Folglich sollte es möglich sein, durch eine Optimierung der solvothermalen Behandlung die Kristallinität von Al-Td-MOF-BP und -DHN weiter zu verbessern.

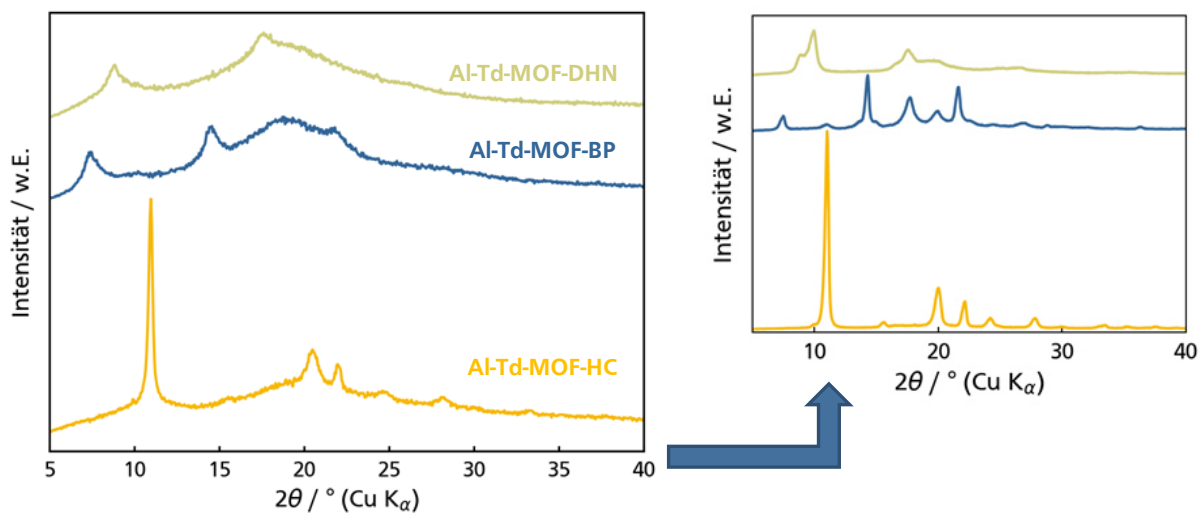


Abbildung 72: PXRD von Al-Td-MOF-HC (gelb), -BP (blau) and -DHN (grün) vor (links) und nach der solvothermalen Behandlung (rechts).

Die Isothermen von Al-Td-MOF-HC und -BP in Abbildung 73 zeigen nur eine sehr geringe Sorptionskapazität im Niederdruckbereich, die Adsorptionskurve von Al-Td-MOF-DHN lässt auf völlige Abwesenheit von Mikroporen schließen.

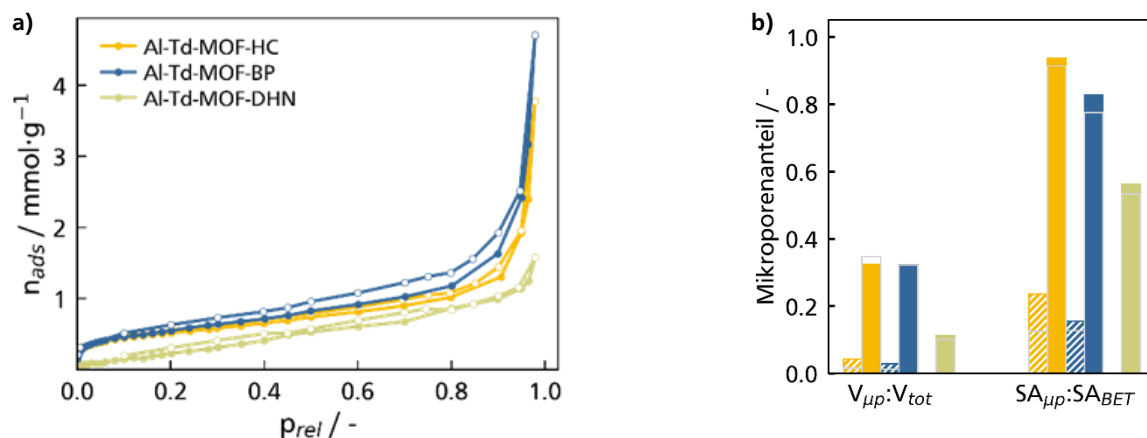


Abbildung 73: a) N₂-Isothermen von Al-Td-MOF-HC, -BP und -DHN sowie b) Mikroporöse Anteile in den jeweiligen MOFs vor und nach (gestreifte Balken) der solvothermalen Behandlung. Die bunten Balken resultieren aus DFT-Modellierungen, die grauen ungefüllten Balken entsprechen den mittels *Gurvich*-Regel, BET- und t-plot-Methode berechneten Daten,

Die BET-SSA von Al-Td-MOF-BP sinkt ohne die solvothermale Behandlung von $936 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und von $365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Al-Td-MOF-DHN. Das gleiche Verhalten wurde von *Fischer et al.*^[18] beobachtet und wurde für die hier hergestellte Referenz Al-Td-MOF-HC reproduziert, dessen BET-SSA beim Auslassen der solvothermalen Behandlung von $524 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ absinkt. Die Ergebnisse der Physisorption zeigen, dass sich die Porosität innerhalb der MOFs während der Solvothermalsynthese entwickelt und somit direkt mit der kristallinen Struktur der Al-Td-MOFs korreliert. Vor allem aber der Einfluss der Kristallinität auf die Mikroporosität wird ohne die solvothermale Behandlung besonders deutlich (Abbildung 73b). Während das DHN-basierte Netzwerk ohne die solvothermale Behandlung überhaupt keine mikroporösen Anteile aufweist, ist der Mikroporenanteil an der BET-SSA von Al-Td-MOF-HC und -BP auf ein Drittel bzw. Viertel reduziert.

4.2.4 Reproduzierbarkeit der Al-Td-MOFs

Zur ausgiebigen Charakterisierung der luftfeuchtigkeitsinstabilen Al-Td-MOFs, wurden im Laufe der Zeit eine Vielzahl verschiedener MOF-Chargen synthetisiert. Anhand von ATR-IR-Messungen die für ausgewählte MOFs repräsentativ in Abbildung 74 zusammengefasst sind, zeigt sich, dass die Bindungszustände in den MOFs zwischen den einzelnen MOF-Chargen mit hoher Präzision reproduzierbar sind. Die IR-Spektren sind chargenübergreifend nahezu deckungsgleich. In allen Spektren sind die im Vergleich zu den jeweiligen Linker-Molekülen

neu gebildeten $\nu(\text{Al-O})$ -Banden detektierbar, was in den Spektren in blau hervorgehoben ist. Die größtenteils beobachtete Abwesenheit der phenolischen $\nu(\text{O-H})$ - und $\delta(\text{C-O-H})$ -Schwingungen, lassen zudem auf einen durchgängig hohen Umsatz der Linker-zugehörigen Hydroxyfunktionalitäten schließen. Davon auszunehmen ist das Al-Td-MOF-HC der Charge DVH02 und das Al-Td-MOF-BP der Charge DS16, die beide eine intensive Bande im Bereich der O-H-Valenzschwingung zwischen 3100 und 3500 cm^{-1} aufweisen. Diese kann in beiden Fällen zumindest teilweise den $\nu(\text{OH})$ -Schwingungen des Reinigungsmittels Isopropanol zugeordnet werden, was sich auch durch die ausgeprägte Anwesenheit der zugehörigen $\nu(\text{CH}_3)$ -Schwingungen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} äußert. Bei dem BP-basierten MOF DS16 scheint der Umsatz der Linker-OH-Gruppen allerdings nicht ganz vollständig abgelaufen zu sein, da hier die Bande der phenolischen C-O-H-Deformationsschwingung bei 1420 cm^{-1} ebenfalls noch deutlich detektierbar ist. Die negativen Schwingungsbanden bei etwa 2400 cm^{-1} lassen sich CO_2 zuordnen und entstehen durch fluktuierende Hintergrundbedingungen, die am Anfang einer Messreihe als Basislinie aufgenommen werden.

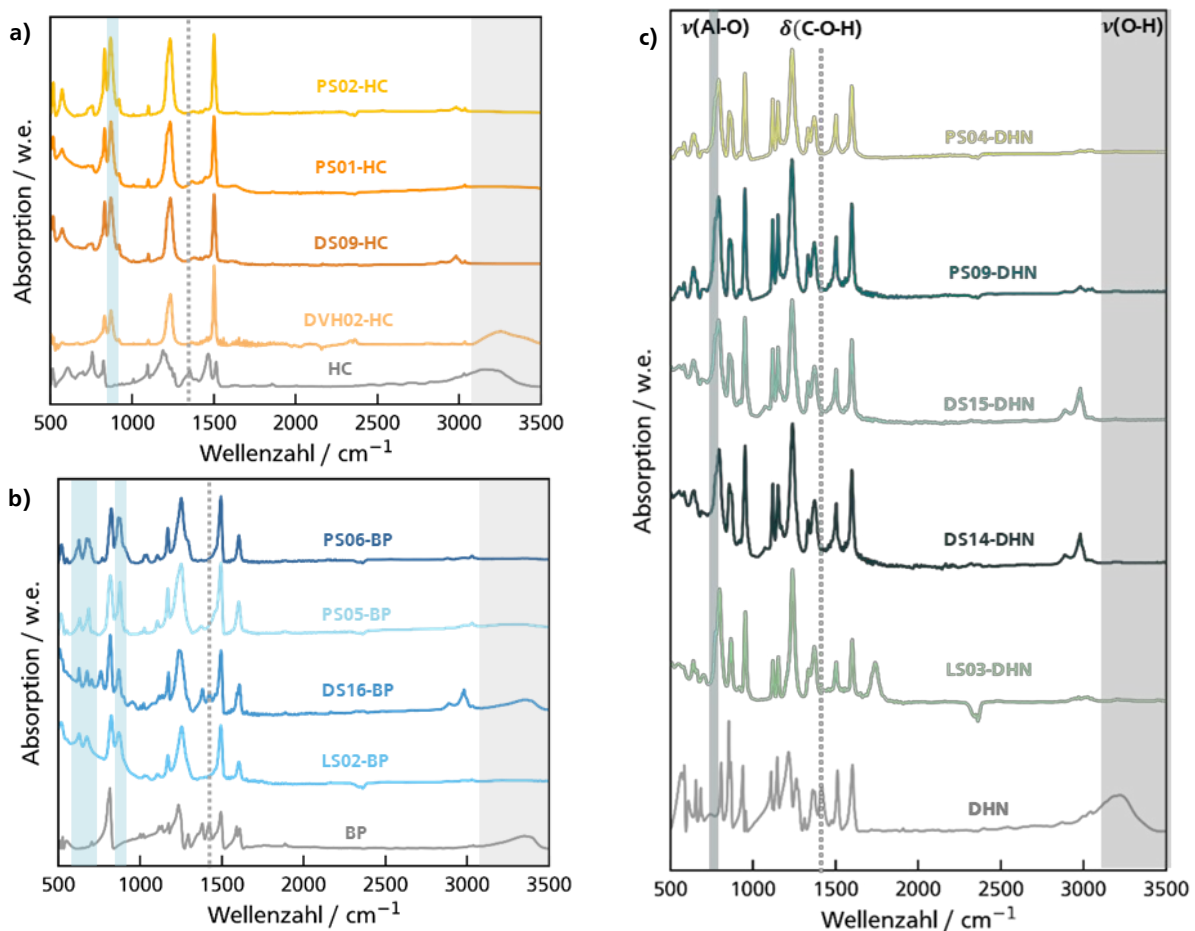


Abbildung 74 IR-Spektren verschiedener Chargen von Al-Td-MOF-HC (a), -BP (b) und -DHN (c).

Im Gegensatz zu den Bindungsmodi stellt die erfolgreiche Reproduktion der kristallinen und textuellen Eigenschaften der Al-Td-MOFs eine große Herausforderung dar. Abbildung 75 und Abbildung 76 stellen die BET-SSA und den SSA-bezogenen Mikroporenanteil aus den

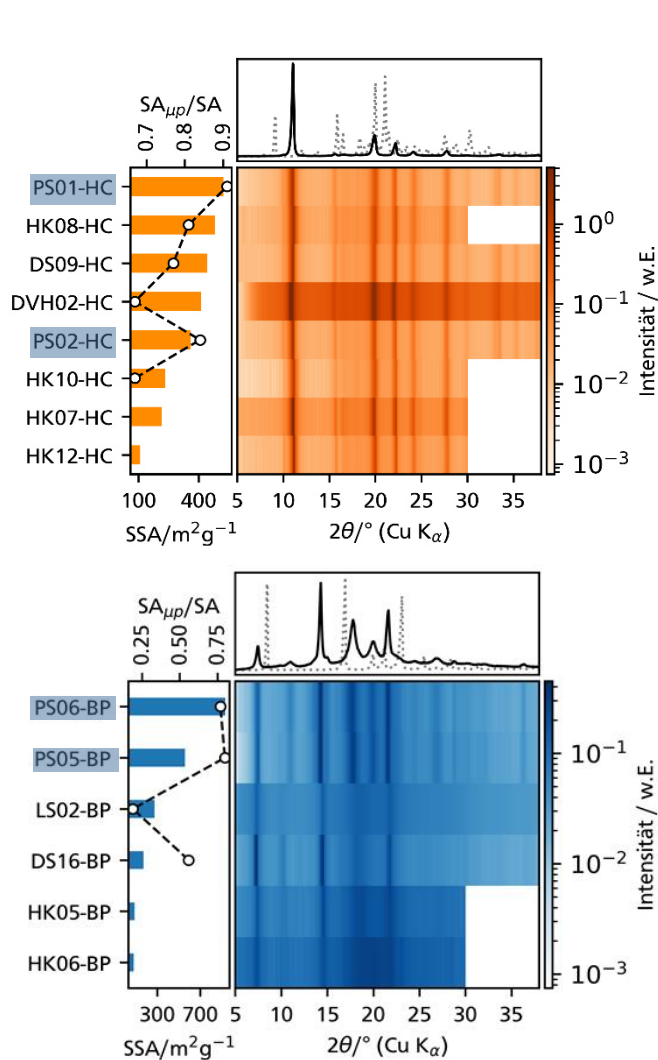


Abbildung 75: Vergleich verschiedener Chargen von Al-Td-MOF-HC (orange) und -BP (blau). Darstellung der BET-SSA (Balken) und des Mikroporenanteils (o) neben den jeweils zugehörigen PXR-Diffraktogrammen in Form eines 2D-Intensitätsprofils. Darüber ein repräsentatives Beugungsmuster in der klassischen Darstellung der jeweiligen MOFs (—) sowie des zugehörigen Linkers (.....).

N₂-Physisorptionsmessungen

verschiedener MOF-Chargen vergleichend neben den jeweils zugehörigen Diffraktogrammen der PXR-D-Messungen dar. Um die Vergleichbarkeit der Reflexintensitäten zu gewährleisten, wurden alle Messungen im gleichen instrumentellen Setup, mit gleichen Winkelschritten und identischen Expositionszeiten pro Schritt durchgeführt.

Bei allen MOFs zeigt sich eine extrem hohe Fluktuation in der spezifischen Oberfläche, die in den Abbildungen in Form von Balken dargestellt wird. Von Al-Td-MOF-HC wurden Proben mit SSA-Werten zwischen 63 und 524 m² g⁻¹ dargestellt, bei Al-Td-MOF-BP liegt die Spanne zwischen 78 und 938 m² g⁻¹ und von Al-Td-MOF-DHN wurden Proben mit BET-Oberflächen von 64 bis 414 m² g⁻¹ synthetisiert. Auch das

Mikroporenvolumen und die Intensität einzelner PXR-D-Reflexe sind vor allem im BP- und DHN-MOF ähnlichen hohen Fluktuationen ausgesetzt. Allerdings scheint kein Zusammenhang zwischen der SSA und der Intensität einzelner Beugungsreflexe der PXR-D-Messungen zu bestehen. Trotz der hohen Fluktuation der BET-Oberflächen sind die PXR-D-Diffraktogramme von Al-Td-MOF HC in ihrer Reflexlage und -Intensität nahezu identisch. In Al-Td-MOF-BP besitzt Charge DS16 trotz einer Oberfläche von gerade einmal 171 m² g⁻¹ eine ausgeprägte Kristallinität während Charge LS02 mit einer Oberfläche von 275 m² g⁻¹ deutlich höhere amorphe Strukturanteile aufweist, was sich aus dem

geringeren Kontrast zwischen den einzelnen Reflexen und dem dazwischenliegenden Winkelbereich ableiten lässt. Am Beispiel von Al-Td-MOF-BP lässt sich, wie oben bereits vermutet, eine Abhängigkeit zwischen Kristallinität und Mikroporosität erahnen. Alle PXRD-Messungen der BP-basierten MOFs, die sich durch intensive, kontrastreiche Reflexe auszeichnen, besitzen einen Mikroporenanteil von über 50 %. So lässt sich auch die hohe Kristallinität der Charge DS16 erklären, die trotz ihrer geringen SSA einen Mikroporenanteil von ~56 % aufweist. Im Vergleich dazu ist die Kristallinität in den Chargen PS06-BP und PS05-BP, deren Mikroporenanteil bei fast 80 % liegt, erneut deutlich ausgeprägter. Alle BP-MOF-Chargen zeigen selbst bei hohen amorphen Anteilen neben dem 110er-Reflex bei ~8° weitere intensive Reflexe bei ~14° und ~22°. In den besonders mikroporösen Chargen PS05-BP und PS06-BP sind zusätzlich intensive 2 θ -Reflexe bei 18 und 20°, sowie weniger intensive bei Winkeln > 22° detektierbar, was eine erhöhte Fernordnung indiziert.

In keiner der Al-Td-MOF-DHN-Chargen wird ein Mikroporenanteil erzielt, der 50 % signifikant überschreitet. Das äußert sich in durchgängig sehr kontrastarmen, verschwommenen Intensitätsprofilen der Diffraktogramme, was mit einem geringen Kristallisationsgrad korreliert (Abbildung 76). Trotzdem lässt sich auch hier der Zusammenhang zwischen Kristallinität und Mikroporenanteil erahnen. Je höher die Mikroporosität, desto stärker die Intensität des 110er Reflexes bei ~9° und desto größer somit die Übereinstimmung der zu Al-Td-MOF-HC isomorphen Modellstruktur. Allerdings zeigt sich auch, dass der 2 θ -Reflex bei ~18°, der in etwa dem (111)-Netzebenenabstand der zu Al-Td-MOF-HC isomorphen Kristallstruktur entspricht, bei sinkender Mikroporosität an Intensität verliert.

Die fehlende Reproduzierbarkeit der strukturellen Eigenschaften kann vermutlich auf die sensitive Synthese zurückgeführt werden, die idealerweise zu jedem Zeitpunkt unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden sollte. Bereits kurzer Kontakt mit Luftfeuchtigkeit kann zur hydrolytischen Spaltung der Al-O-Bindung in der MOF-Gerüststruktur führen, wenn sie unter diesen Bedingungen überhaupt gebildet wird, wobei der organische Ligand protoniert wird und am Metallzentrum durch Wasser bzw. eine Hydroxygruppe ersetzt wird.^[65-66] Alle Chargen, bis auf die mit dem Kürzel „PS“, die in Abbildung 75 und Abbildung 76 blau hervorgehoben sind, wurden unter Ar-Atmosphäre an der Schlenklinie hergestellt. Dabei konnte der Kontakt mit Luft während des Überführens der Reaktionslösung vom Schlenkkolben in den Autoklaven, vom Autoklav in den Schutzgas Filtrationsaufbau und von der Filtration in den Schlenkkolben zurück, in dem die abschließende Trocknung stattfindet, nicht durchgängig verhindert werden. Durch die große Anzahl kritischer Prozessschritte ist der Faktor Mensch auf den Erfolg der Synthese nicht vernachlässigbar, was die reproduzierbare Darstellung in all ihren

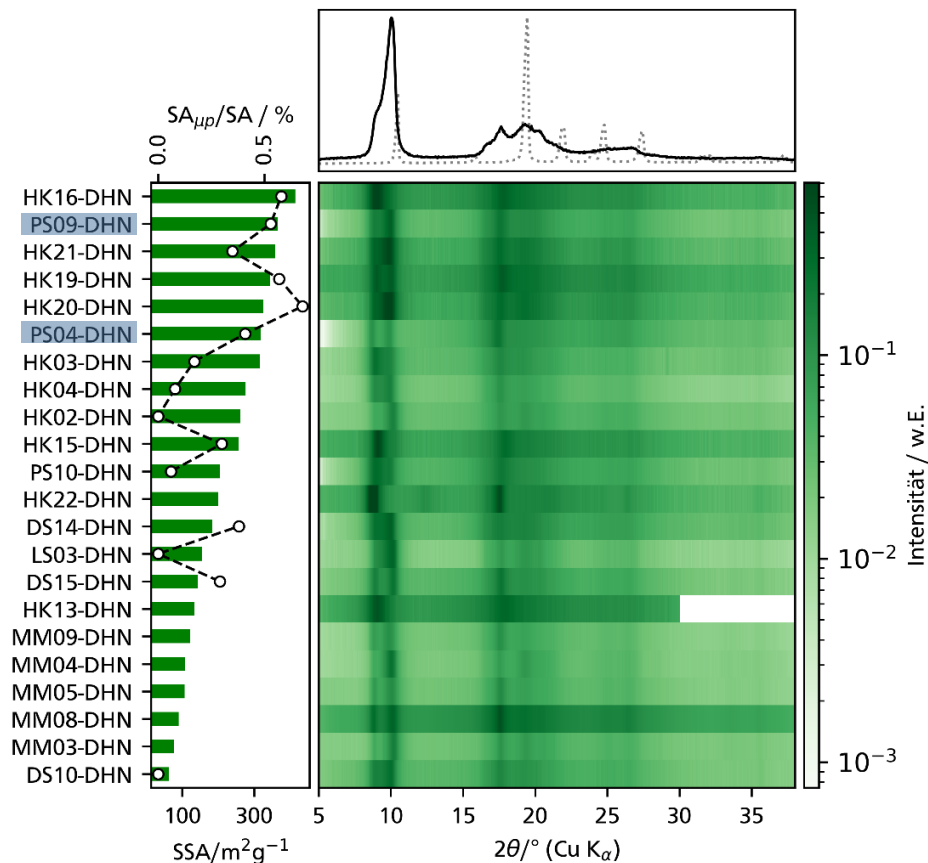


Abbildung 76: Vergleich verschiedener Chargen von Al-Td-MOF-DHN. Darstellung der BET-SSA (Balken) und des Mikroporenanteils (o) neben den jeweils zugehörigen PXRD-Beugungsmustern in Form eines 2D-Intensitätsprofils. Darüber ein repräsentatives Diffraktogramm in der klassischen Darstellung von einem Al-Td-MOF-DHN (—) sowie des DHN-Linkers (.....).

Strukturelementen erheblich erschwert. Deshalb wurden für die Darstellung der PS-MOFs (in Abbildung 75 und Abbildung 76 blau markiert) alle Produktionsschritte bis auf die abschließende Trocknung, in eine selbst gebaute *Glovebox* verlegt, die durchgängig mit N_2 -gespült wurde. Die daraus resultierenden MOFs zeichnen sich durch hohe Mikroporosität und Kristallinität bei gleichzeitig hoher Oberfläche aus und damit einhergehend einer besseren Reproduzierbarkeit. Bei zukünftigen Synthesen der Al-Td-MOFs sollte die *Glovebox*-Methode der Schlenklinie vorgezogen werden.

Die fluktuierenden XRD- und Physisorptionsergebnisse zeigen erneut, dass die vollständige Bindungsbildung nicht mit der Ausbildung eines mikroporösen und kristallinen MOFs korreliert bzw. kein ausreichendes Kriterium für dessen Bildung darstellt. Die mittels ATR-IR-Spektroskopie gemessenen Schwingungsbanden stimmen bereits im amorphen Zustand mit denen der kristallinen, porösen MOFs überein. Folglich dienen ATR-IR-Messungen lediglich als Indikator, über den erfolgreichen Einbau von Al-Zentren in die MOF-Gerüststruktur oder die Vollständigkeit der Kondensationsreaktion der Linker-OH-Funktionalitäten mit LAH.

ATR-IR-Messungen dienen aber in keinsten Weise als Indikator für die erfolgreiche Ausbildung der kristallinen Netzwerkstruktur.

4.3 Adsorptionsbasierte Gasphasenseparation von Benzol und Cyclohexan

Die hergestellten HCPs und MOFs sollen hinsichtlich ihres Potentials zur adsorptionsbasierten Trennung eines gasförmigen Mehrkomponenten Gemisches bestehend aus Benzol und Cyclohexan evaluiert werden. In beiden Materialklassen werden lineare aromatische Linker bzw. Monomere mit variierender Ausdehnung des delokalisierten π -Elektronensystems eingesetzt. Der Hauptunterschied der Adsorbentien der beiden Materialklassen liegt in der anorganischen AlO_4 -SBU und den Li-Gegenionen im MOF im Vergleich zu den rein organischen HCPs.

Der Einfluss der aromatischen Bausteine, die sowohl in den HCPs als auch in den MOFs die Porenwände des Adsorbens ausbilden, und der potentielle Beitrag der SBU der MOFs auf die Bz-Selektivität der untersuchten Adsorbentien wird anhand der jeweiligen Reinstoffisothermen untersucht. Die Dampfsorptionsexperimente werden bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, 10 °C, 15 °C und 20 °C. Zur Evaluation des Trennpotentials der verschiedenen Adsorbentien kommen drei verschiedene Methoden zur Anwendung:

- I. Das Kapazitätsverhältnis α_{up} der Bz- und Ch-Adsorption bei ausgewählten Relativdrücken wird verglichen.
- II. Die Bz-Selektivität S_{Bz} wird über das IAST-Modell, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, berechnet. Dafür wird das von *Simon et al.* bereitgestellte Python-Programm *pyIAST* eingesetzt.^[250]
- III. ΔH_{ads} wird graphisch über einen *Arrhenius*-Plot basierend auf der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung aus drei verschiedenen Isothermen eines Dampfes auf dem untersuchten Adsorbens bestimmt. Für die Al-MOFs konnten keine geeigneten Daten zur Anwendung dieser Methode generiert werden, weshalb ΔH_{ads} nur für die HCPs berechnet wird.

4.3.1 Al-Td-MOF zur Gasphasenseparation von Benzol und Cyclohexan

Aufgrund ihrer hohen Kristallinität und Mikroporosität werden Vertreter der *Glovebox*-PS-Charge repräsentativ für die hier hergestellten Al-MOFs zur Untersuchung der adsorptionsbasierten Trennung von Ch und Bz gewählt. Im Detail handelt es sich bei den ausgewählten Proben um PS02-HC, PS04-DHN und PS06-BP. Im Vergleich zur Synthese von *Fischer et al.*^[18] wurde das Volumen des Syntheseansatzes verdreifacht, um genügend Material

für eine vollständige Charakterisierung zur Verfügung zu haben, was die Untersuchung der Bz- und Ch- Adsorption unabhängig von chargenübergreifenden Fluktuationen der Adsorbenseigenschaften ermöglicht. Die porösen Eigenschaften der untersuchten MOFs sind in Tabelle 18 zusammengefasst, die jeweiligen Bz- und Ch-Reinstoffisothermen werden in Abbildung 77 verglichen.

Tabelle 18: Poröse Eigenschaften ausgewählter Al-Td-MOFs, PS02-HC, PS04-DHN und PS06-BP

	$SSA_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$SSA_{\mu\text{p,DFT}} / \text{mL g}^{-1}$	$V_{\text{tot}} / \text{mL g}^{-1}$	$V_{\mu\text{p,DFT}} / \text{mL g}^{-1}$	$SSA_{\mu\text{p,DFT}} / SSA_{\text{DFT}}$
PS02-HC	361	331	0.35	0.12	0.90
PS04-DHN	319	158	0.53	0.07	0.53
PS06-BP	366	335	0.72	0.09	0.62

Sowohl die Bz- und Ch-Reinstoffisothermen von Al-Td-MOF-BP als auch die von Al-Td-MOF-DHN lassen sich den charakteristischen IUPAC Typ IV Isothermen zuordnen. Die Hystereseeigenschaften der beiden MOFs unterscheiden sich allerdings deutlich in ihrem Schließverhalten. In Al-Td-MOF-DHN schließt die Hysterese wie für Benzol und Cyclohexan erwartet^[267] bei $p_{\text{rel}} \sim 0.25-0.2$ stufenartig, in Al-Td-MOF-BP nähert sich der Desorptionsstrang in Form einer Niederdruckhysterese hingegen langsam an die Adsorptionskurve an. Diese Niederdruckhysterese wird hier jedoch vermutlich nicht durch Netzwerkeffekte erzeugt. Stattdessen handelt es sich hierbei um den in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Messfehler durch überhitze Drucksensoren, was in dem beobachteten Isothermenartefakt resultiert. Die Al-Td-MOF-HC-Isothermen unterscheiden sich signifikant von denen der BP- und DHN-MOFs. Der initiale *Uptake* ist im HC-basierten MOF zu höheren Drücken hin verschoben. Die Bz-Adsorption setzt bei $p_{\text{rel}} \sim 0.15$ ein, die von Cyclohexan erst bei ~ 0.6 . Zusätzlich verläuft die Ch-Adsorption entsprechend einer IUPAC Typ III Isotherme anstelle der für die anderen MOFs beobachteten Typ IV Isotherme. Lediglich den infiniten *Uptake* bei $p_{\text{rel}} > 0.8$ haben alle Isothermen gemeinsam. Dieser lässt sich, wie schon der N_2 -Sorption, auf die Multilagenbildung in Makroporen und zwischen einzelnen Partikeln zurückführen.

Al-Td-MOF-BP zeigt über den gesamten Druckbereich hinweg die höchste Aufnahmekapazität für Benzol und Cyclohexan, gefolgt von Al-Td-MOF-DHN. In Anbetracht der hohen spezifischen Oberfläche von Al-Td-MOF-BP, die die von Al-Td-MOF-DHN in den betrachteten Chargen um mehr als $300 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ übersteigt, ist dieses Verhalten wahrscheinlich auf das höhere zugängliche Porenvolumen zurückzuführen, weshalb in Abbildung 77 neben den klassischen Isothermen zusätzlich die SSA-normierten Isothermen abgebildet sind.

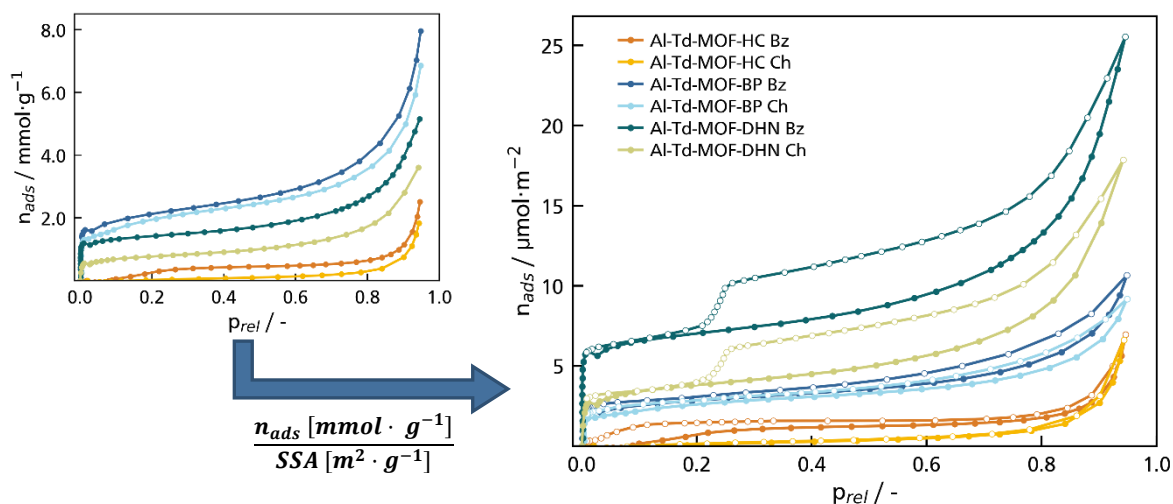


Abbildung 77: Bz- und Ch-Sorption auf Al-Td-MOF-HC bei 15 °C und Al-Td-MOF -BP und -DHN bei 20 °C am Beispiel der PS-Chargen 02, 06 und 04. Links: Klassische auf die Adsorbensmasse normierte Isothermendarstellung. Zur besseren Übersichtlichkeit wird lediglich die Adsorptionskurve gezeigt. Rechts: Auf die SSA der jeweiligen Adsorbentien normierte Isotherme.

Nach Division der massespezifischen adsorbierten Stoffmenge durch die jeweilige SSA des Materials zeigt Al-Td-MOF-DHN sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Relativdrücken eine höhere Adsorptionskapazität im Vergleich zu Al-Td-MOF-BP, insbesondere bei der Bz-Adsorption. Al-Td-MOF-HC hat in beiden Isothermen-Darstellungen die geringste Kapazität für die Bz- und Ch Sorption. Nach der von *S. Fischer et al.* simulierten MOF-Struktur sollte das HC-MOF allerdings weder Benzol noch Cyclohexan adsorbieren, da die Poren dieses Materials nur durch die $5 \times 5 \text{ \AA}$ große Porenfensteröffnung zugänglich sind, während die kinetischen Durchmesser von Benzol und Cyclohexan mindestens bei $5,35 \text{ \AA}^{[122]}$ bzw. $6 \text{ \AA}^{[275]}$ liegen. Neben den N_2 -Isothermen, wurden auch die Bz- und Ch-Isothermen in Kooperation mit *Michael Fischer* auf Grundlage der von *S. Fischer et al.* vorgeschlagen MOF-Struktur simuliert. Dabei kann erwartungsgemäß keine Adsorption von Benzol oder Cyclohexan auf Al-Td-MOF-HC festgestellt werden. Die hier durchgeführten Experimente zeigen jedoch eine geringe, aber stetige Zunahme der adsorbierten Menge von Benzol und Cyclohexan über den gesamten Druckbereich. Dieses Verhalten kann auf Abweichungen von der idealen kristallinen Struktur zurückgeführt werden, die bei der Simulation angenommen wurde. Wie die N_2 -Isotherme zeigt, besitzt Al-Td-MOF-HC keine unimodale PSD. Stattdessen weist das System auch einen geringen Anteil an Meso- und Makroporen auf, durch die Benzol und Cyclohexan Zugang zum Porensystem erlangen. Die vorwiegende Adsorption in Mesoporen und die damit einhergehende Verringerung des Adsorptionspotentials bedingt auch die Verschiebung des initialen Bz- und Ch-Uptakes hin zu höheren Drücken. Zusätzlich kann diese Beobachtung aus vergleichsweise schwachen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen resultieren, was das Adsorptionspotential weiter absenken würde. Immerhin sollte die Polarität des Al-Td-MOF-HC

mit Benzol als Brücke zwischen den AlO_4 -Tetraedern drastisch erhöht sein im Vergleich zu den MOFs mit Naphthalin und Biphenyl als Linker-Einheiten.^[238] Die Tatsache, dass die Aufnahme von Cyclohexan noch weiter zu höheren Drücken hin verschoben ist, das wie in Kapitel 2.4 erläutert, vermutlich weniger stark mit den aromatischen Linker-Einheiten wechselwirkt als Benzol und auch nicht mit dem Al-Zentrum oder den Li-Kationen interagiert, bestärkt zumindest letztere Annahme.

Aus dem Verhältnis der Bz- und Ch-Reinstoffisothermen wird für jedes untersuchte Al-Td-MOF der *Uptake*-Faktor α_{up} bei ausgewählten Relativdrücken extrahiert. Zum einem werden die α_{up} -Werte bei relativen Drücken von 0.01 und 0.1 verglichen, um die Affinität der jeweiligen Adsorptivmoleküle gegenüber den verschiedenen MOF-Oberflächen bei gleichzeitig geringen Wechselwirkungen mit bereits ausgebildeten Adsorbatkomplexen zu untersuchen. Um den Einfluss der Multilagenbildung auf den *Uptake*-Faktor zu überprüfen, ohne möglichst gleichzeitig intrapartikuläre Adsorptionsprozesse zu berücksichtigen, werden zusätzlich α_{up} -Werte bei Relativdrücken von 0.3 und 0.8 verglichen. Die jeweiligen berechneten *Uptake*-Faktoren sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Aufgrund der geringen Adsorptionskapazität gegenüber Benzol und Cyclohexan wird Al-Td-MOF-HC in der folgenden Analyse nicht berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung der BET-SSA und der Querschnittsfläche der Bz- und Ch-Moleküle kann näherungsweise auf die Anzahl adsorbierter Moleküle innerhalb einer vollständig ausgebildeten Monolage n_{mono} geschlossen werden und aus der Isotherme der zugehörige Druck $p_{\text{rel,mono}}$ extrahiert werden. Je geringer $p_{\text{rel,mono}}$, desto größer die Fluid-Adsorbens-Affinität. Die Werte von $p_{\text{rel,mono}}$ sind ebenfalls in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Verhältnis aus adsorbierter Bz- und Ch-Stoffmenge aus den Reinstoffisothermen.

p_{rel}	α_{up}				$p_{\text{rel,mono}}$	
	0.01	0.1	0.3	0.8	Bz	Ch
Al-Td-MOF-DHN	2.2	2.0	1.8	1.5	0.47	0.63
Al-Td-MOF-BP	1.2	1.1	1.1	1.05	0.85	0.89

Die gemessenen Bz-Isothermen übersteigen die jeweiligen Ch-Datenpunkten über den gesamten gemessenen Druckbereich in ihrer Adsorptionskapazität. Das spiegelt sich in α_{up} -Werten wider, die größer als eins sind, was Voraussetzung für ein selektives Verhalten einer Komponente gegenüber einer anderen ist. In dieser Beobachtung zeigt sich, dass die Wechselwirkungen von Benzol mit der Oberfläche größer als die von Cyclohexan sind, was auch anhand von $p_{\text{rel,mono}}$ bestätigt wird. Während die Oberfläche von Al-Td-MOF-DHN bei der Bz-

Sorption bereits bei 0.47 vollständig bedeckt ist, tritt dieser Fall bei der Ch-Adsorption erst bei ~ 0.63 ein. Bei der Adsorption auf Al-Td-MOF-BP fällt der Unterschied nicht so drastisch aus. Hier ist $p_{\text{rel,mono}}$ lediglich um 0.4 von einem Relativdruck von 0.85 auf 0.89 verschoben, was als erster Indikator für eine erhöhte Bz-Selektivität von Al-Td-MOF-DHN im Vergleich zum BP-MOF betrachtet werden kann. Diese Vermutung wird durch die berechneten α_{up} -Werte bestärkt, die für Al-Td-MOF-BP im Mittel ungefähr bei 1.1 liegen. Die Affinität und Zugänglichkeit von Al-Td-MOF-BP gegenüber Benzol scheint fast identisch mit der gegenüber Cyclohexan zu sein. Im Gegensatz dazu ist die Kapazität von Al-Td-MOF-DHN von Benzol bis $p_{\text{rel}} \sim 0.3$ ungefähr doppelt so hoch wie die von Cyclohexan, was einem α_{up} -Wert von ~ 2 entspricht und damit auf eine signifikante Erhöhung der Affinität von Al-Td-MOF-DHN gegenüber Benzol im Vergleich zu Cyclohexan hinweist. Das spiegelt sich auch in den mit steigendem p_{rel} bzw. mit steigender Beladung sinkenden α_{up} -Werten wider, der zwischen $p_{\text{rel}}=0.01-0.8$ von 2.2 auf 1.5 abfällt.

Die Ergebnisse des *Upscale*-Faktors sollen mit den Ergebnissen der IAST-Modellierungen verglichen werden. Die Bz-Selektivität S_{Bz} berechnet sich entsprechend Gleichung 2.31 aus der Zusammensetzung der Dampf- (y_i) und der Adsorbensphase (x_i), die über die IAST-Theorie modelliert werden. Dafür müssen die gemessenen Reinstoffdaten mathematisch beschrieben werden. Dieses Vorhaben ist durch die beschriebenen Messartefakte in den Isothermendaten, die dem defekten Drucksensor geschuldet sind, besonders herausfordernd. Die IAST-Modellierung wird zur Konsistenzüberprüfung der Ergebnisse deshalb auf Grundlage zweier verschiedener Isothermen-Fits durchgeführt; einer im *pyIAST*-Programm implementierten Datenpunktinterpolation und auf Basis eines Isothermenmodells. Zusätzlich werden fehlerhafte Datenpunkte maskiert. Der Vorteil der Interpolationsmethode ist die perfekte Darstellung eines jeden Isothermenpunktes durch das mathematischen Modell. Da das auch auf fehlerhafte Datenpunkte zutrifft, die sich vor allem im niedrigen und damit dem interessanten Druckbereich häufen, liefern interpolationsbasierte Modellierungen öfter unzuverlässige Ergebnisse. Die Verwendung eines Isothermenmodells birgt hingegen die Schwierigkeit ein Modell zu identifizieren, was die Isotherme über den gesamten Druckbereich hinweg ausreichend gut beschreibt. Deshalb wurde im Rahmend dieser Arbeit das *Dual-Site-Freundlich-Langmuir* Modell in das *pyIAST*-Programm eingearbeitet, das aufgrund seiner vielen Freiheitsgerade einen zuverlässigen Datenfit ermöglicht. Die für die Selektivitätsberechnung eingesetzten Isothermenfits sind im Anhang in Abbildung 111 und Abbildung 112 zusammengefasst. In Abbildung 78 werden die modellierten Bz-Selektivitäten in Abhängigkeit des Mischphasendrucks bei zwei verschiedenen Temperaturen (10 °C und 20 °C) dargestellt. Gleichzeitig wird S_{Bz} in Abhängigkeit des eingesetzten Isothermenfits verglichen. Dabei kristallisiert sich sowohl beim Einsatz der Dateninterpolation als auch beim Fit mit dem DSFL-

Modell der gleiche Trend heraus. Die folgende Analyse wird auf Grundlage der interpolationsbasierten Werte durchgeführt. Die DSFL-Selektivitäten werden, wenn von Relevanz, in Klammern dahinter dargestellt.

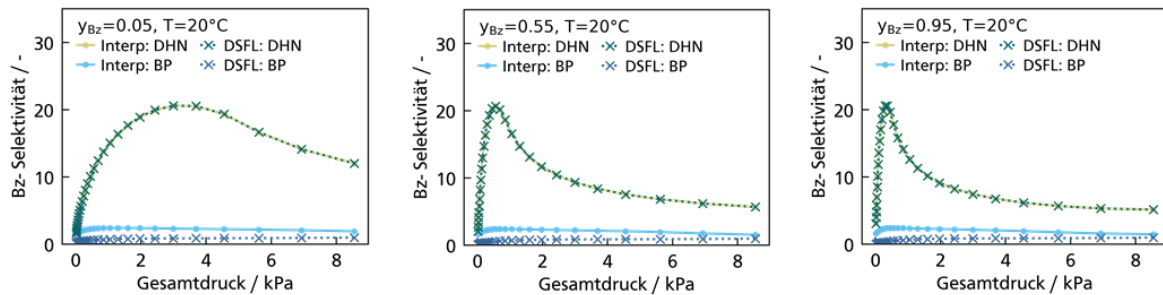


Abbildung 78: Bz-Selektivität von Al-Td-MOF-BP und -DHN, die aus den Reinststoffisothermen (20 °C) über das IAST-Modell berechnet werden. Die experimentellen Daten wurden sowohl über eine Interpolation als auch über das DSFL-Modell beschrieben.

Die Anwendung des IAST-Modells auf die Bz- und Ch-Isothermen bestätigt die auf Grundlage der α_{up} -Werte vermutete kaum existente Bz-Selektivität von Al-Td-MOF-BP, die laut dem IAST-Modell über den gesamten modellierten Druckbereich ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ - 10 kPa) hinweg nicht größer als 2.75 ist. Die Bz-Selektivität des DHN-MOFs nimmt bei 20 °C hingegen Maximalwerte von über 20 an und das sowohl für sehr hohe ($y_{Bz} = 0.95$) und sehr geringe ($y_{Bz} = 0.05$) y_{Bz} -Werte, als auch beim Mischungsverhältnis entsprechend der azeotropen Zusammensetzung ($y_{Bz} = 0.55$), bei der sich die Trennung in thermischen Verfahren als besonders energieintensiv und herausfordernd erweist. Bei Sorptionstemperaturen von 10 °C sinkt der Maximalwert von S_{Bz} für Al-Td-MOF-DHN auf 13.8 (6.4) ab. Die Bz-Selektivität des DHN-MOFs erreicht ihr Maximum bei niedrigen Drücken zwischen ~ 0.4 und 3.0 kPa, was bei einem Dampfdruck von ~ 10 kPa für Benzol in etwa Relativdrücken zwischen 0.04 und 0.3 entspricht, bevor sie mit zunehmenden Druck bis zum Erreichen eines konstanten Wertes von ~ 8.5 bei 20 °C und 3.3 bei 10 °C stetig abnimmt. Die Position des Maximums korreliert mit y_{Bz} . Mit steigenden Bz-Anteilen verschiebt sich das Maximum sowohl bei 20 °C als auch 10 °C zu geringeren Drücken.

Die sinkende Selektivität bei steigendem Druck, die zudem mit sinkenden α_{up} -Werten einhergeht, zeigt, dass Affinitätsunterschiede zwischen Bz- bzw. Ch-Molekülen zum Adsorbens vor allem bei direktem Kontakt mit dessen Oberfläche einen signifikanten Einfluss auf die selektive Bz-Adsorption ausüben. Mit zunehmenden Bedeckungsgrad sinkt der direkte Einfluss der Adsorbensoberfläche auf weitere Adsorptionsprozesse, während sich die Wechselwerkeigenschaften der adsorbierten Phase denen der kondensierten Gasphase annähern. Das resultiert beim Überschreiten eines gewissen Grenzdruckes, der zudem direkt mit dem Bedeckungsgrad korreliert, in der beobachteten Annäherung von S_{Bz} an einen

konstanten Wert, der allerdings noch immer eine präferierte Adsorption von Bz gegenüber Ch indiziert. Die präferierte Wechselwirkung von Benzol mit der Adsorbensoberfläche aber auch mit den bereits adsorbierten Bz- und Ch-Molekülen, lässt sich, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, auf den aromatischen Charakter des Benzols zurückführen.

Sowohl Benzol als auch Cyclohexan wechselwirken vorwiegend über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit der MOF-Oberfläche, die sich sowohl zwischen den negativen Potentialflächen der aromatischen Linker (C-H \cdots π -Wechselwirkungen) als auch zwischen den O-Atomen der SBUs mit den H-Atomen der Bz- bzw. Ch-Moleküle ausbilden.^[238] Die Affinität von Bz gegenüber der Adsorbensoberfläche wird zusätzlich sowohl durch $\pi\cdots\pi$ -Stacking zwischen den Bz-Molekülen und den Linker-Molekülen verstärkt, als auch durch die Wechselwirkung der negativen Bz-Potentialflächen mit den Lithium-Kationen und den ungesättigten Al-Zentren.^[238, 246, 276] Der Effekt des $\pi\cdots\pi$ -Stackings ist zudem für die höhere Gesamtkapazität der Al-Td-MOFs von Benzol im Vergleich zu Cyclohexan verantwortlich. Bei der Multilagen-Adsorption können sich die planaren Bz-Moleküle durch die Ausrichtung ihrer π -Elektronen-Orbitale perfekt parallel übereinander anordnen. Daher kann Benzol im Vergleich zu den eher zufällig gestapelten Cyclohexan-Molekülen eine dichter gepackte Adsorptionsschicht bilden, was in einer insgesamt höheren Zahl adsorbierter Moleküle resultiert. Im Falle eines signifikanten Beitrags der Metallzentren zu den Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen, sollte neben Al-Td-MOF-DHN auch Al-Td-MOF-BP deutliche Bz-Selektivitäten aufweisen. Da dies nicht der Fall ist, können bedeutende Wechselwirkungen zwischen den Bz-Molekülen mit den Metallzentren nahezu ausgeschlossen werden.

Obwohl Al-Td-MOF-BP die höchste Adsorptionskapazität für Benzol und Cyclohexan aufweist, ist es aufgrund der kaum vorhandenen Selektivität nicht als Adsorptionsmittel für die adsorptionsbasierte Trennung von Benzol und Cyclohexan geeignet. Aber auch Al-Td-MOF-DHN bleibt im Vergleich zu literaturbekannten MOFs weit hinter deren Bz-Selektivitäten zurück die bis zu einem absolut Druck von 6 kPa Bz-Selektivitäten von bis zu 10^5 erreichen können.^[238] Neben einer hohen Bz-Selektivität zeichnen sich viele MOFs durch eine geringe Sorptionskapazität aus, wie z.B. CID-23 das bei 25 °C und 0.1 bar eine Bz-Selektivität von 10^4 besitzt aber gleichzeitig lediglich 1 mmol g⁻¹ Benzol adsorbiert. MAF-2^[212] und Mn-MOF-74^[277] hingegen besitzen bei 25 °C eine Adsorptionskapazität von ~ 8.5 mmol g⁻¹, was in etwa der Bz-Kapazität von Al-Td-MOF-DHN entspricht. Im Vergleich zu Al-Td-MOF-DHN, welches eine maximale Bz-selektivität von ~ 20 besitzt, zeigen MAF-2 und MOF-74 Bz-Selektivitäten von je $1.3 \cdot 10^9$ und 5945 (bei 25 °C und 0.1 bar). Diese extrem hohen Werte sind zwar nur qualitativ zu bewerten, da das IAST Modell hier durch vernachlässigbare Ch-Adsorption an seine Grenzen

stößt, aber dennoch spiegelt sich die hohe Bz-Selektivität in den Werten wider, mit der das hier hergestellte Al-Td-MOF-DHN nicht konkurrieren kann. Diese Ergebnisse bestätigen die Simulationsergebnisse von *Mukherjee et al.*, die vorhergesagt haben, dass die C-H \cdots π - und die $\pi\cdots\pi$ Wechselwirkungen nur geringfügigen Einfluss auf die Selektivität haben sollte.^[238]

Einfluss von Dampfsorption auf MOF-Struktur

Im Rahmen der Reproduzierbarkeitsversuche hat sich herausgestellt, dass vor allem die Struktur von Al-Td-MOF-DHN starken Schwankungen ausgesetzt ist. Insbesondere die Reflexe bei ~ 9.5 $(110)_{\text{hkl}}$, 10 und $18^\circ 2\theta$ sind chargenübergreifend starken Intensitätsschwankungen ausgesetzt, was beispielhaft am Al-Td-MOF-DHN der Charge DS14 und DS15 in Abbildung 79a gezeigt wird. Das Aktivieren dieser beiden Proben bei 120°C und 10^{-8} bar führt zu einem Intensitätsverlust der Reflexe bei 9.5 und $18.5^\circ 2\theta$ im Vergleich zu dem Reflex bei $10^\circ 2\theta$ (Abbildung 79b). Dieser Effekt fällt vor allem für DS15 besonders deutlich aus, sodass die Beugungsmuster der Al-Td-MOFs nach dem Ausheizen nahezu identisch sind.

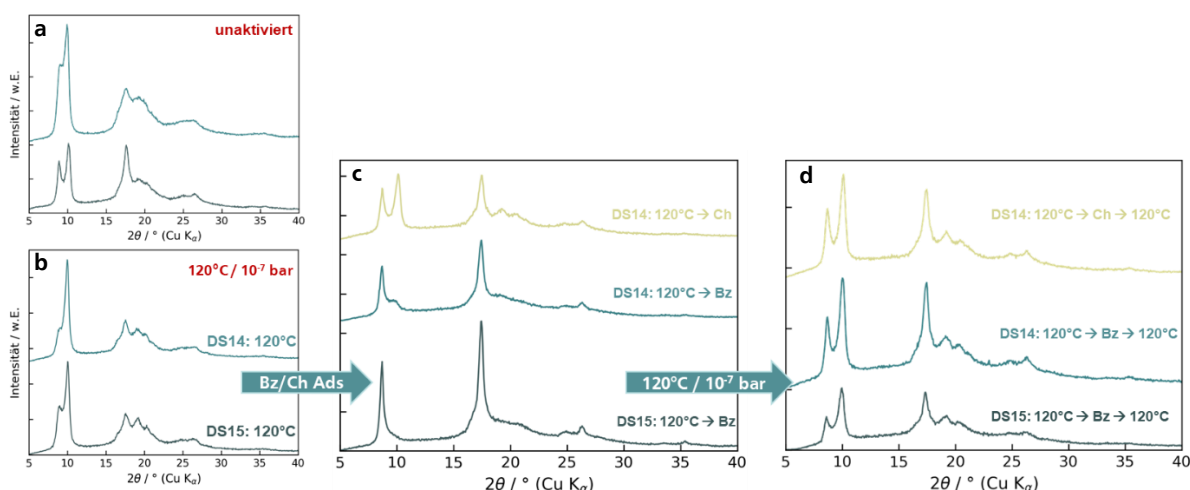


Abbildung 79: Einfluss der MOF-Aktivierung und der Bz- bzw. Ch-Adsorption auf die PXRD-Beugungsmuster von Al-Td-MOF-DHN am Beispiel der Chargen DS14 und DS15.

Daraufhin wird erstmals der Einfluss der Dampfsorption auf die strukturellen MOF-Eigenschaften an den DS-Chargen des DHN basierten Al-Td-MOFs mittels PXRD überprüft (Abbildung 79c). Sowohl DS14 als auch DS15 reagieren auf den Kontakt mit Bz- und Ch-Dampf durch den erneuten Intensitätsanstieg der Reflexe bei 9.5 $(110)_{\text{hkl}}$ und $18.8^\circ 2\theta$ $(111)_{\text{hkl}}$ bzw. durch den Intensitätsverlust des Reflexes bei $10^\circ 2\theta$ und der breiten Reflexansammlung bei $\sim 20^\circ 2\theta$. Während es bei der Ch-Adsorption bei dem Intensitätsverlust bleibt, verschwinden diese beiden Reflexe bei Kontakt mit Bz-Dampf nahezu. Dieser Effekt lässt sich teilweise durch erneutes 18-stündiges Aktivieren wieder umkehren (Abbildung 79d). Die allgemein beobachteten Diffraktogramm-übergreifenden Intensitätsunterschiede des gesamten Beugungsmusters werden durch unterschiedliche Probenmengen auf den Proben Tellern

verursacht. Die PXRD-Messungen werden sukzessive an einer einzigen Probe durchgeführt, die erst in einer kurzen 9 mm *Autosorb* Messzelle aktiviert wird, dann auf den XRD-Probenhalter überführt wird und nach der Messung erneut in eine *Autosorb*-Messzelle für die anschließenden Physisorptionsexperimente gegeben wird. Für das erneute Ausheizen wird dieser Prozess wiederholt. Bei jedem Umfüllen von der Physisorptionsmesszelle auf den XRD-Probenhalter kommt es zu groben Probenverlusten, die sich in einer Verringerung der Gesamtintensität in den PXRD-Beugungsmustern äußern. Die Beobachtung der DS-MOFs konnten anhand der PS-Charge größtenteils reproduziert werden, wobei sich dort der Einfluss der Ch-Sorption nicht von dem der Bz.-Adsorption unterscheidet. (Abbildung 80) Zusätzlich wird der Einfluss der N₂-Sorption auf die Kristallstruktur untersucht, die jedoch keine Veränderung hervorruft.

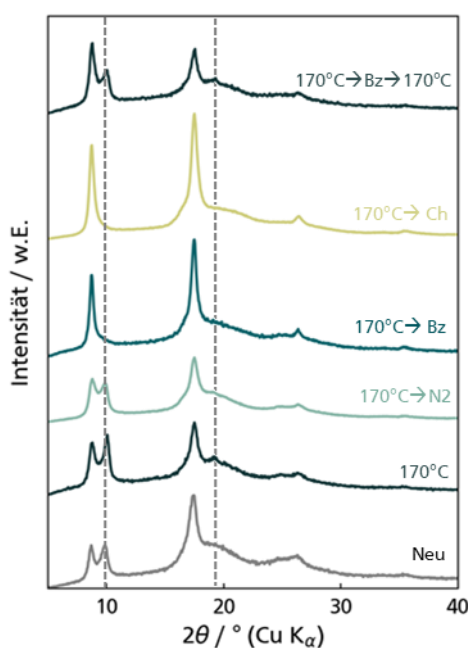


Abbildung 80: Einfluss der Aktivierung (170 °C) und der Bz- bzw. Ch-Adsorption auf die PXRD-Diffraktogramme von PS-Al-Td-MOF-DHN.

Wenn von der Diskrepanz zwischen simulierten und experimentellen Reflexpositionen abgesehen wird, sind zwei Netzebenen besonders anfällig für Veränderungen während des Adsorptionsprozesses. Dabei handelt es sich um die (110)-Ebenenschar bei $\sim 9.5^\circ 2\theta$, die der Flächendiagonalen entspricht, und um die (111)-Schar bei $18.9^\circ 2\theta$, die die Raumdiagonale umfasst. Diese Netzebenen bilden die Hohlräume, in denen Adsorptionsprozesse stattfinden. Während der Adsorption sinkt die Elektronendichtedifferenz zwischen diesen Netzebenen, was sich in den Beugungsmustern in einer verringerten Intensität widerspiegeln kann. Diese Vorhersage trifft jedoch lediglich auf den (111)er Reflex zu. Anstelle des (110)er Reflexes

verliert der benachbarte Reflex bei $10^\circ 2\theta$ bei Bz- bzw. Ch-Kontakt an Intensität. Das bestätigt die Vermutung, dass neben der modellierten Kristallstruktur eine weitere Phase in dem Al-Td-MOF vorhanden ist, der der Reflex bei $\sim 10^\circ 2\theta$ zuzuordnen ist. Die zugehörige Netzebenenschar scheint wie die modellierte (110)-Schar einen großen Anteil der Porenwände auszumachen. Das Absinken der Reflex-Intensität bei Kontakt mit Bz- und Ch-Dampf indiziert, dass zwar zwei verschiedene porenbildende kristalline Phasen im Al-Td-MOF-DHN vorliegen, die Adsorption der organischen Dämpfe allerdings überwiegend in der nicht identifizierten zweiten Phase abläuft. Auch der Intensitätsanstieg des 10° -Reflexes nach der initialen Aktivierung des DHN-MOFs, lässt sich auf diese Weise erklären. Nach der Synthese scheinen sich noch Lösemittelreste in den Poren der nicht identifizierten zweiten Phase zu befinden, die

die Elektronendichtedifferenz zwischen den Netzebenen und damit auch die zugehörige Reflexintensität abschwächen. Ein solch selektives Adsorptionsverhalten kann beispielsweise auch bei der Adsorption von CO₂ und CH₄ auf ZIF-7 beobachtet werden, dessen Kristallstruktur sich zwar aus drei verschiedenen Porentypen zusammensetzt, Adsorption aber lediglich in einem davon beobachtbar ist.^[220-221] Wird dieser Effekt gleichzeitig von Porendeformationseffekten überlagert, kann das zu einer Verschiebung der zugehörigen Reflexe hin zu kleineren Winkeln führen, was sich in einem Intensitätsanstieg nahegelegener benachbarter Reflexe wie denen bei 9.5 und 17.25° 2θ äußern würde. Die Adsorption der kleinen N₂-Moleküle scheint dagegen unspezifisch in beiden Kristallphasen abzulaufen. Im Vergleich zu Al-Td-MOF-DHN führt der Kontakt mit Bz- und Ch-Dampf weder in Al-Td-MOF-HC noch in Al-Td-MOF-BP zu einer Veränderung der Intensitätsverhältnisse in den jeweiligen PXRD-Beugungsmustern, was über die gesamte Porenstruktur gleichmäßig verteilte Adsorptionsprozesse indiziert.

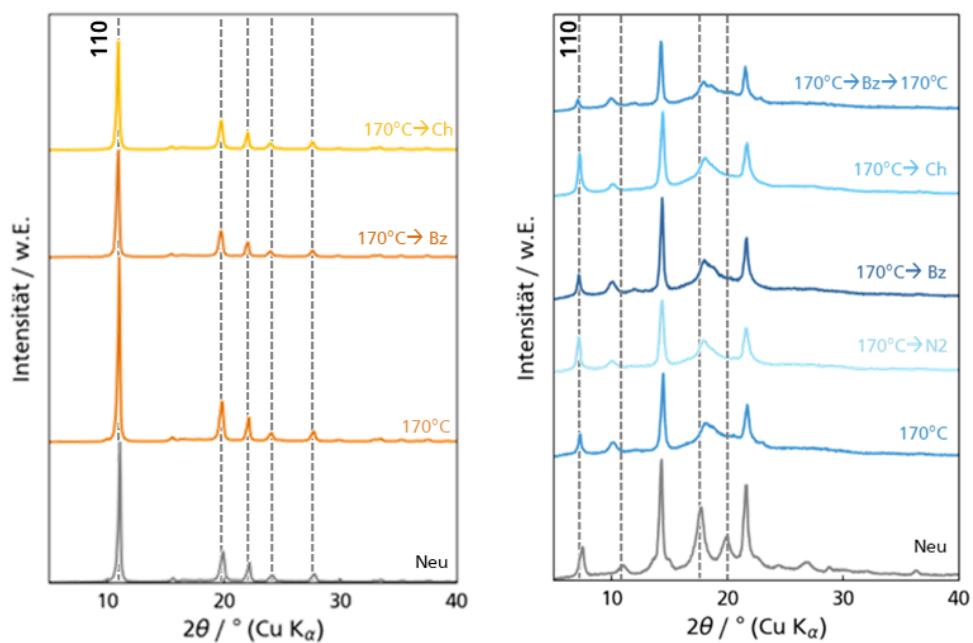


Abbildung 81: Einfluss der Aktivierung (170 °C) und der Bz- bzw. Ch-Adsorption auf die PXRD-Beugungsmuster von PS-Al-Td-MOF-HC (links) und Al-Td-MOF-BP (rechts).

Das Beugungsmuster von Al-Td-MOF-BP zeigt jedoch deutliche Unterschiede nach der initialen 18-stündigen Aktivierung. Neben einer signifikanten Abnahme der Fernordnung, was sich in fehlenden Reflexen bei hohen 2θ-Winkeln äußert, fallen auch die Reflexe bei 18 und 20° 2θ, die zuvor voneinander getrennt waren, in einen einzigen breiten Reflex zusammen. Die Aktivierungstemperatur dieses MOFs muss dementsprechend für zukünftige Versuche optimiert werden.

4.3.2 HCPs zur Gasphasenseparation von Benzol und Cyclohexan

Auch von den hergestellten HCPs soll der Einfluss der Ausdehnung des aromatischen Systems der im HCP verbauten Monomere auf die Trenneigenschaften von Benzol und Cyclohexan untersucht werden. Zur Berechnung von α_{up} , ΔH_{ads} und S_{ads} werden die Reinstoffisothermen der 144-HCPs untersucht, welche entsprechend der N₂-Sorptionsexperimente die größte strukturelle Ähnlichkeit aufweisen, die in Tabelle 20 nochmals aufgelistet sind. In Abbildung 82 wird die Benzol-Sorption der drei untersuchten HCPs direkt über der von Cyclohexan dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Desorptionskurve verzichtet. Die vollständigen Isothermen am Beispiel der Messungen bei 20 °C können Abbildung 113 im Anhang entnommen werden.

Tabelle 20: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften der HCPs B144, N144 und A144.

	$SSA_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$SSA_{\mu p, DFT} / \text{mL g}^{-1}$	$V_{tot} / \text{mL g}^{-1}$	$V_{\mu p, DFT} / \text{mL g}^{-1}$	$SSA_{\mu p, DFT} / SSA_{DFT}$
B144	974	539	0.77	0.24	0.62
N144	450	285	0.36	0.11	0.67
A144	923	54	0.67	0.25	0.71

Die Isothermen der 144-HCPs lassen sich in ihrer Adsorption alle dem IUPAC Typ II zuordnen und zeichnen sich zusätzlich, wie die entsprechenden N₂-Isothermen, durch eine ausgeprägte Niederdruckhysterese aus, deren Ursprung vermutlich auf *Pore Blocking* oder Netzwerkeffekte wie Quellung zurückgeführt werden kann. In Kapitel 4.4 wird die Adsorption von Benzol und die zugehörigen Isothermen im Detail hinsichtlich potenzieller Netzwerkeffekte diskutiert.

Aus dem Vergleich der Reinstoff-Isothermen geht hervor, dass die Bz-Kapazität die von Ch bei der Adsorption auf allen 144-HCPs über den gesamten gemessenen p -Bereich übersteigt. Eine Ausnahme bildet die Adsorption von B144 bei 10 °C, für die die Kapazität beider Adsorptive näherungsweise identisch ist. Diese Beobachtung geht bei der Ch-Adsorption im Vergleich zu der von Benzol mit einer Verschiebung des Drucks $p_{rel,mono}$ zu größeren Werten einher (siehe Tabelle 21). Bei 20 °C ist die Oberfläche von B144 beispielsweise schon bei einem Relativdruck von 0.39 vollständig mit Bz-Molekülen belegt, während die vollständige Monolage bei der Ch-Adsorption lediglich bei $p_{rel,mono} \sim 0.59$ ausgebildet ist. Bei N144 und A144 verschiebt sich $p_{rel,mono}$ sogar um ~ 0.35 . Beide Beobachtungen lassen auf eine größere Affinität der Bz-Moleküle gegenüber der Adsorbensoberfläche im Vergleich zu den Ch-Molekülen schließen. Letzteres deutet zudem auf eine erhöhte Bz-Selektivität im Zusammenhang mit der Längenausdehnung des aromatischen Systems des eingesetzten Monomers hin. Die $p_{rel,mono}$ -Differenz zwischen Bz- und Ch-Adsorption beträgt für das B144-HCP nur ~ 0.29 ,

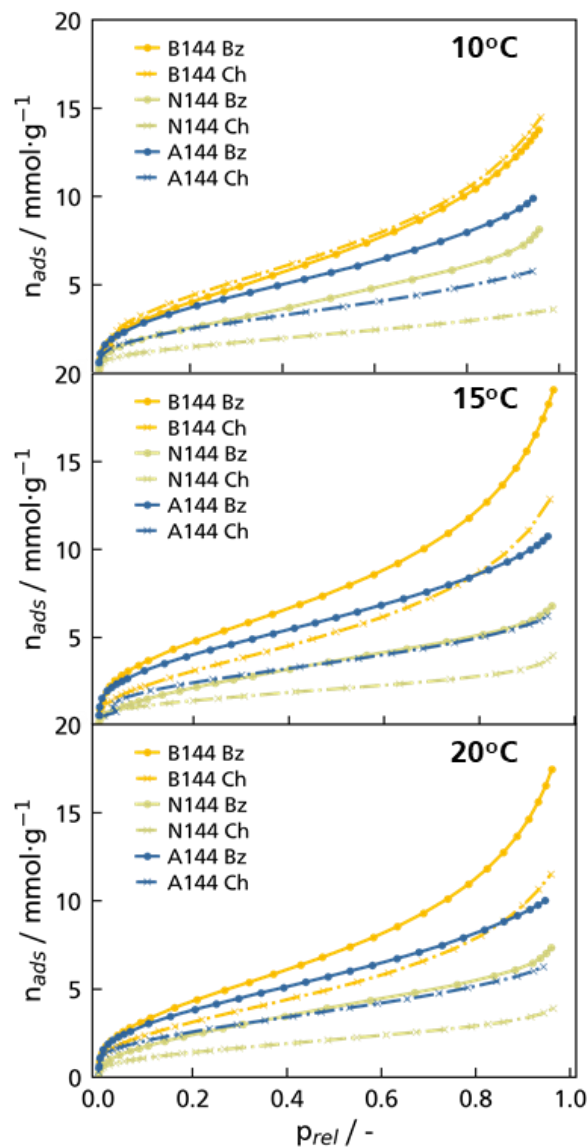


Abbildung 82: Vergleich der Bz- und Ch-Adsorption auf den 144.HCPs bei 10, 15 und 20 °C.

während die Differenz für N- und A144 bei 0.35 liegt. Auch das Verhältnis der Kapazitäten zwischen Bz- und Ch-Adsorption α_{up} liegt für B144 für jede gemessene Temperatur unterhalb der jeweiligen Werte von N144 und A144. Anders als bei den MOFs zeigen die HCPs allerdings nicht bei niedrigen Beladungen die höchsten *Uptake*-Faktoren, sondern steigende Werte mit zunehmendem Gleichgewichtsdruck und damit auch eine wachsende Beladung. Bei einer Messtemperatur von 20 °C steigt α_{up} von B144 von 1.24 bei $p_{rel} \sim 0.01$ auf 1.42 bei einem Relativdruck von ~ 0.8 . Der stärkste Anstieg ist bei N144 beobachtbar, wo α_{up} von 1.33 auf 1.97 steigt. Hier zeigt sich, dass das Adsorptionspotential beider Adsorbentien gegenüber der HCP-Porenwände ausreichend groß ist, um die Poren bei den gemessenen Relativdrücken nahezu vollständig zu füllen. Um tatsächliche Affinitätsunterschiede bei niedriger Beladung feststellen zu können,

müssen die Isothermen bei geringeren Drücken aufgenommen werden. Allerdings werden die Messungen bereits an den Sensitivitätsgrenzen der Drucksensoren durchgeführt. Die mit dem Druck steigenden *Upscale*-Faktoren weisen auf die stärkeren Wechselwirkungen hin, die sich wie oben diskutiert, zwischen adsorbierten Bz-Molekülen in Multilagen im Vergleich zu denen zwischen einzelnen Ch-Molekülen ausbilden können.

Die Trends der *Upscale*-Faktoren α_{up} (Verhältnis der Kapazität der Bz- und Ch-Adsorption bei ausgewähltem Relativdruck) werden mit den mittels IAST-Modell berechneten Selektivitäten verglichen, die in Abhängigkeit vom Druck bei Versuchstemperaturen von 20 °C in Abbildung 83 gezeigt sind. Wie auch bei den Al-MOFs wurden die Isothermen zur Berechnung des

Tabelle 21: Kapazitätsverhältnis α_{up} der Bz- und Ch-Adsorption bei ausgewählten Relativdrücken; Druck bei der entsprechend der BET-Gleichung eine vollständige Monolage ausgebildet ist.

p_{rel}	B144	N144	A144	B144	N144	A144	BCMBP	B144	N144	A144
	10 °C			15 °C				20 °C		
0.01		1.50	1.50	1.47	0.77	2.54	1.27	1.24	1.33	1.31
0.1	0.91	1.64	1.46	1.65	1.34	2.11	1.35	1.35	1.66	1.43
0.3	0.94	1.77	1.53	1.52	1.63	1.95	1.35	1.39	1.81	1.50
0.8	0.98	2.07	1.59	1.44	1.85	1.85	1.45	1.42	1.91	1.55
$p_{Bz,mono}$	0.44	0.24	0.51					0.39	0.27	0.49
$p_{Ch,mono}$	0.69	0.69	0.89					0.59	0.71	0.84

Spreizdruckes π im Rahmen der IAST-Modellierungen sowohl über die *built-in* Interpolation des *pyIAST*-Programms^[250] als auch über das manuell berechnete DSFL-Modell mathematisch beschrieben. Während beide Herangehensweisen für die Modellierung des A144-HCPs zu nahezu identischen Kurvenverläufen der druckabhängigen Bz-Selektivität führen, liegen die DSFL-basierten Selektivitäten bei B- und N144-HCP vor allem im Niederdruckbereich leicht unterhalb der interpolationsbasierten Ergebnisse. Letztere werden im Folgenden zum Vergleich der HCP-Selektivitäten herangezogen. Die DSFL-basierten Selektivitäten werden, wenn nötig, in Klammern dahinter aufgeführt. Zusätzlich fällt auf, dass der Selektivitätsverlauf unabhängig von den Bz-Anteilen im Ausgangsgasgemisch zu sein scheint. Die S_{Bz} -Kurven aller HCPs steigen bis zum Erreichen eines Druckes von ~ 1 kPa ($p_{rel} \sim 0.1$) steil an, bevor sie bei ~ 2 kPa ($p_{rel} \sim 0.2$) einen relativ konstanten Wert annehmen, der für B144 bei ~ 2 liegt und für N144 und A144 auf Werte von ~ 2.75 bzw. ~ 2.3 ansteigt. Die Einstellung der beobachteten Gleichgewichtsselektivität lässt sich auf näherungsweise gleichbleibende Wechselwirkungen zwischen den Adsorptiv-Molekülen mit denen bereits ausgebildeter Adsorbat-Komplexen während der Ausbildung von Multilagen erklären. Wie beim Vergleich der *Uptake*-Faktoren ist auch hier ein Anstieg der berechneten Bz-Selektivitäten mit der Längenausdehnung des delokalisierten π -Elektronensystems in den HCPs feststellbar. Das trifft auch auf den initialen Selektivitätssprung zu, der für B144 bei einem S_{Bz} -Wert von ~ 1.25 (1.75) endet, während er für N144 und A144 mit Bz-Selektivitätssprüngen von ~ 2.25 (DSFL 1.75) bzw. ~ 2.1 fast doppelt so groß ist. Allerdings scheint die Längenausdehnung des aromatischen Systems nur bis zum Überschreiten eines gewissen Grenzwertes Einfluss auf die Bz-Selektivität zu haben. Wird dieser überschritten, führt eine Vergrößerung des delokalisierten π -Systems zu keiner weiteren Verbesserung der Selektivität, was sich in den sehr ähnlichen α_{up} - und S_{Bz} -Werten von N144 und A144 äußert.

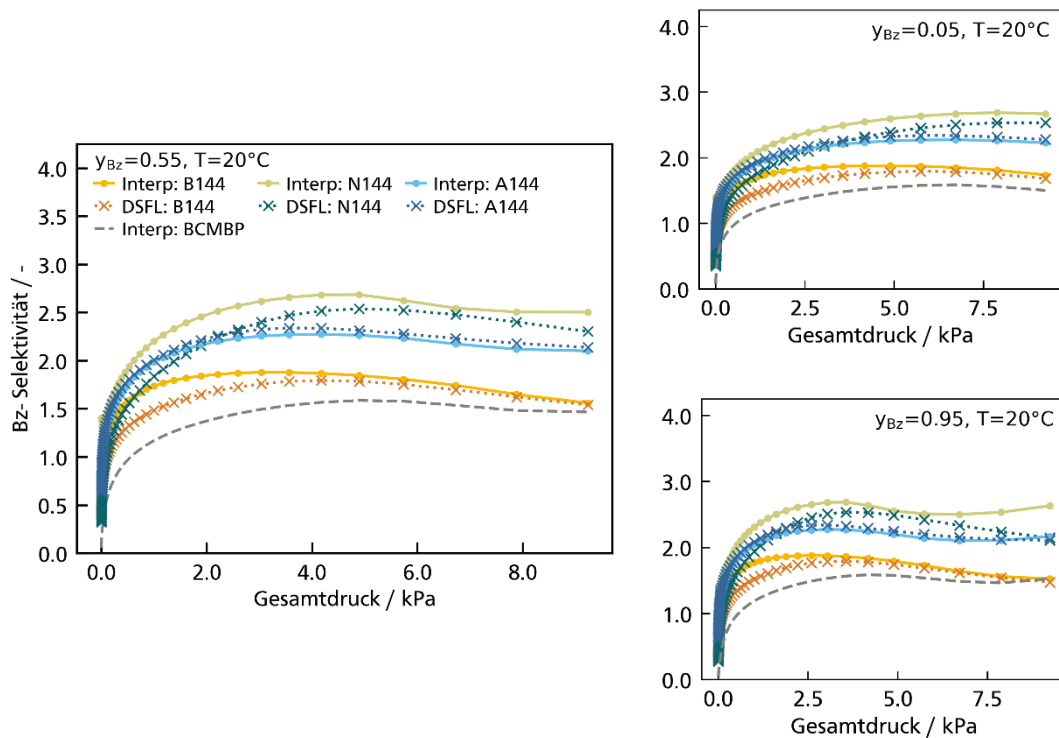


Abbildung 83: Bz-Selektivität von B144, N144 und A144 die aus den Reinstoffisothermen (20 °C) über das IAST-Modell berechnet werden. Die experimentellen Daten wurden sowohl über eine Interpolation, als auch über das DSFL-Modell beschrieben.

Die hier hergestellten HCPs werden zusätzlich mit einem intern vernetzten 4,4'-Bis-(Chloromethyl)-1,1'-Biphenyls (BCMBP) HCP verglichen, Dieses BCMBP-HCP wurde in Vorarbeiten dieser Arbeit hergestellt und ebenfalls hinsichtlich der Adsorption von Benzol und Cyclohexan untersucht.^[128] Wie auch bei den Al-Td-MOFs zeigt das Biphenyl-basierte HCP im Vergleich zum Naphthalin-basierten Adsorbens auch eine verringerte Selektivität. Die Selektivität des BCMBP-HCPs gleicht der des Benzol-basierten HCPs bei hohen Drücken von ~ 9.5 kPa, was die Vermutung bestätigt, dass die Anwesenheit ausgedehnter konjugierte π -Systeme durch ausgeprägtere $\pi \cdots \text{H} \cdots \text{C}$ und $\pi \cdots \pi$ - Wechselwirkungen die Affinität von Benzol stärker beeinflussen als die von Cyclohexan.

Diese Vermutung soll ferner durch Berechnungen der Adsorptionwärme ΔQ_{ads} ($= -\Delta H_{\text{ads}}$) validiert werden, wobei ΔQ_{ads} unter anderem mit der *ASIQwin*-Software von *Quantachrome* entsprechend des in Kapitel 2.5 beschriebenen Vorgehens berechnet wurde. Zur Bestimmung isosterer Wertepaare ($p|T$) verschiedener Isothermen, müssen konkrete Wertepaare der Isothermen interpoliert werden. Dabei greift die Software nicht auf einen Fit der Datenpunkte durch ein klassisches Isothermenmodell zurück, sondern wählt einen empirischen Ansatz indem sie linear zwischen einzelnen Datenpunkten interpoliert. Konkret hat dies zur Folge, dass die Ergebnisse der Modellierung stark von fluktuierenden Datenpunkten beeinflusst wird, was vor allem im Kontext der festgestellten Messartefakte im Niederdruckbereich von Bedeutung ist.

Um den Einfluss fluktuierender Datenpunkte zu minimieren, wurde deshalb ΔQ_{ads} zusätzlich entsprechend dem in Kapitel 2.5 beschriebenen Vorgehen auf Grundlage DSFL-gefitteter Isothermen modelliert.

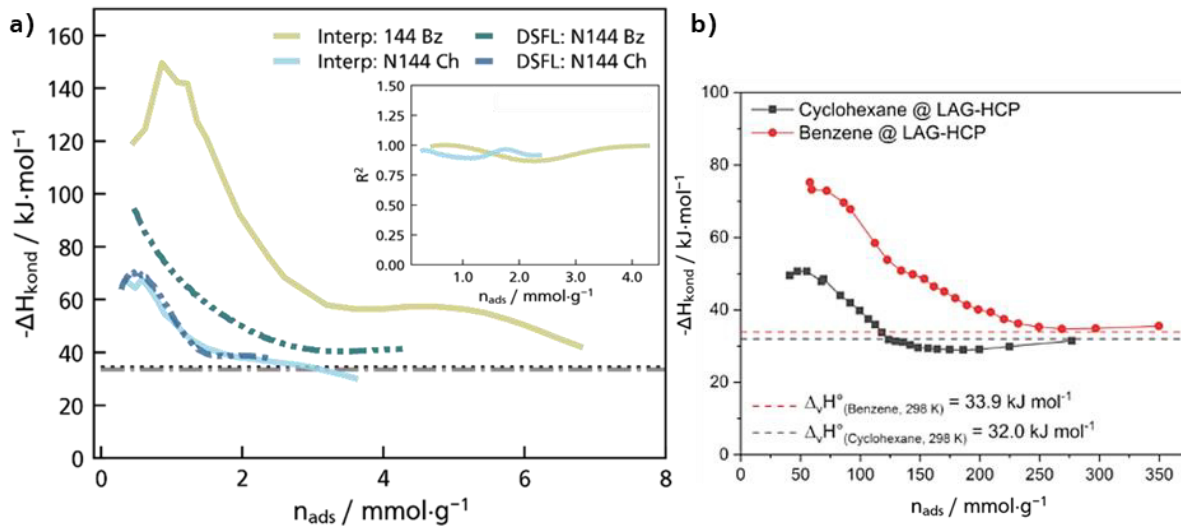


Abbildung 84: a) Isostere Adsorptionswärme der Bz- und Ch Adsorption auf N144 berechnet auf Basis der linearen Isothermen-Interpolation und des DSFL-Modells. Das Bestimmtheitsmaß der DSFL-Variante ist im Plot-Inlet gezeigt. b) Literaturdaten der Adsorptionswärme eines intern vernetzten BCMBP-basierten HCPs.

Die Anwendung des *Arrhenius*-Ansatzes zur Berechnung der Adsorptionswärme beschränkt sich auf Isothermen, deren Sorptionskapazität mit steigender Temperatur entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts sinkt.^[278] Die beschriebene Annahme wird dabei allerdings lediglich von der Probe N144-HCP erfüllt. Die Sorptionsisothermen von B144 und A144 weisen beide vor allem im Niederdruckbereich Temperaturanomalien auf, die zum Teil auf die oben beschriebenen Messartefakte durch ein zeitweise defektes Druckmessgerät zurückführbar wären. Ebenso können auch etwaige Netzwerkeffekte für die beobachtete Temperaturanomalie im Niederdruckbereich verantwortlich sein, die beispielsweise durch die Benzoladsorption initiiert werden. Die Ergebnisse von A144 und B144 sind im Anhang in Abbildung 117 inklusive der zugehörigen Bestimmtheitsmaße R^2 abgebildet. Die geringen Werte von R^2 bei niedrigen Beladungen, die für B144 Minimalwerte von ~ 0.3 (Ch) und ~ 0.7 (Bz) annehmen und für A144 sogar auf beinahe Null abfallen, verdeutlichen dass der Temperaturverlauf nicht dem *Arrhenius*-Ansatz folgt und dieser somit ungeeignet zur Berechnung der Adsorptionswärme ΔQ_{ads} ist.

Bei der Adsorption auf N144 liegen die isosteren ΔQ_{ads} -Werte der Bz-Sorption über die gesamte modellierte Beladung hinweg über den entsprechenden Werten der Ch-Adsorption. Bei kleinen Beladungen von $\sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ beträgt die Differenz 60 (ASIQwin) bzw. $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (DSFL). Bei hohen Beladungen nähert sich die integrale Adsorptionswärme erwartungsgemäß dem Wert

der Verdampfungsenthalpie ΔQ_{vap} von Benzol bzw. Cyclohexan. Die modellierten ΔQ_{ads} -Daten des N144 HCPs spiegeln deutlich die erhöhte Affinität der Bz-Moleküle gegenüber der HCP-Oberfläche im Vergleich zu der Affinität der Ch-Moleküle wider. Die Qualität der *Arrhenius*-Fits wird durch das durchgängig hohe Bestimmtheitsmaß von über 95 % bestätigt, aus dessen Steigung die isostere Stoffmenge in jedem Punkt der integralen Adsorptionswärme berechnet wird. Auch die integrale Sorptionswärme der Bz- und Ch-Sorption auf dem BCMBP-HCP der Literatur, das ebenfalls mit Hilfe der *ASIQwin*-Software berechnet wurde, zeigt für Benzol eine erhöhte Affinität gegenüber der Adsorbensoberfläche. Die Bz-Adsorptionswärme übersteigt die von Cyclohexan bei geringen Beladungen von $\sim 2.2 \text{ mmol g}^{-1}$ um 25 kJ mol^{-1} . Gleichzeitig kristallisiert sich auch bei der Betrachtung von ΔQ_{ads} die höhere thermodynamische Selektivität des Naphthalin-basierten HCPs im Vergleich zum BCMBP-basierten heraus. Die Differenz zwischen der Adsorptionswärme von Benzol und Cyclohexan fällt von $\sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Adsorption auf N144-HCP auf 25 kJ mol^{-1} für die Adsorption auf dem BCMPB-HCP ab.

Allgemein scheint Naphthalin als Monomerbaustein im Vergleich zu BCMBP stärkere Wechselwirkungen sowohl mit den Bz- als auch mit den Ch-Adsorptiv-Molekülen ausbilden zu können, was sich in der insgesamt höheren Adsorptionswärme des N144-HCP äußert. Diese erreicht für die Bz-Adsorption Maximalwerte von 150 kJ mol^{-1} und für Cyclohexan $\sim 70 \text{ kJ mol}^{-1}$, während für das BCMBP-HCP lediglich maximale ΔQ_{ads} -Werte von ~ 75 bzw. $\sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Bz- und Ch-Adsorption modelliert wurden.

Im Vergleich mit den MOFs wird deutlich, dass deren Selektivitäten, mit Maximalwerten von 20, deutlich über denen der HCPs liegen. Die Naphthalin-basierten Adsorbentien Al-Td-MOF-DHN und N144-HCP unterscheiden sich in ihrer Bz-Selektivität um einen Faktor von 5. Das hebt die zusätzliche Relevanz der anorganischen SBUs neben den Wechselwirkungen mit den organischen Linker-Einheiten für die Selektivität der Bz-Adsorption im Vergleich zu der von Cyclohexan hervor. Dies deckt sich mit Beobachtungen in der Literatur.^[238]

4.4 Benzol-Adsorption auf HCPs

Bei der Adsorption von Benzol auf HCPs wurden eine Reihe ungewöhnlicher Phänomene beobachtet, welche sich nicht durch klassische Theorien des Adsorptionsprozesses erklären lassen können. Durch die strukturierte Variation des Vernetzungsgrades der 1xx-HCPs, sowie deren detaillierter Charakterisierung in Kapitel 4.1, lassen sich die Beobachtungen im Kontext von kinetischen und netzwerkbedingten Effekten, wie zum Beispiel Quellung, einordnen und mit Berichten aus der Literatur vergleichen. Die Resultate werden im ersten Abschnitt des

folgenden Kapitels vorgestellt. Im Rahmen der Datenanalyse zeigte sich zudem, dass die Benzol-Messungen auf den HCPs variierender Monomere zu den gleichen Beobachtungen und Trends führen, weshalb sich im Folgenden hauptsächlich auf die B-HCPs bezogen wird. Die relevanten Physisorptionsdaten aller HCPs sind für die B-HCPs in Abbildung 85, für die N-HCPs in Abbildung 86 und für die Anthracen-basierten HCPs in Abbildung 119 im Anhang zusammengestellt.

Abschließend wird das Quellvermögen bzw. Quellvolumen der B-HCPs anhand zwei verschiedener Methoden abgeschätzt. Zum einen wird die Differenz aus maximaler Bz- und N₂-Sorptionskapazität aus den automatisierten Physisorptionsmessungen mit der *Auto*- und der *Quadratorb* als Kennzahl herangezogen. Zum anderen wird die Quellung anhand des Höhenunterschieds eines HCP-Festbettes bestimmt, der sich nach 18-stündiger Bz-Dampf-Exposition im Exsikkator einstellt. Für diesen Vorgang wurde im Rahmen dieser Arbeit ein eigenes Experiment entwickelt, auf welches in zweiten Abschnitt, Kapitel 4.4.2, eingegangen wird.

4.4.1 Benzol-Adsorptionskapazität – Einfluss des Vernetzungsgrads

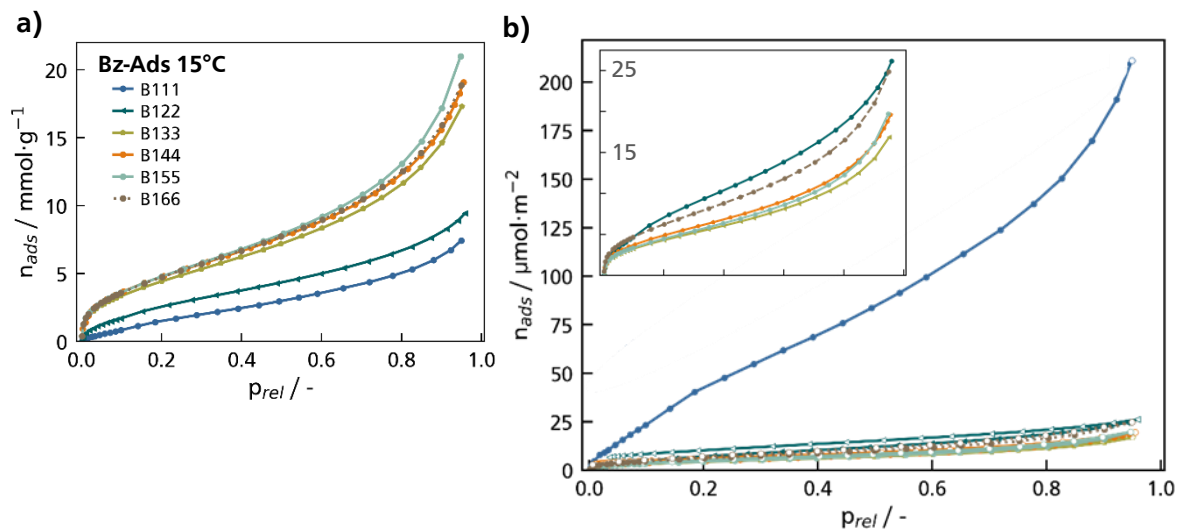


Abbildung 85: Bz-Adsorption bei 15 °C auf den B-HCPs. a) Adsorbensmassenspezifische Adsorption. b) Auf Adsorbensoberfläche normierte Isothermen. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Desorption in diesem Plot verzichtet.

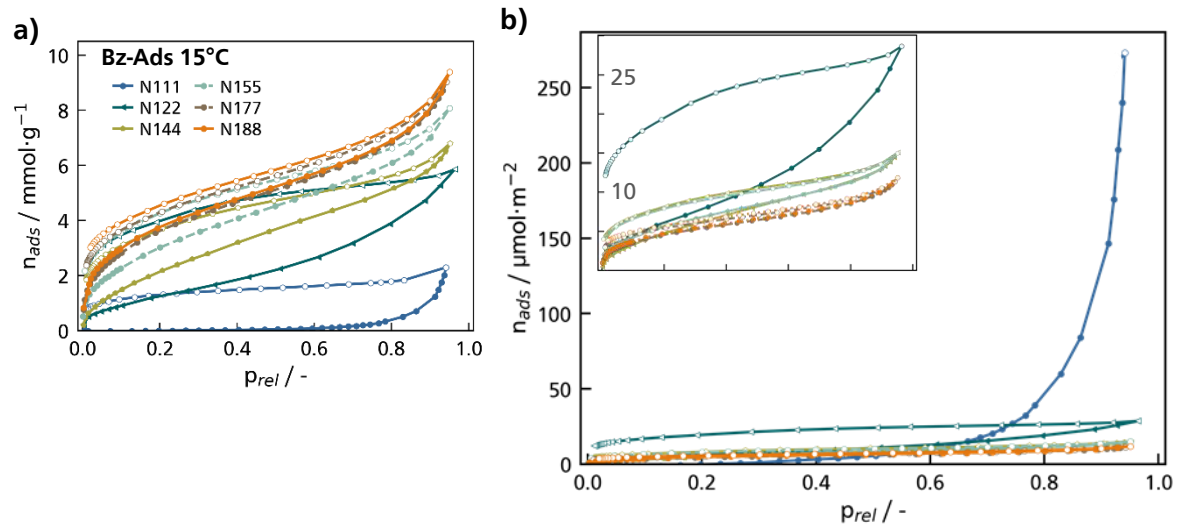


Abbildung 86: Bz-Adsorption bei 15 °C auf den N-HCPs. a) Adsorbensmassespezifische Adsorption. b) Auf Adsorbensoberfläche normierte Isothermen.

Alle gemessenen Bz-Isothermen der B-, N, und A-HCPs entsprechen in der Adsorption der IUPAC Typ II Isotherme, die sich zusätzlich, wie die entsprechenden N_2 -Isothermen, durch eine ausgeprägte Hysterese auszeichnen, welche sich bis in den Niederdruckbereich $p_{rel} < 0.05$ erstreckt. Die Thematik der Hysterese wird an späterer Stelle in diesem Kapitel genauer untersucht. Die Benzolkapazität nimmt sowohl innerhalb der Benzol-basierten, als auch der Naphthalin und- Anthracen-basierten HCPs mit steigendem Vernetzungsgrad zu. Bereits in Kapitel 4.1 konnte gezeigt werden, dass bei den hier hergestellten HCPs mit steigender Vernetzung eine höhere Konzentration polarer Netzwerkfehlstellen einhergeht. Dies sollte zu abnehmenden Wechselwirkungskräften zwischen dem unpolaren Benzol-Molekülen und dem zunehmend polarer werdenden HCP-Netzwerken führen, weshalb mit einer sinkenden statt einer wachsenden Kapazität bei steigendem Vernetzungsgrad zu rechnen wäre. Folglich lässt sich diese Beobachtung größtenteils mit der höheren SSA und dem höheren zugänglichen Porenvolumen der hochvernetzten HCPs begründen, weshalb in Abbildung 85 und Abbildung 86 neben den klassischen massespezifischen Isothermen auch die SSA-normierten Isothermen dargestellt werden. Mittels SSA-Normierung zeigt sich in den Isothermen auch die zu erwartende Umkehr der beobachteten Adsorptionskapazitäten, die nun mit steigendem Vernetzungsgrad und der damit einhergehenden wachsenden Netzwerkpolarität sinken. Besonders stechen dabei die niedrig vernetzten HCPs B111 und N111 hervor, die pro Quadratmeter mehr als 200 bzw. 250 μmol Benzol adsorbieren, während die restlichen HCPs maximal ca. 27 ml m^{-2} aufnehmen. Eine Ausnahme von diesem Trend stellt B166 dar, dessen hohe Fehlstellenkonzentration sogar trotz steigender Linker-Konzentration in der Reaktionslösung zu einer beobachtbaren Abnahme des Vernetzungsgrads bzw. der Porosität führt. Die daraus resultierende hohe Polarität, die mittels Wasserdampfadsorption nachgewiesen

werden konnte, sollte zu einer signifikant verringerten Bz-Aufnahme im Vergleich zu den anderen B-HCPs führen. Stattdessen gleicht die Kapazität des B166 nahezu über den gesamten Druckbereich hinweg der des niedrig vernetzten und unpolaren B122-HCPs. Folglich scheint die Adsorbens-Adsorbat-Affinität bei der Bz-Sorption auf den untersuchten HCPs nur von zweitrangiger Bedeutung zu sein. Die gesteigerte Sorptionskapazität von B166 im Vergleich zu den hochvernetzten B-HCPs wird höchstwahrscheinlich durch Quellung verursacht, die auf die verringerte Vernetzung des B166 zurückgeführt werden kann.

Vergleich der Benzol- und Stickstoff-Adsorption

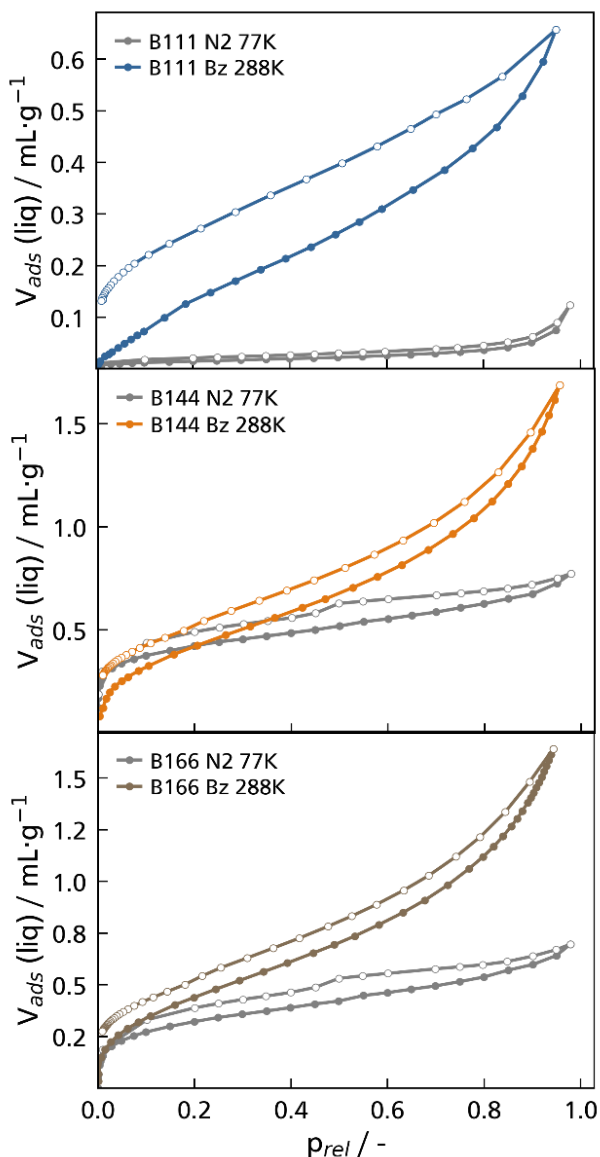


Abbildung 87: Vergleich des adsorbierten Volumens der Bz-Isothermen ausgewählter B-HCPs mit den entsprechenden N₂-Messungen (grau).

Abbildung 87 stellt die N₂- und die Bz-Sorptionsisothermen ausgewählter B-HCPs direkt gegenüber, wobei zur Kompensation der unterschiedlichen molaren Volumina der Bz- und N₂-Moleküle anstelle der adsorbierten Stoffmenge das adsorbierte Volumen $V_{ads,liq}$ verglichen wird, das unter Annahme der Bulkdicke der flüssigen Adsorptive berechnet wurde. In Tabelle 22 werden zusätzlich die N₂- und die Bz-Isothermen der B-HCPs bezüglich ihrer maximalen Sorptionskapazität sowie dem Druck, bei dem die Monolagenbildung bzw. Mikroporenfüllung abgeschlossen ist, verglichen. Die Gegenüberstellung der N₂-Physisorptionsdaten mit denen von Benzol zeigt, dass die Steigung der Bz-Isothermen des initialen *Uptakes* bei $p_{rel} < 0.05$ bei hoher Vernetzung im Vergleich zu den N₂-Isothermen signifikant verringert ist, was folglich zu einer Verschiebung von $p_{rel,mono}$ hin zu höheren Drücken führt. Während der Bz-Sorption auf dem höchstvernetzten B144-HCP ist die Mikroporenfüllung bzw. die Monolagenbildung bei einem Relativdruck von ~ 0.13 vollständig abgeschlossen. Bei der

N_2 -Sorption ist dieser Punkt bereits bei $p_{rel,mono} \sim 0.06$ erreicht. Bei geringer Vernetzung wie bei B111 oder auch B166 ist gegenteiliges beobachtbar. $p_{rel,mono}$ ist für die Bz-Sorption im Vergleich zu der von N_2 erwartungsgemäß zu geringeren Drücken verschoben.

Während Stickstoff lediglich über sein Quadrupolmoment mit der Adsorbens-Oberfläche der HCPs in Wechselwirkung treten kann, sollte es zwischen den Bz-Adsorbat-Molekülen und der HCP-Oberfläche durch π - π -Stacking und $C \cdots H \cdots \pi$ -Bindungen zur Ausbildung wesentlich stärkerer Wechselwirkungen kommen. Dies sollte sich in den Bz-Isothermen in einem mindestens ebenso steilen initialen *Uptake* im direkten Vergleich mit der N_2 -Adsorption widerspiegeln. Da das nur für B111 und B166 der Fall ist und B166 entsprechend der Wasserdampf-Physisorption (Abbildung 53) zudem die höchste Polarität besitzt und damit die geringste Bz-Affinität aufweisen sollte, liegt diese Abweichung vermutlich nicht in geringeren Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen begründet, sondern in den textuellen Eigenschaften der HCPs. Aus Abbildung 88, die eine Vergrößerung des kumulativen Porenvolumens im Mikroporenbereich der B-HCPs zeigt, geht hervor, dass weder B111 noch B166 Mikroporen besitzen, die kleiner als 1 nm sind.

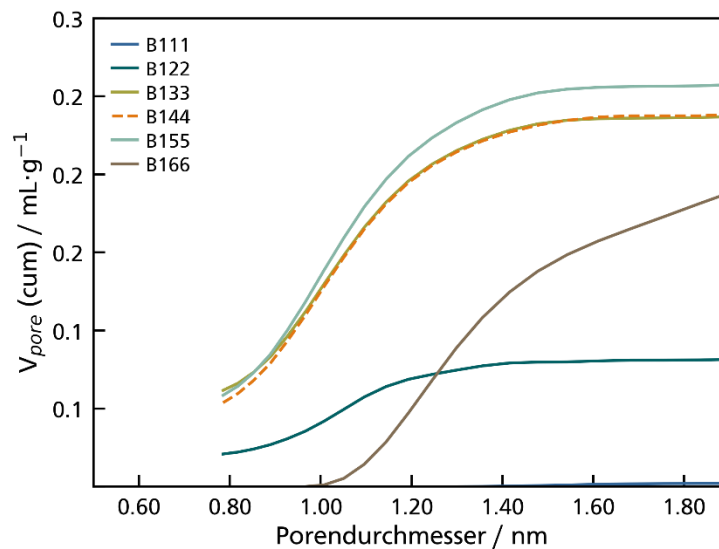


Abbildung 88: PSD der B-HCPs im Mikroporenbereich <2 nm.

Die hochvernetzten HCPs zeichnen sich hingegen durch die Anwesenheit von Ultramikroporen aus, die potentiell den kinetischen Durchmesser der Bz-Moleküle unterschreiten. Folglich liegt die Abweichung der Bz-Sorption von den N_2 -Isothermen bei $p_{rel} < 0.05$, sowie die Verschiebung von $p_{rel,mono}$ hin zu größeren Relativdrücken in einer Limitierung des zugänglichen Porenvolumens für Bz-Moleküle im Vergleich zu den N_2 -Molekülen begründet. Es ist noch anzumerken, dass die Hypothese zur Anwesenheit von Ultramikroporen mit Porendurchmessern $D_p < 0.8$ nm auf der modellierten PSD von B122, B133, B144 und B155

basiert. Bei allen PSDs liegt der erste Punkt für einen Porendurchmesser von $D_p=0.8$ nm nicht bei einem kumulativen Porenvolumen von 0, was darauf schließen lässt, dass es Poren im Bereich $D_p < 0.8$ nm geben sollte. Zur Modellierung dieses Porengrößenbereichs müssten N_2 -Isothermen nochmals bei Drücken zwischen $p_{rel}=10^{-7}$ - 10^{-5} aufgenommen werden, was mit dem hier verwendeten Physisorptionsinstrument, der *Quadrasorb* der Firma *Quantachrome*, nicht möglich ist.

Tabelle 22: Differenz zwischen Adsorption und Desorption bei $p_{rel}=0.05$ der Bz-Sorption bei 15 °C auf unterschiedlich stark vernetzten B-HCPs, sowie die Differenz der Gesamtkapazität der Bz-Adsorption im Vergleich zur der N_2 -Sorption.

	B111	B122	B133	B144	B155	B166
Druck der kompletten Monolagenbildung bzw. Mikroporenfüllung						
$p_{rel,mono, N_2}$	0.10	0.06	0.06	0.06	0.06	0.10
$p_{rel,mono, Bz}$	0.01	0.07	0.18	0.13	0.13	0.05
Differenz zwischen Desorption und Adsorption bei $p_{rel} = 0.05$						
$\Delta V_{ads} (liq) / mL g^{-1}$	0.14	0.12	0.09	0.11	0.11	0.10
$\Delta V_{ads} (liq) / mL mL^{-1}$	1.14	0.36	0.10	0.14	0.13	0.14
Abweichung der Kapazität zwischen N_2 - und Bz-Adsorption bei $p_{rel} = 0.05$						
$\Delta V_{liq} / mL g^{-1}$	0.76	0.57	0.61	0.96	1.0	1.0
$\Delta V_{liq} / V_{tot}(N_2)$	10.3	2.0	0.75	1.3	1.3	1.6
$V_{tot}(Bz) / V_{tot}(N_2)$	11.3	3.0	1.8	2.3	2.3	2.6

Weiterhin fällt beim Vergleich der Isothermen und insbesondere deren Steigungen in einem Relativdruckbereich zwischen 0.1 und 0.8 auf, dass die Bz-Isothermen im Vergleich zu denen von N_2 eine erhöhte Sorptionskapazität sowohl im Bereich der Multilagenbildung ab $p_{rel} > 0.1$ als auch im Bereich der Makroporenfüllung bei $p_{rel} > 0.8$ aufweisen. Die daraus resultierenden Unterschiede zwischen der N_2 - und der Bz-Sorptionskapazität sind für die B-HCPs in Tabelle 22 zusammengefasst. Bei dem Vergleich der jeweiligen Kapazitätsunterschiede kristallisiert sich ein Trend wachsender Differenzen mit sinkender Vernetzung heraus, wenn die absolute massenspezifische Volumenzunahme zwischen N_2 - und Bz-Sorption auf das mittels N_2 -Sorption berechnete verfügbare Porenvolumen normiert wird ($\Delta V_{liq} / V_{tot}(N_2)$). Auch das Verhältnis zwischen Bz- und N_2 -Kapazität ($V_{tot}(Bz) / V_{tot}(N_2)$) steigt mit dem Vernetzungsgrad. Die Bz-Kapazität steigt für das wenig vernetzte B111-HCP auf mehr als das Zehnfache im Vergleich zur N_2 -Sorption an, während das Porenvolumen bei der Bz-Sorption auf dem höchstvernetzten B155-HCP nur um einen Faktor von 2.3 ansteigt. Diese beobachtete signifikante Vervielfachung des zugänglichen Porenvolumens wird in der Literatur, wie in Kapitel 2.3.2 ausgeführt, in der

Regel mit adsorptionsinduzierten Quelleffekten des Polymernetzwerkes assoziiert, die zur Entlastung der vorhandenen inneren Spannungen in den HCP-Bindungen führen.

Hysterese der Bz-Adsorption

In den verschiedenen HCPs, sowohl Benzol-, Naphthalin- als auch Anthracen-basierten, ist außerdem eine **Zunahme der Hysterese** mit sinkendem Vernetzungsgrad beobachtbar, was sich in Form der Differenz zwischen Adsorptions- und Desorptionsstrang bei $p_{\text{rel}} \sim 0.05$ quantifizieren lässt (Tabelle 22). Da sich die HCPs mit variierendem Vernetzungsgrad signifikant in ihrer Porosität unterscheiden, werden in Tabelle 22 zusätzlich die SSA-normierten Werte angegeben. Wie auch bei der N₂-Sorption kann die Hysterese sowohl auf Kapillarkondensation, *Pore Blocking* und vermutlich Quelleffekte in den porösen Polymeren zurückgeführt werden. Die aus den N₂-Isothermen berechnete PSD zeigt, dass alle HCPs Mesoporen besitzen, deren Durchmesser den kritischen Durchmesser D_c übersteigen, ab dem mit Kapillarkondensation zu rechnen ist. D_c beträgt für die Adsorption von Benzol mit einem kinetischen Durchmesser von 0.53-0.58 nm und einer kritischen Temperatur von 562.05 K, 4.3-4.8 nm bei Messtemperaturen zwischen $T = 10 - 20$ °C. Die Ergebnisse der N₂-Physisorptionsexperimente zeigen zudem, dass alle HCPs, mit Ausnahme der 111er und 122er HCPs hohe Mikro- und Mesoporenanteile besitzen, die vermutlich ungeordnet im Netzwerk vorliegen, was sich bereits in N₂-Isothermen in ausgeprägten Niederdruckhysteresen geäußert hat, die typischerweise durch *Pore Blocking* Effekte hervorgerufen werden. Inwiefern Quellung zum Auftreten der Niederdruck-Hysterese beiträgt, ist nur schwer zu klären und auch in der Literatur ist man sich, wie in Kapitel 2.3.2 gezeigt, nicht einig. Wären jedoch lediglich *Pore Blocking* Effekte für die Niederdruckhysterese verantwortlich, sollte diese mit geringerem Mikroporenanteil ebenfalls sinken. Stattdessen lässt sich insbesondere am Beispiel von B111, welches keine Mikroporen besitzt, gegenteiliges beobachten. Dies deutet darauf hin, dass ein weiterer Mechanismus wie Quellung oder andere Netzwerkeffekte für die beobachtete Hysterese verantwortlich sein müssen. In Anlehnung an die Experimente von *Jeromenok et al.*^[233], wurden auch hier zur Beurteilung eines potenziellen Beitrags von Quellung zur Niederdruckhysterese Hysterese-Scans von der Bz-Sorption auf den HCPs B111, B122 und B144 durchgeführt, welche deutliche Unterschiede im Vernetzungsgrad aufweisen. Die Ergebnisse können Abbildung 89 entnommen werden.

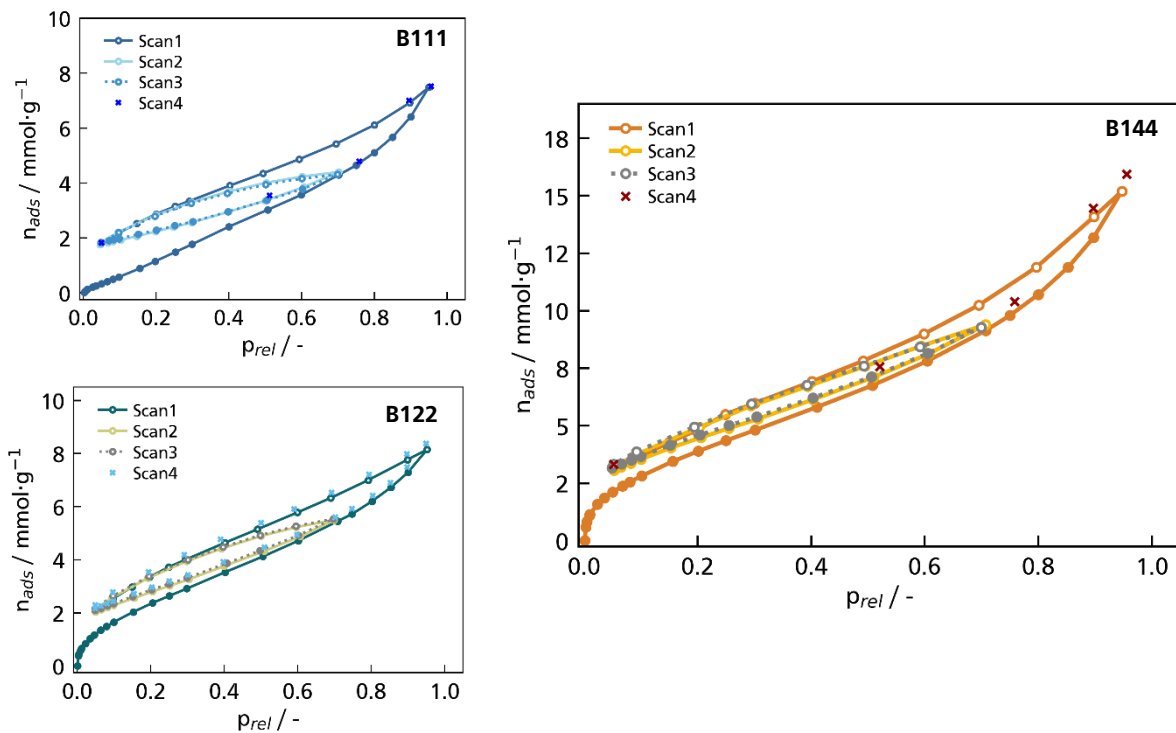


Abbildung 89: Hysteresescans der Bz-Adsorption auf B-HCPs unterschiedlichen Vernetzungsgrades, B111, B122 und B144.

Die Hysteresescans der HCPs zeigen unabhängig vom Vernetzungsgrad ein sich wiederholendes Muster, in dem sich der erste Adsorptions-Desorption-Zyklus deutlich von den darauffolgenden unterscheidet. Der erste Scan endet bei $p_{rel}=0.05$ mit der bereits zuvor beobachteten Niederdruckhysterese. Von dort ausgehend wird der zweite Scan gestartet, der in einer Adsorptionskurve resultiert, die erst bei einem Druck von ~ 0.7 wieder mit der ursprünglichen Kurve von Scan1 übereinstimmt. Der Druck bei dem die Desorptionskurve von Scan1 und Scan2 zusammenfallen, steigt mit zunehmenden Vernetzungsgrad. Während bei den Scans, die auf Scan 2 folgen, keine weitere Veränderung der Isothermen mehr beobachtbar sind. Adsorption und Desorption laufen dann vollständig reversibel ab. Etwaige Quelleffekte, die zu irreversiblen Netzwerkveränderungen führen, können in dem gescannten Druckbereich demnach ausgeschlossen werden. Wäre Gegenteiliges der Fall, sollte mit jedem Zyklus eine Zunahme der Niederdruckhysterese im Vergleich zur Ausgangskurve beobachtet werden, da signifikante Volumenquellung im HCP zu steigenden Mengen eingeschlossener Fluid-Moleküle in kleinen Poren und damit bei niederen Drücken führt.^[233] Die Hysteresescans sprechen für ein ausgeprägtes *Pore Blocking* als Ursache für die Niederdruckhysterese. Im ersten Zyklus findet Adsorption in kleinen Mikroporen statt, die größeren Poren vorgelagert sind. Der Durchmesser der vorgelagerten Mikroporen ist dabei so gering und das damit einhergehende Adsorptionspotential so hoch, dass diese Mikroporen in der folgenden Desorption nicht entleert werden. Die darauffolgenden Scans erwecken dann den Eindruck eines scheinbar vollständig

reversiblen Prozesses. Das Volumen der blockierten Mesoporen, entspricht dann der Differenz der Adsorptions- und Desorptionskurve. Aber auch wenn *Pore Bloking* der Hauptmechanismus hinter der beobachteten Niederdruckhysterese zu sein scheint, kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, dass etwaige Quellprozesse das Netzwerk initial so verändern, dass die *Pore Blocking* Prozesse erst ermöglicht werden. Ein Indiz dafür ist nach wie vor sowohl die nicht vorhandene Mikroporosität von B111 und die dennoch ausgeprägte Niederdruckhysterese, als auch die Beobachtung steigender Hysteresedifferenzen mit sinkendem Mikroporenanteil, der *Pore Blocking* Effekte direkt bedingt. Zusätzliche Unterstützung erhält die Theorie der Quellung durch die beobachtete signifikante Steigerung der adsorbierten Menge im mittleren und hohen Druckbereich, die das mittels N₂ berechnete Porenvolumen bei weitem übertreffen, was lediglich durch eine Vergrößerung des zugänglichen Porenvolumens erreicht werden kann. Sowohl die Differenz zwischen Adsorption und Desorption bei niedrigen Drücken (hier $p_{rel}=0.05$) als auch die Bz-adsorptionsinduzierte Vergrößerung des Porenvolumens, die hier als Differenz des flüssig adsorbierten Volumens der Bz- und der N₂-Sorptions quantifiziert wird, werden in der Literatur als Kennzahlen für Quellung verwendet. Entsprechend *Tsyurupa et al.*^[101, 230] sollten die Quelleigenschaften der HCPs, nach Überschreiten eines bestimmten Grenzwertes, mit steigender Vernetzung abnehmen. Diese Beobachtung kann hier bestätigt werden, da sowohl die Niederdruckhysterese mit zunehmender Vernetzung abnimmt, als auch die Bz-adsorptionsinduzierte Vergrößerung des Porenvolumens zunimmt. Der Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und potentieller Quellung wird vor allem am Beispiel des B166-HCPs hervorgehoben. Entsprechend der hohen Polarität von B166, die aus dessen geringem Vernetzungsgrad resultiert bei gleichzeitig einer hohen Konzentration eingesetzten DMMs während der Synthese, sollte die Sorptionskapazität von B166 in der Größenordnung der hochvernetzten HCPs, B133, B144 und B155, liegen. Stattdessen übersteigt die B166-Bz-Kapazität deren Adsorptionsmaximum um ~28 % und nähert sich somit der Isotherme des ebenfalls relativ schwach vernetzten B122, welches sich im Gegensatz zu B166 durch eine geringe Fehlstellenkonzentration auszeichnet. Folglich scheint die Adsorbens-Adsorbat-Affinität bei der Bz-Sorption auf den untersuchten HCPs nur von zweitrangiger Bedeutung zu sein. Die gesteigerte Sorptionskapazität von B166 im Vergleich zu den hochvernetzten B-HCPs wird höchstwahrscheinlich durch Quellung verursacht, die auf die verringerte Vernetzung des B166-zurückgeführt werden kann.

4.4.2 Volumetrische Bestimmung der HCP-Quellung in Benzol

Während über das mögliche Auftreten von Quellung bei Physisorptionsmessungen lediglich gemutmaßt werden kann, da die Probe während der Messung nicht sichtbar ist und sie nach

Beendigung des Experiments vor dem finalen Belüften mit Stickstoff zunächst vollständig evakuiert wird, ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen die Quellung der HCPs in Benzoldampf optisch nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurde am Boden eines Exsikkators flüssiges Benzol vorgelegt, das über wiederholte *Freeze-Pump-Thaw* Zyklen in flüssigem Stickstoff an der Schlenklinie entgast wurde. Nach dem finalen Einfrieren wurde der Exsikkator unter Ar-Strom geöffnet und die HCP-Pulverproben, die zuvor in 1.5 mL GC-Vials eingewogen wurden und deren Füllstand optisch dokumentiert wurde, über dem eingefrorenen Benzol auf einer Porzellanplatte platziert. Nach dem Schließen des Exsikkators wurde dieser ein letztes Mal vorsichtig evakuiert, bevor das Stickstoffbad entfernt wurde. Über der aufgetauten Benzolphase füllt sich der Gasraum mit Benzoldampf. Der sich einstellende Bz-Druck im Exsikkator entspricht dabei dem Dampfdruck von Benzol bei gegebener Raumtemperatur, der bei 25 °C bei etwa 0.13 bar (13 kPa) liegt. Nach 18 h wurden die Proben bei der Entnahme aus dem Exsikkator sofort verschlossen (mit zuvor tariertem Deckel) und im Anschluss erneut gewogen. Die gesamte adsorbierte Masse ergibt sich aus der Massendifferenz der jeweiligen Probe vor und nach Exposition mit dem Bz-Dampf. Zusätzlich wird der Füllstand ein weiteres Mal optisch dokumentiert. Das Quellexperiment wurde auch anhand der Flüssigphasensorption von Benzol durchgeführt. Dafür wurden die HCPs in den Vials für 18h über flüssigem Benzol gelagert und der Polymer-Füllstand optisch festgehalten. Die Exsikkatorexperimente wurden lediglich an den HCPs B122, B144, N111, N122, N144 und A144 durchgeführt. Abbildung 90 zeigt beispielhaft die Bilder vor und nach der Bz-Dampf Exposition von B122 und B144. Die restlichen Aufnahmen können Abbildung 121 und Abbildung 122 aus dem Anhang entnommen werden. In der dabei gewählten Darstellung sind die Bilder der Vials vor und nach der Adsorption in unterschiedlichen Transparenzstufen hintereinander dargestellt. Die Höhe des Feststoffbettes vor und nach der Adsorption ist farblich in blau und schwarz hervorgehoben bzw. gelb und rot bei der Flüssigphasensorption. Die adsorbierten Massen, sowie die konvertierten adsorbierten Volumina $V_{ads,liq}$ nach 18-stündiger Bz-Dampf Exposition sind in Abbildung 91 vergleichend neben den Maximalwerten der Bz-Sorptionsisothermen gezeigt.

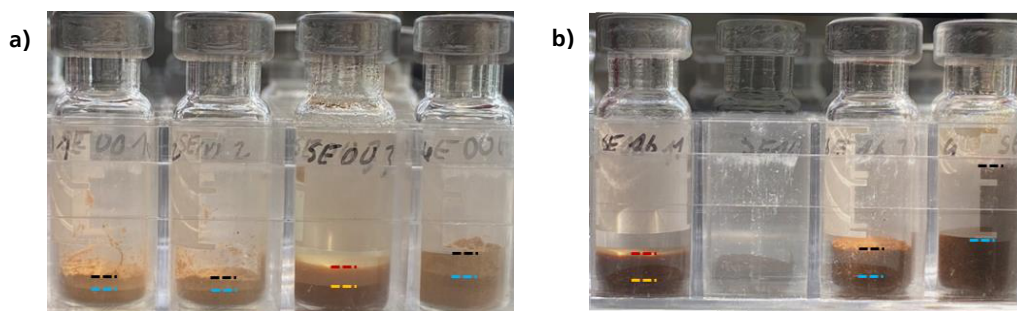


Abbildung 90: a) B122 und b) B144 vor (blau, gelb) und nach (schwarz, rot) 18-stündiger Bz-Exposition. Blau/schwarze Markierungen Exposition mit Bz-Dampf im Exsikkator, gelb/rote Markierung Exposition mit 1 mL flüssigem Benzol.

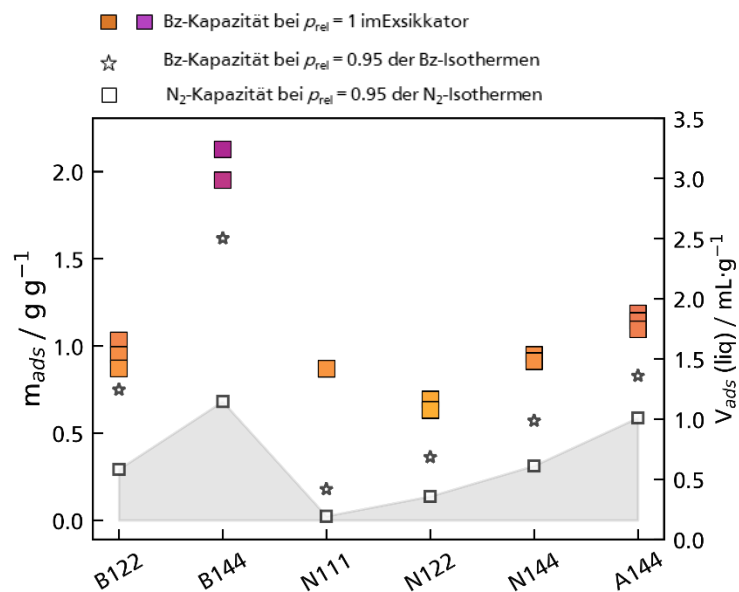


Abbildung 91: Adsorptionskapazität ausgewählter HCPs gegenüber Benzoldampf nach 18-stündiger Exposition im Exsikkator im Vergleich mit der Kapazität der Bz und N₂-Isothermen bei $p_{rel} = 0.95$.

Die im Exsikkator-Experiment adsorbierten Benzolmengen übersteigen die Maximalwerte der zugehörigen Physisorptionsisothermen, was aus dem erhöhten Bz-Partialdruck von ~ 13 kPa resultiert, der im Exsikkator im Vergleich zum Physisorptionsexperiment (~ 7.5 kPa bei $p_{rel} = 0.95$) herrscht. Die Differenz korreliert mit der Steigung, die die Bz-Isothermen bei $p_{rel} > 0.9$ aufweisen, da die Adsorption der gemessenen Isothermen bei $p_{rel} \sim 0.95$ endet, während die Exsikkatorversuche nahezu beim Dampfdruck, Relativdruck ~ 1 , durchgeführt wurden.

Tabelle 23: Steigung von $V_{ads,liq}$ bei 20 °C.

B122	B144	N111	N122	N144	A144
1.73	5.13	3.31	1.63	1.74	1.41

Der Trend ist jedoch konsistent mit den klassischen Physisorptionsexperimenten. Mit steigendem Vernetzungsgrad und damit einhergehend steigender SSA ist eine Zunahme der Bz-Kapazität beobachtbar. N122 adsorbiert ~ 1.2 mL g⁻¹, das höher vernetzte N144-B-HCP ~ 1.9 mL g⁻¹. Bei der Bz-Sorption auf B122 und B144 steigt das adsorbierte Volumen von ~ 1.5 auf ~ 3.2 mL g⁻¹. Eine Ausnahme stellt das N111-HCP dar. Die N₂-Physisorption zeigt, dass dieses Material nahezu keine Oberfläche besitzt. Trotzdem zeigt die zugehörige Isotherme einen signifikanten Bz-Uptake beim Übersteigen von $p_{rel} \sim 0.8$ (Abbildung 92a). Die Bz-Kapazität erfährt bei der Exposition mit Bz-Dampf im Exsikkator bei erhöhten Relativdruck erneut einen signifikanten Anstieg um fast 400 %, was mit einem Wert von ~ 1.5 mL g⁻¹ nahezu der Bz-Kapazität von N144 entspricht, obwohl N144 im Vergleich eine 56 mal größere SSA aufweist. Mit dem enormen Kapazitätswachstum des N111-HCPs geht eine komplette Veränderung der

Struktur der Pulverschüttung einher, die nach der Bz-Exposition einen gelartigen Charakter anstelle der ursprünglichen Pulverform aufweist (Abbildung 92b). Daraus folgt, dass es sich bei N111-HCP nicht um ein hochvernetztes Polymer, sondern vielmehr um ein Gel handelt, das in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeiten mit den quervernetzten Polystyrolen (CPS) der ersten Generation besitzt. Genau wie die CPS besitzt N111 im trocknen Zustand keine permanente Porosität. Diese entsteht erst durch den Kontakt mit dem hier eingesetzten thermodynamisch guten Lösemittel(-dampf) Benzol, in dem N111 aufquillt, woraus sich ein zugängliches Porennetzwerk auszubilden scheint.

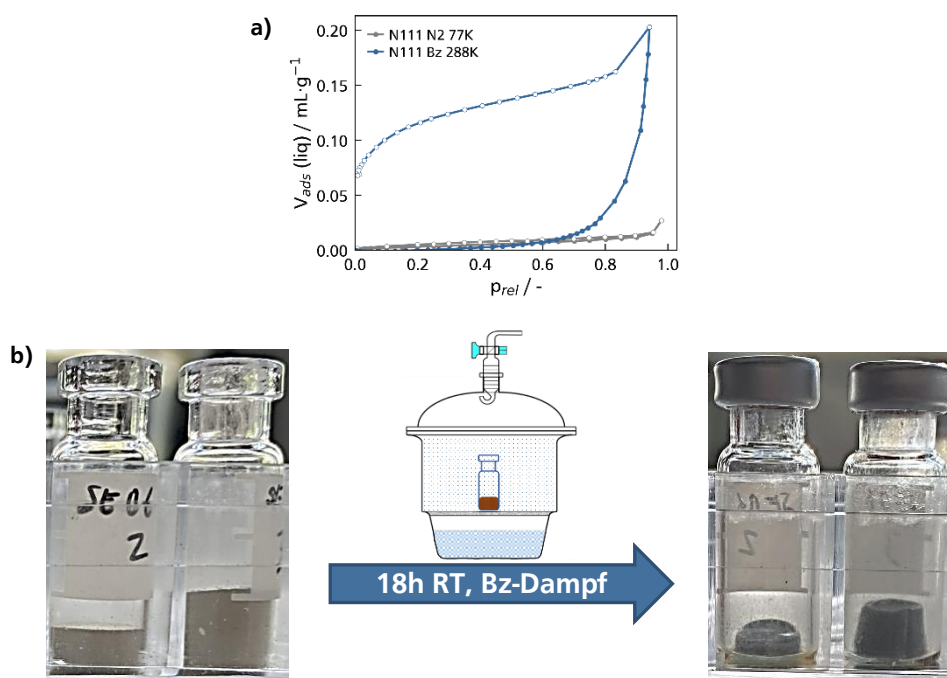


Abbildung 92: a) Isotherme der Bz-Sorption auf N111-HCP, b) Volumenzunahme und Formveränderung von N111 nach 1-stündiger Bz-Dampf Exposition im Exsikkator.

Die Exsikkator-Versuche bestätigen das zuvor beobachtete Verhalten der gesteigerten Bz-Sorptionskapazität im Vergleich zu der von Stickstoff. Der Verdacht auf einen Beitrag von Quellung zu diesem Effekt erhärtet sich durch den optischen Vergleich der HCP-Proben vor und nach der Bz-Exposition im Exsikkator. Sowohl bei der Flüssigphasen- als auch bei der Gasphasen-Adsorption ist ein Anstieg des HCP-Füllstandes von B122, B144, B122, N144 und A144 um mindestens die doppelte Menge beobachtbar. Der prozentuale Anstieg des Füllstandes durch Quellung in der Gasphase und in der Flüssigphase ($V\%_{\text{Quell}} = h_1/h_0$) sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Zusätzlich wurde mit Hilfe der Vial-Kalibrierung, die im Anhang in Abbildung 123 gezeigt wird, die absolute Volumenänderung der HCP-Schüttung berechnet und diese sowohl auf deren eingewogene Menge als auch auf das mittels N_2 -bestimmte Porenvolumen normiert.

Tabelle 24: Ergebnisse der volumetrischen Bestimmung des Quellvolumens.

	$V\%_{\text{Quell}}=h_1/h_0$	$V_{\text{Quell}} / \text{mL g}^{-1}$	$V_{\text{Quell}} V_{\text{tot}}^{-1} / \text{mL mL}^{-1}$	$V\%_{\text{Quell}} \text{ (fl. Bz)}$
B122	1.90 ± 0.03	3.7 ± 0.9	11.0 ± 2.8	1.91
B144	2.11 ± 0.05	5.1 ± 0.5	6.6 ± 0.7	2.63
N122	1.67 ± 0.02	2.0 ± 0.4	13.1 ± 2.5	1.66
N144	1.44 ± 0.02	3.4 ± 0.7	9.6 ± 2.1	1.55
A144	1.73 ± 0.07	4.4 ± 0.7	6.5 ± 1.0	1.60

Innerhalb der Messreihe der N-HCPs zeigt sich der erwartete Zusammenhang zwischen dem Vernetzungsgrad und der Quellung. Die prozentuale Volumenzunahme des schwach vernetzten N122 übersteigt die von N144 um ~23 %. Dieser Trend findet sich auch in den Massen- und Porenvolumen-normierten Absolutwerten *des „Quellvolumens“* wieder. Anders verhält es sich bei den B-HCPs. Hier ist die prozentuale Volumenzunahme nach Kontakt mit von B144 um ~2 % größer als die des niedrig vernetzten B122. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen in Tabelle 22, in der gezeigt wird, dass auch die Differenz zwischen N_2 - und Bz-Sorption, als Indikator für Quellung, bei einem Relativdruck von 0.95 bei B144 mit 0.96 mL g^{-1} signifikant größer ist, als die von B122 mit 0.57 mL g^{-1} . Erst bei Normierung auf das totale Porenvolumen stellt sich auch für die B-HCPs der erwartete Trend steigender Quellung mit sinkendem Vernetzungsgrad ein. Das Quellvolumen sinkt dabei von 11 mL g^{-1} für B122 auf nur 6.6 mL g^{-1} für das höher vernetzte B144.

Die in Tabelle 24 gezeigten Werte des Quellvolumens sind lediglich als qualitative Richtwerte zu betrachten, da die gemessene Zunahme der Schütthöhe, auf deren Grundlage das V_{Quell} berechnet wurde, in der dritten Potenz vom Partikelradius der HCPs abhängt, sowie der daraus resultierenden Schüttdichte. Beide Parameter verändern sich während des Quellprozesses. Zur Bestimmung quantitativ aussagekräftiger Werte für die Volumenquellung sind daher Kenntnisse über die HCP-Skelettdichte und des Leervolumens innerhalb der HCP-Schüttung vor und nach der Adsorption zwingend erforderlich, die bisher nicht vorliegen. Diese können zukünftig mit Hilfe von Helium-basierten Leervolumenmessungen and den Physisorptionsinstrumenten, *Auto-* und *Quadrasorb*, bestimmt werden.

4.5 Neue Methode zur Bestimmung von Quellung bei Physisorptionsexperimenten

4.5.1 Methodenentwicklung zum effizienten Messen von Adsorptionskinetiken

Um den Einfluss der Quellung bzw. von Netzwerkeffekten auf die Physisorptionsisotherme genauer zu untersuchen, wurden die oben gezeigten Bz-Isothermen mit dem *VectorDose*-Modus (vd) des *Autosorb iQ* aufgenommen. Dabei wird die Druckänderung im Manifold nicht nur nach einer vorgegebenen Gleichgewichtszeit gemessen, sondern zeitaufgelöst in Abständen von 0.5 s bis zum Ablauf der eingestellten Gleichgewichtszeit aufgezeichnet. Folglich besteht das Ergebnis der Physisorptionsexperimente nicht nur aus der Isotherme, sondern auch aus einer zu jedem Isothermen-Punkt zugehörigen Kinetikkurve (Abbildung 93).

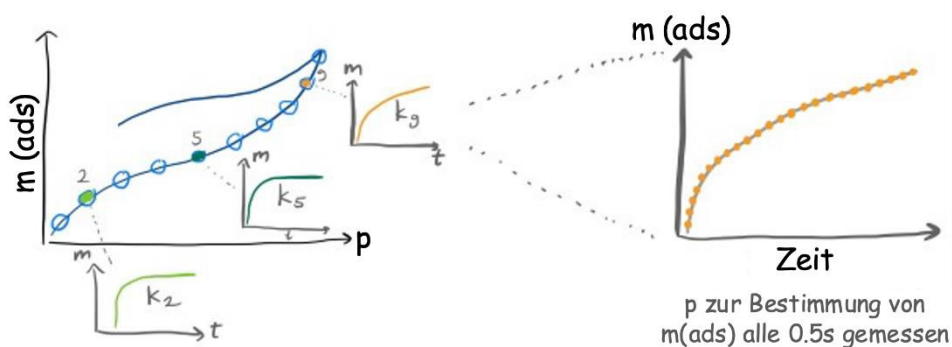


Abbildung 93: Schematische Darstellung einer Isotherme, die den Zusammenhang zwischen Isothermenpunkten und Kinetikkurven für eine im *VectorDose* Modus aufgenommene Kurve zeigt.

Die Schwierigkeit dieser Messmethodik liegt in der Einstellung der experimentellen Parameter. Bei Standardmessungen (st) gibt der Benutzer exakt die x-Werte in Form von Relativdrücken der gewünschten Isotherme vor. Durch einen automatisierten Dosiermechanismus werden die vorgegeben Druckpunkte gezielt angefahren. Dazu wird basierend auf dem Zieldruck und dem aktuellen Druck in der Messzelle sowie dem Leervolumen innerhalb der Messzelle, das vor jeder Messung mit Heliumgas bestimmt wird, ein entsprechendes Volumen in die Messzelle dosiert. Durch den darauf einsetzenden Adsorptionsprozess fällt der Druck in der Messzelle ab. Beim Unterschreiten eines Druckgrenzwertes innerhalb einer voreingestellten Gleichgewichtszeit wird automatisch ein weiterer Dosierschritt durchgeführt. Diese Routine wird so lange wiederholt, bis der Druck in der Messzelle den eingestellten Grenzwert innerhalb der Gleichgewichtszeit nicht unterschreitet. Da die Gleichgewichtseinstellung jedes Isothermenpunktes durch die Nachdosierungen mehrmals unterbrochen wird, eignet sich die Standard-Routine nicht zum Messen von Kinetik-Kurven der Isothermen-Punkte.

In der *VectorDose* Methode gibt der Nutzer anstelle eines Relativdruck die gewünschte Dosiermenge sowie eine Gleichgewichtszeit vor. Nach der Dosierung der vorgegebenen Dampfmenge wird der Druck zeitaufgelöst alle 0.5 s bis zum Ablauf der voreingestellten Gleichgewichtszeit gemessen und dokumentiert. Nach Ablauf der Gleichgewichtszeit wird ohne zusätzliche Dosierschritte der entsprechende Isothermenpunkt aus dem zuletzt gemessenen Druckpunkt ermittelt, was bei einer ungenügenden Gleichgewichtszeit zu Isothermenpunkten führen kann, die nicht das thermodynamische Gleichgewicht repräsentieren. Die Dosieroutine der Standard- und *VectorDose*-Methode wird in Abbildung 94 verdeutlicht.

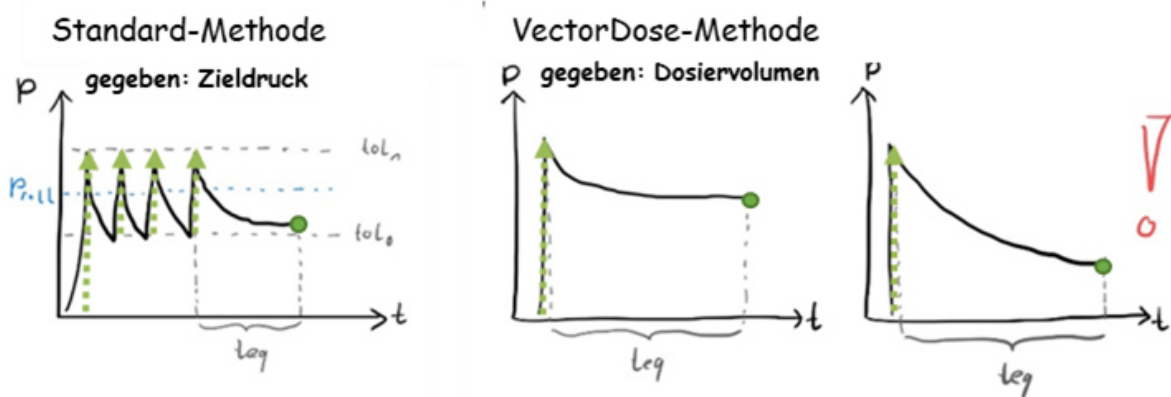


Abbildung 94: Messung eines Isothermenpunktes (orange) über die Standard und die *VectorDose* Methode. Die *vectorDose* Darstellung zeigt sowohl einen Dosierschritt, der nach der eingestellten Gleichgewichtszeit im thermodynamischen Gleichgewicht endet, als auch eine Dosierung die das nicht tut.

Für unbekannte Systeme ist die *VectorDose* Methode mitunter problematisch, da sie durch unrealistische vorgegebene Dosiervolumina häufig Isothermen mit zu geringen oder viel zu hohen Punktdichten aufnimmt (Abbildung 95). Um vergleichbare Isothermen mit möglichst äquidistanten x-Werten zu erzeugen, werden im weiteren Vorgehen alle mittels *VectorDose* Methodik vermessenen Materialien zunächst bei 15 °C mit der Standard-Methode vermessen, auf deren Grundlage die Dosiervolumina für die *VectorDose*-Messung bestimmt werden sollen. Erste Versuche die Dosiermengen entsprechend der adsorbierten Volumina der einzelnen Isothermenpunkte aus der Standardmessung zu wählen, führte zur signifikanten Unterschätzung der vorgegebenen Dosiervolumina, was im Vergleich zu der Standardisotherme zu einer Erhöhung der Punktdichte führte (Abbildung 95b) und folglich die Messzeit bei Gleichgewichtszeiten von mindesten 20 min unverhältnismäßig in die Länge zieht.

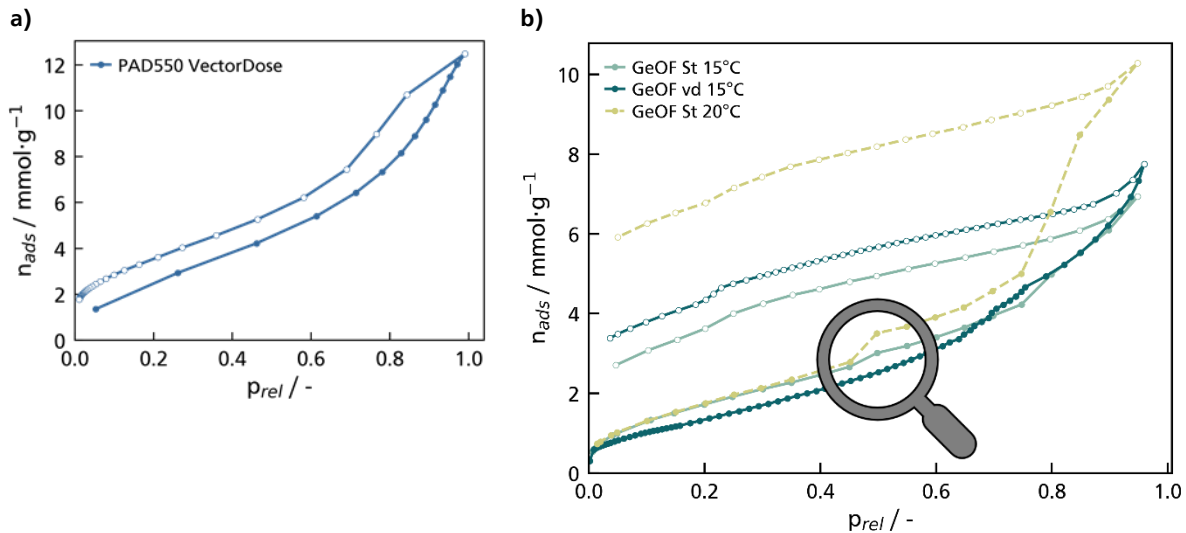


Abbildung 95: Herausforderungen bei der Messung mit der *VectorDose* Methode: a) Zu geringe Punktdichte durch Überschätzung der eingestellten Dosiervolumina. b) Zu hohe Punktdichte durch Unterschätzung der eingestellten Dosiervolumina (o) und Einfluss ungenügender Gleichgewichtszeiten (o)

Zur gezielten Einstellung der Messpunkte in der VectorDose-Methodik wurden letztlich die Dosierinformationen aus den Log-Files der Standardmessung über ein eigens dafür zugeschnittenes *Python*-Programm extrahiert und als Messparameter in die Methode der vd-Isotherme eingesetzt. Die absolute Dosiermenge für jeden Punkt ergibt sich aus der Summe aller Dosierschritte, die zum Erreichen eines einzelnen Punktes in der Standardmethode erforderlich sind. Abschließend wurde der Dosierfehler des Physisorptionsgerätes in jedem Isothermenpunkt durch den Vergleich der in der Messmethode vorgegebenen Dosiermengen $V_{Dose}(soll)$ und den tatsächlich dosierten Volumina $V_{Dose}(ist)$ bestimmt, die erneut aus den Log-files extrahiert wurden. Der Dosierfehler wurde in Abhängigkeit des Relativdruckes und des verwendeten Messgases exemplarisch an ausgewählten vd-Isothermen bestimmt (Tabelle 27 Anhang) und für alle folgenden vd-Messungen in der Methodenerstellung berücksichtigt.

Eine weitere Herausforderung geht zudem aus Abbildung 95 hervor, in der ein kommerzielles Polymerharz der Firma *Purolite* (PAD550), sowie ein Germanium-basiertes EOF (GeOF) zur Optimierung der Messmethode herangeführt wurden. Hierbei zeigt sich, dass nicht nur die Dosiermenge optimiert werden muss, sondern auch die eingestellten Gleichgewichtszeiten. Letzteres geht aus der verringerten Sorptionskapazität der vd-Messung im Vergleich zur st-Messung über nahezu den gesamten Druckbereich hinweg vor, sodass die vd-Isotherme nicht den Gleichgewichtszustand repräsentieren kann.

Bei den in Abbildung 95 gezeigten Isothermen handelt es sich nicht um die hier hergestellten HCPs. Die Optimierung der Messmethodik wurde initial sowohl an einem kommerziellen

Polymerharz von *Purolite* (PAD550), als auch an einem Germanium-basierten EOF (GeOF) durchgeführt.

4.5.2 Unerreichbares Gleichgewicht - Physisorptionsmessungen auf GeOF

Als Reaktion auf die unterschätzte Gleichgewichtszeit bei der vd-Messung von Benzol auf GeOF, wurde diese genauer unter die Lupe genommen. Dabei zeigt sich, dass eine Erhöhung der Gleichgewichtszeit während der Standard-Messung bei $p_{\text{rel}} \sim 0.5$ und $p_{\text{rel}} \sim 0.75$ von 12 min auf 30 min zu einem stufenartigen Anstieg der adsorbierten Menge in diesem Druckbereich führt, was indiziert, dass sich auch die Punkte der Standardisotherme nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Wie auch bei den hier untersuchten HCPs handelt es sich bei GeOF um ein flexibles POP, bzw. genauer um ein entsprechend der Syntheseroute von *Rose* und *Fritsch et al.*^[156] synthetisiertes Ge-basiertes EOF. Wie die HCPs tendiert auch das GeOF zu einer ausgeprägten Hysterese, die zudem eine signifikante Temperaturabhängigkeit aufweist. Eine Temperaturerhöhung von 15 °C auf 20 °C führt beinahe zur Verdopplung der Differenz zwischen Adsorption und Desorption bei $p_{\text{rel}} \sim 0.05$. Zusätzlich ist entgegen dem exothermen Charakter der Adsorption in Abbildung 95 ein Anstieg der Bz-Sorptionskapazität von GeOF mit steigender Temperatur beobachtbar. Entsprechend der N₂-Isotherme und der daraus berechneten PSD (Abbildung 124 Anhang) ließe sich dieses Phänomen wie oben erklärt, auf kinetische Energiebarrieren zurückführen, die durch die Anwesenheit von *Bottle Necks* erzeugt werden könnten. Die dadurch vergrößerte Aktivierungsenergie der Adsorption wird durch das Erhöhen der Temperatur von einer wachsenden Teilchenzahl erreicht, was zu einer höheren Porenzugänglichkeit und damit zu einer größeren Adsorptionskapazität führt. Bei einem signifikanten Beitrag kinetischer Limitierungen sollte neben einer Zunahme der Gesamtkapazität aber auch eine verringerte Hysterese beobachtet werden, wobei gegenteiliges der Fall ist.

Beim Versuch Gleichgewichtsdaten der Bz-Adsorption von GeOF aufzunehmen, wurde außerdem ein Hysterese-Scan durchgeführt (Abbildung 96a). Dieser zeigt allerdings keine Annäherung an eine potenzielle Gleichgewichtsbeladung. Stattdessen übersteigt die Adsorption von jedem Zyklus die Desorptionskurve des vorherigen, sodass sich die adsorbierte Menge von Scan zu Scan weiter hochskaliert ohne Anzeichen einer Sättigung. Das resultiert in einer kontinuierlich wachsenden Differenz zwischen dem Adsorptionsstrang der ursprünglichen Isotherme und dem Desorptionsstrang der darauffolgenden Scans. Wie von *Jeromenok* und *Weber*^[233] beschrieben, ist ein solches Hystereseverhalten auf eine quellbedingte stetige Zunahme des Porenvolumens und der damit einhergehenden zunehmenden Zahl eingesperrter

Fluidmoleküle zurückzuführen. Diese Beobachtung deckt sich mit der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Hysterese und der Gesamtkapazität der Bz-Sorption. Ein Anstieg der Temperatur erhöht die Flexibilität im Porennetzwerk, wodurch neue Hohlräume geschaffen werden können. Diese Beobachtungen können über die Exposition des GeOFs mit Bz-Dampf im Exsikkator validiert werden (Abbildung 96b). Erwartungsgemäß lässt sich nach 18-stündiger Exposition eine deutliche Volumenzunahme der GeOF-Partikelschüttung um mehr als das Doppelte feststellen (Abbildung 96b).

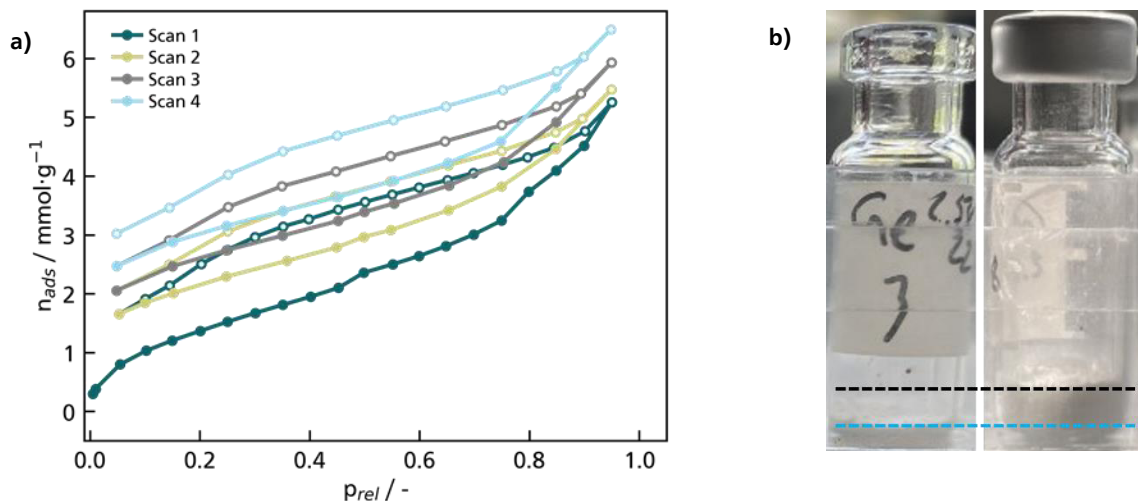


Abbildung 96: a) Hysterese-Scan von GeOF mit Bz-Dampf bei 15 °C. b) GeOF vor (blau) und nach (schwarz) 18-stündiger Bz-Dampf-Exposition im Exsikkator.

4.5.3 Physisorption und Quellung – ein Ansatz zur Trennung der Phänomene

Anhand von Hysterese-Scans (Abbildung 96a) konnte für die Bz-Adsorption auf GeOF gezeigt werden, dass sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, was die Untersuchung mittels Physisorption durch mangelnde Vergleichbarkeit einzelner Experimente unmöglich macht. Aufgrund ihrer Popularität wird diese Methode jedoch nach wie vor breitflächig zur Charakterisierung flexibler Adsorbentien eingesetzt. Ungewöhnliche Isothermenformen sowie Temperaturverläufe werden in der Literatur größtenteils ohne weitere Untersuchung des Gleichgewichtszustandes auf die flexiblen Materialeigenschaften und Quellung zurückgeführt. Anhand der Bz-Adsorption auf GeOF wurde im Rahmen dieser Arbeit deshalb eine Kinetik-basierte Methode entwickelt, die die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Physisorptionsmessungen ermöglichen soll. Die Methode wird im Anschluss unter Berücksichtigung des Vernetzungsgrades anhand der hier hergestellten HCPs validiert.

Methodenentwicklung am Beispiel der Benzol-Adsorption auf GeOF

Die Bz-Messungen auf GeOF wurden wie oben beschrieben im *VectorDose* Modus durchgeführt, sodass in jedem Isothermenpunkt auf eine zugehörige Adsorptionskinetik zurückgegriffen werden kann. Abbildung 97 zeigt drei Bz-Isothermen inklusive ausgewählter Kinetikkurven, von GeOF die bei 10, 15 und 20 °C aufgenommen wurden.

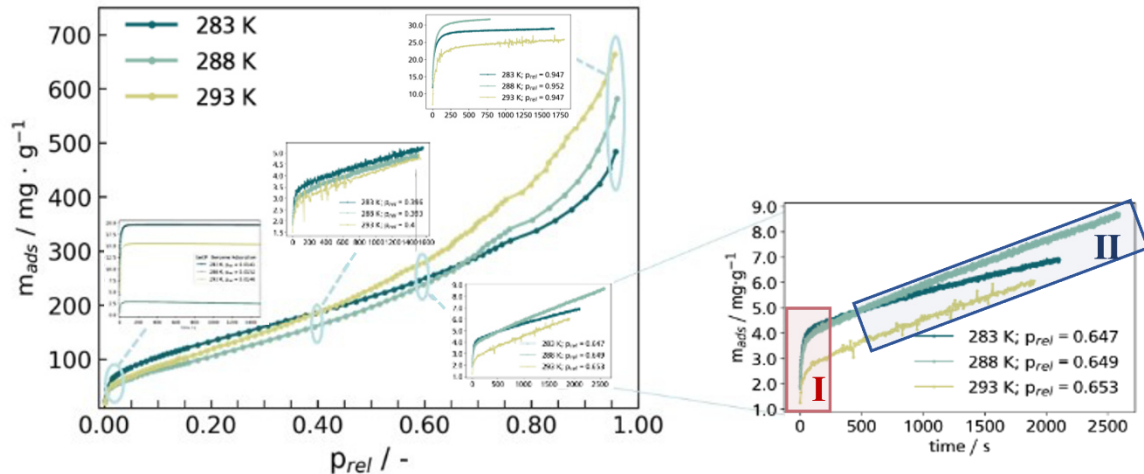


Abbildung 97: Bz-Adsorption auf GeOF bei 10, 15 und 20 °C inklusive ausgewählter Kinetikkurven der vd-Messung.

Bei genauer Begutachtung der Bz-Adsorptionskinetiken des GeOF fällt auf, dass die Kinetikkurven bei niedrigen Drücken in ein Plateau auslaufen und die Isothermen-Punkte damit im thermodynamischen Gleichgewicht liegen. Dementsprechend zeigt die Temperaturabhängigkeit der Isothermen bis zu einem Relativdruck von ~ 0.05 den erwarteten Verlauf. Die Adsorptionskapazität bei 20 °C ist bis zu diesem Druck am geringsten, während bei 10 °C der höchste *Uptake* beobachtet werden kann. Beim Überschreiten dieses Druckes kehrt sich die Temperaturabhängigkeit langsam um. Diese Beobachtung korreliert mit Kinetikkurven, die weit von ihrer Sättigungsbeladung entfernt sind, was in Abbildung 97 am Beispiel der Kinetiken bei Relativdrücken von ~ 0.4 und ~ 0.6 demonstriert wird. Statt in ein Sättigungsplateau zu laufen, erinnert die Form der Kinetikkurven an die von *Weber et al.*^[167] beschriebene *Dual-Mode* Isotherme, wobei der initiale Uptake, wie klassischerweise für eine Kinetik erwartet, an eine Exponentialfunktion erinnert, die anschließend jedoch in eine lineare Funktion übergeht, die für die hier eingestellten Gleichgewichtszeiten keinen Gleichgewichtszustand erreicht. Es lässt sich somit schlussfolgern, dass sich die Kinetik-Kurven aus mindestens zwei überlagernden Mechanismen zusammensetzen:

- I. Adsorption im direkt zugänglichen Porenvolumen sowie auf der Oberfläche selbst, die durch den initialen steilen Uptake der Kinetiken beschrieben wird.

-
- II. Volumenquellung des Polymernetzwerks in Form von Absorption statt Adsorption, die durch die nahezu linearen Steigung im hinteren Kurvenbereich beschrieben wird. Diese verhindert, dass die Kinetik ihren Gleichgewichtspunkt erreicht.

Die Temperaturabhängigkeit beider Prozesse ist gegenläufig woraus die beobachtete Umkehr der Temperaturabhängigkeit der Sorptions-Isothermen folgt. Je höher die Temperatur, desto geringer der Druck des Schnittpunktes der 15 °C- und 20 °C-Isothermen mit der 10 °C-Isothermen.

In Anlehnung an die Methodik von *Weber et al.*^[167], die ihre *Dual-Mode* Isotherme über eine Linearkombination aus *Langmuir*- und *Henry*-Modell beschreiben, sollen die hier gemessenen Kinetiken über eine Linearkombination klassischer Kinetik-Modelle (PFO, PSO, LDF) und einer einfachen linearen Funktion abgebildet werden. Dafür wird zunächst die Steigung des linearen Bereichs bestimmt, und diese von der jeweiligen Kinetik abgezogen. Die daraus resultierende Kurve läuft in ein Plateau und hat damit die klassische Form einer ins Gleichgewicht laufenden Kinetik-Kurve, weshalb sie im folgenden Verlauf der Arbeit als („Quell-“) korrigierte Kinetik bezeichnet wird (Abbildung 98 1.). Dabei entspricht die Differenz zwischen ursprünglicher und korrigierter Kinetik im letzten Punkt der Menge, die in der jeweiligen Kinetik auf Quellung zurückgeführt wird: $\Delta m_n(p_{rel})$. Die Kinetikkurven werden von der *ASIQwin* Software als adsorbierte Masse m_{ads} in Abhängigkeit der Adsorptionszeit t ausgegeben und für die hier gezeigte Auswertung weiterverwendet.

Zur Bestimmung des Gesamtbeitrags von Quellung in einem Isothermenpunkt wird die Quellung aller vorangegangenen Kinetikkurven aufsummiert. Die Summe der einzelnen Werte von $\Delta m_n(p_{rel})$ wird als kummulative Quellung bezeichnet, die unter Annahme der Bulkdichte flüssigen Benzols für die adsorbierte Phase in das adsorbierte Quellvolumen umgerechnet werden kann. Darauf basierend wird die Idee der Quellungs-korrigierten Kinetik im zweiten Schritt auf die Isotherme übertragen, und von jedem Isothermen-Punkt $m_n(p_{rel})$ die bis dahin durch Quellung aufgenommene Bz-Menge $\sum_n \Delta m_n(p_{rel}) = \Delta m_n(p_{rel})$ abgezogen. Daraus resultieren neue „Quell-korrigierte“ Isothermen-Punkte $m_{n,neu}(p_{rel})$, die gegen den Relativdruck aufgetragen die neue („Quell-“) korrigierte Isotherme bilden. Vereinfacht gesprochen entspricht die korrigierte Isotherme der Differenz aus der Originalisotherme und der Kurve der kumulativen Quellung. Der Maximalwert der kumulativen Quellung bzw. die Differenz zwischen originaler und korrigierter Isotherme im letzten Punkt der Adsorption entspricht folglich dem absoluten Beitrag von Quellung zum gesamten Sorptionsprozess. Das gesamte Vorgehen zur Erstellung der korrigierten Isotherme ist in Abbildung 98 schematisch dargestellt.

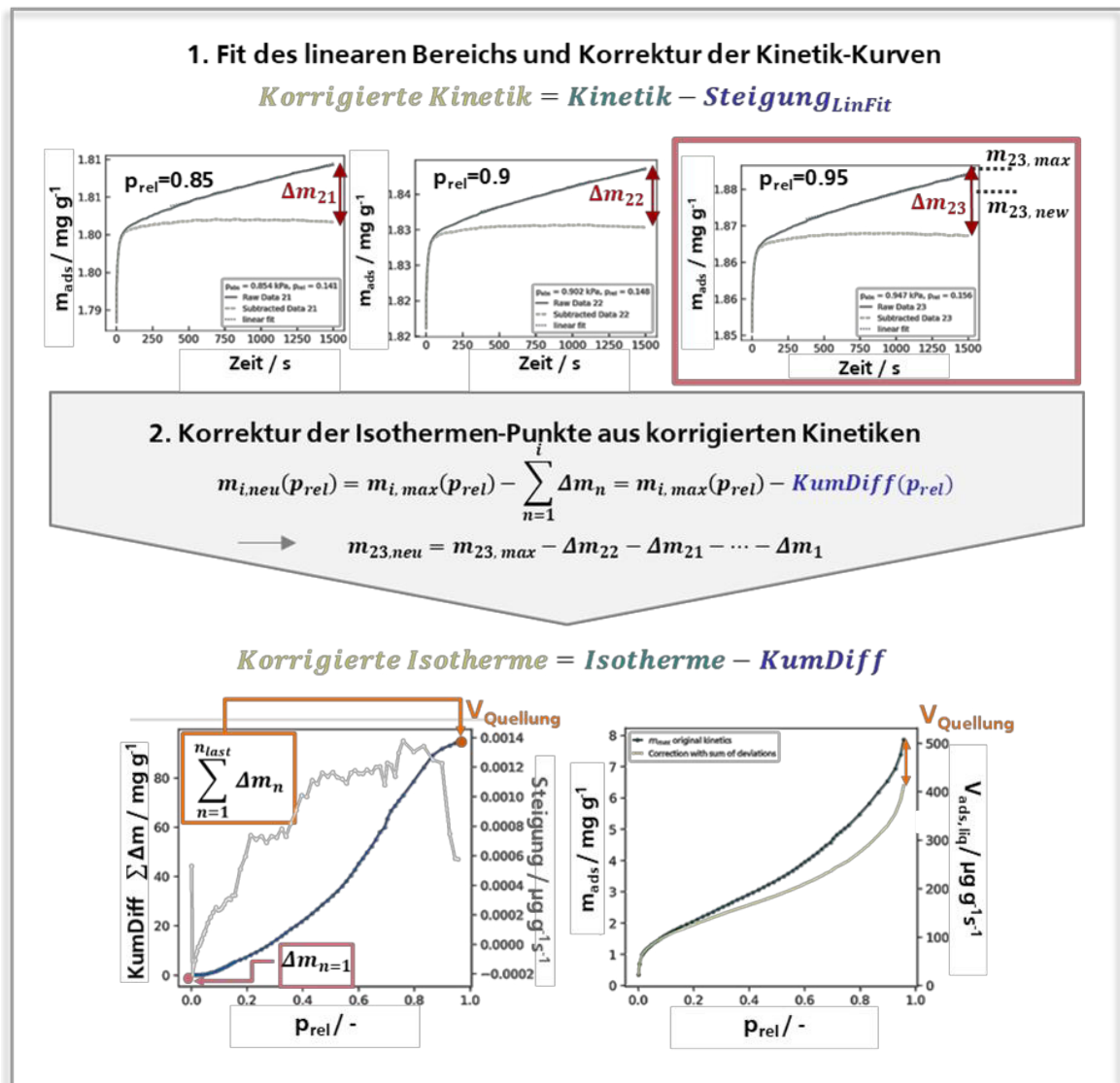


Abbildung 98: Schematische Darstellung der kinetikbasierten Isothermenkorrektur am Beispiel der Bz-Adsorption auf GeOF.

In Abbildung 99 wird sowohl die Kurve der kumulativen Quellung als auch der Vergleich zwischen originaler und korrigierter Isotherme abgebildet. Wie entsprechend den Erläuterungen in Kapitel 2.3 erwartet, ist ein Anstieg des maximalen Quellvolumens mit steigender Temperatur beobachtbar. Das Quellvolumen steigt von 0.11 mL g^{-1} bei einer Messtemperatur von 10°C über 0.14 mL g^{-1} bei 15°C auf 0.28 mL g^{-1} bei 20°C an. Zudem zeichnet sich eine eindeutige Abhängigkeit des kumulativen Quellvolumens vom Relativdruck ab. Während die Kurve der kumulativen Differenz (Abbildung 99a) im Niederdruckbereich kaum auf einen signifikanten Beitrag von Quellung zum adsorbierten Volumen hinweist, nimmt die Steigung der Kurve beim Erreichen eines Relativdrucks von ~ 0.2 plötzlich signifikant und stetig bis $p_{rel} \sim 0.75-0.8$ zu bevor die Kurve wieder abflacht. Das deutet darauf hin, dass langsame Quelleffekte, die das Erreichen des Gleichgewichts verzögern, im GeOF hauptsächlich in Mesoporen, nicht aber in Mikroporen ablaufen.

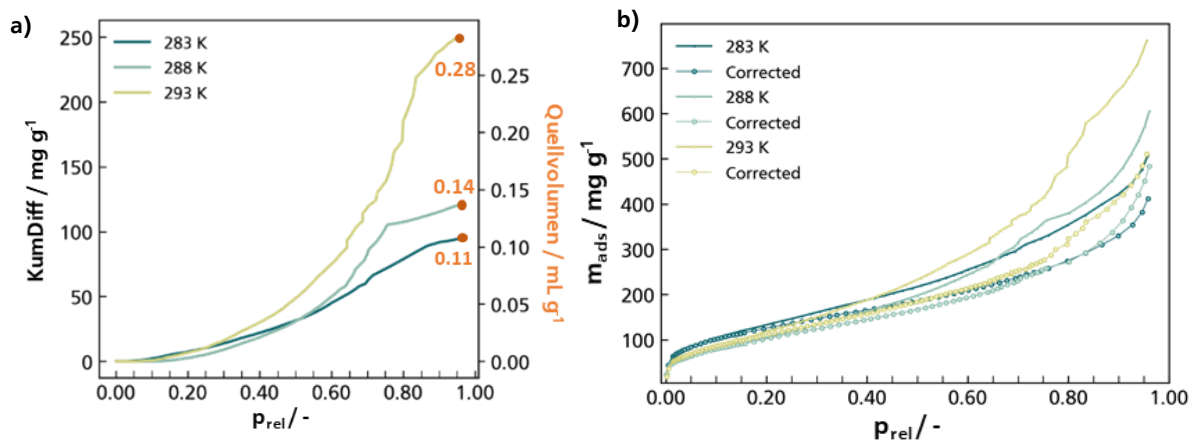


Abbildung 99: a) Kurven der kumulativen Quellung basierend auf der Bz-Sorption auf GeOF bei drei verschiedenen Messtemperaturen (10, 15 und 20 °C) sowie die daraus resultierenden korrigierten Isothermen im Vergleich mit den originalen (b).

Ein Blick auf die T-Abhängigkeit der korrigierten GeOF-Isothermen zeigt jedoch, dass die durchgeführte Korrektur nicht alle Netzwerkeffekte zu berücksichtigen scheint. Im Vergleich zu den ursprünglichen Isothermen, in denen bereits ab einem Relativdruck von ~ 0.4 die Umkehr der zu erwarteten T-Abhängigkeit beobachtbar ist, verschiebt sich dieser Punkt bei den korrigierten zu $p_{\text{rel}} \sim 0.7$. Gleichzeitig nimmt auch die Differenz der Sorptionskapazität im letzten Isothermenpunkt ab. In der ursprünglichen Isothermen-Darstellung liegt die 20 °C-Isotherme bei $p_{\text{rel}} \sim 0.95$ ungefähr 250 mg g^{-1} oberhalb der 10 °C-Isotherme, in der korrigierten Form reduziert sich die Differenz auf ca. 100 mg g^{-1} . Diese deutet darauf hin, dass sich mit der Annahme einer linearen Abhängigkeit der Quellung von der Sorptionszeit nicht exakt die Realität abbilden lässt. Ebenso wie Adsorptionsprozesse, setzt sich auch Quellung aus zwei verschiedenen Mechanismen zusammen, der Netzwerkdeformation selbst und dem Massentransport.^[279] Bei geringer Transportlimitierung läuft die Quellung so schnell ab, dass sich dies in der Kinetikkurve nicht mehr eindeutig in Form einer linearen Steigung bei langen Sorptionszeiten äußert. Stattdessen überlagert die Kinetik des Quellmechanismus deutlich stärker in Zeitbereichen, in denen die schnellen Adsorptionsprozesse ablaufen, sodass die Kinetik trotz Quellung ihr Gleichgewicht erreicht.

Diese Vermutung bestärkt sich in dem Vergleich der N₂-Sorptionsdaten mit denen von Benzol auf GeOF. Die N₂-Isotherme von GeOF, die im Anhang in Abbildung 124 gezeigt ist, weist auf eine Gesamtkapazität von 0.4 mL g^{-1} für das GeOF hin. Das maximal adsorbierte Bz-Volumen übersteigt diesen Wert um circa das Doppelte. Ein so großer Anstieg des Porenvolumens kann nicht alleine auf eine ausgeprägte Multilagenbildung in den Makroporen zurückgeführt werden. Stattdessen wird die beobachtete *Dual-Mode* Isotherme vermutlich zu großen Teilen durch eine andauernde Adsorption in den Mesoporen in Form von Volumenquellung hervorgerufen. Der

Anstieg der Isotherme geht zeitgleich mit einer abflachenden Kurve des kumulativen Quellvolumens einher, was gleichbedeutend ist mit Kinetiken, die ihrer Gleichgewichtsbeladung zunehmend näher kommen. Daraus kann gefolgert werden, dass kinetische Limitierungen, denen Quelleffekte ausgesetzt sind, bei hohen Drücken zunehmend abnehmen, was in der hier angewendeten Korrektur nicht vollständig aufgegriffen wird, da sie sich auf einen linearen Anstieg bei hohen Sorptionszeiten konzentriert.

Nichtsdestotrotz ermöglicht der vorgestellte Ansatz mit Korrektur des linearen Kinetik-Anteils einen reproduzierbaren Vergleich von Physisorptionsisothermen flexibler Materialien, deren ursprüngliche Isothermen-Punkte weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sind und so durch eine Veränderung der Gleichgewichtszeit nahezu beliebig veränderbar sind. Anstelle wie erhofft eine Quell-korrigierten Isotherme zu konstruieren, die lediglich das thermodynamische Gleichgewicht des Adsorptionsprozesses selbst repräsentiert, wurde mit der angewendeten Korrektur viel mehr eine kinetische Isotherme erzeugt, die es erlaubt schnelle Sorptionsprozesse von langsamen zu separieren. Dieser Ansatz kann somit für industrielle Anwendungen von Interesse sein, für ein Screening von Materialien bei denen eine Maximierung der Sorptionskapazitäten bei gleichzeitiger Minimierung von Prozesszeiten angestrebt wird.

Anwendungsbeispiel HCPs – Einfluss von Vernetzungsgrad auf kinetische Korrektur

Das Modell der korrigierten Isotherme soll auf die hier hergestellten HCPs angewendet werden und der Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Isothermenkorrektur untersucht werden. Für den Fall, dass das aus der Isothermenkorrektur resultierende scheinbare Quellvolumen V_{Quell} tatsächlich zu großen Teilen durch Quellung verursacht wird, sollte V_{Quell} mit steigender HCP-Vernetzung kontinuierlich abnehmen.

Ein erster Blick in die Isotherme und die zugehörigen Kinetiken des B122-HCPs (Abbildung 100) deutet auf ein ähnliches Quellverhalten der HCPs wie in dem GeOF hin. Bei kleinen Drücken $p_{\text{rel}} < 0.1$ liegen den gemessenen Isothermenpunkten nahezu ideale Kinetiken zugrunde. Mit zunehmendem Relativdruck kommt es dann zu steigenden Abweichungen von einer angestrebten Sättigungsbeladung, was sich in signifikanten linearen Anteilen der Kinetikkurven äußert, die das Erreichen der Gleichgewichtsbeladung verzögern. Die Kinetiken werden wie oben beschrieben korrigiert. Die Steigung des linearen Anteils, die der Korrektur zugrunde liegt, ist für die B-HCPs in Abbildung 101 gezeigt. Aus den Differenzen der Originalkinetiken und der korrigierten wird dann die kumulative Differenz über den gesamten gemessenen Druckbereich berechnet und damit wiederum die quellkorrigierte Isotherme bestimmt (Abbildung 101).

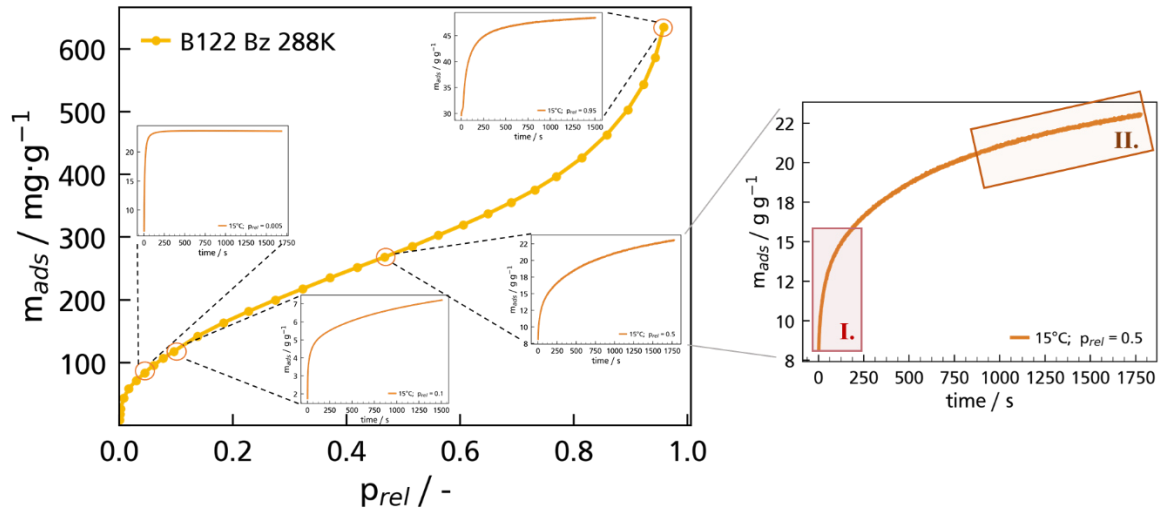


Abbildung 100: Mit der *VectorDose*-Methode aufgenommene Bz-Isotherme vom B122-HCP mit ausgewählten Kinetikkurven.

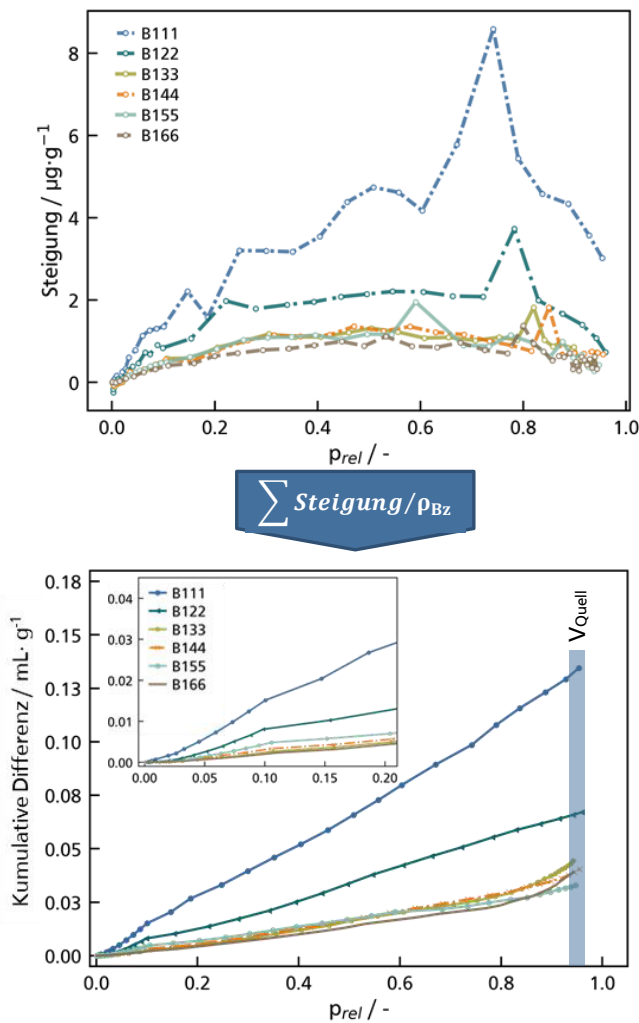


Abbildung 101: Steigung des linearen Kinetikanteils in jedem isothermenpunkt und daraus resultierende Kummulative Differenz zwischen Originalkinetiken und korrigierten im letzten Punkt.

Wie das GeOF zeigen auch die HCPs im Niederdruckbereich bis $p_{rel} \sim 0.05$ kaum Quellung. Beim Überschreiten dieses Druckes sind deutliche Unterschiede zwischen den wenig vernetzten B111 und B122-HCP und den restlichen HCPs erkennbar. B111 und B122 zeigen bereits ab einem Relativdruck von ~ 0.05 einen deutlichen Zuwachs in der Steigung ihres linearen Anteils, der für B111 bis $p_{rel} \sim 0.8$ stetig zunimmt und Maximalwerte von $\sim 6 \mu\text{g} (\text{g s})^{-1}$ annimmt. Bei dem höher vernetzten B122-HCP fällt dieser Maximalwert auf $\sim 2 \mu\text{g} (\text{g s})^{-1}$ ab, bevor mit weiter zunehmenden Vernetzungsgrad die Steigungskurve Maximalwerte von $\sim 1 \mu\text{g} (\text{g s})^{-1}$ annimmt. Mit Ausnahme von B111 zeichnen sich die B-HCPs durch einen nahezu konstante Steigung der linearen Kinetikanteile im Relativdruckbereich zwischen ~ 0.2 und 0.8 aus, was sich auch in der Kurve der

kumulativen Kinetikdifferenzen widerspiegelt, die in diesem Bereich nahezu linear verläuft. Die Geschwindigkeit des vermeintlichen Quellprozesses ist in diesem Bereich folglich konstant. Bei $p_{\text{rel}} \sim 0.8$ fällt die Steigung des linearen Kinetikanteils wie beim GeOF wieder ab. Damit zeigt auch das Beispiel der HCPs, dass im hohen Druckbereich während der Adsorption in Makroporen bzw. der Quellung in Mesoporen der Beitrag kinetischer Limitierungen zur Gesamtkinetik abnimmt.

Sowohl die Kurve der Steigungen, als auch die der kumulativen Kinetikdifferenzen wird mit abnehmendem Vernetzungsgrad zu höheren Werten verschoben, was eine Abnahme von Quelleffekten zum Beitrag der Gesamtadsorptionskinetik mit steigendem Vernetzungsgrad indiziert. Der Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und Quellbeitrag wird vor allem am Beispiel des B122-HCP deutlich. Während B111 so schwach vernetzt ist, dass es kaum als hochvernetztes Polymer bezeichnet werden sollte und lediglich eine SSA von $\sim 35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist, verdoppelt sich der Vernetzungsgrad im Vergleich dazu im B122 fast, was zu einer SSA-Steigerung von $225 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ führt. Gleichzeitig ist eine signifikante Verringerung der kumulativen Kinetikdifferenzen beobachtbar, die sich im Vergleich zu der Kurve von B111 fast halbiert. Wie die N_2 -Adsorption in Kapitel 4.1 zeigt, ist auch ein weiterer Porositätssprung zwischen B133 ($493 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und B122 beobachtbar, der sich in einem erneuten deutlichen Absinken des Beitrags der linearen Anteile der Kinetikkurven äußert. Die HCPs B144, B155 und auch B166 unterscheiden sich in ihren porösen Eigenschaften nur geringfügig von denen des B133-HCPs (Abbildung 52) und auch die zugehörigen Kurven der Steigung und der kumulativen Differenz zeigen keine deutlichen Unterschiede. Wie von *Davankov et al.*^[101] beschrieben, ist auch hier eine deutliche Korrelation zwischen Vernetzungsgrad und potenzieller Quellung festzustellen. Zusätzlich deutet dieser Trend darauf hin, dass die beobachteten linearen Kinetikbereiche auf die Flexibilität der HCP-Netzwerke zurückgeführt werden können und vermutlich nur zu geringen Anteilen auf Transportlimitierungen hin zu den Adsorptionszentren. Würden Transportlimitierungen den Hauptbeitrag zu den beobachteten linearen Kinetikabschnitten liefern, sollten sich die Kurve der Steigungen einzelner Isothermenpunkte (Abbildung 101, oben) und die der kumulativen Differenzen (Abbildung 101, unten) mit steigendem Vernetzungsgrad und damit einhergehender Erhöhung des Mikroporenanteils zu größeren Werten hin verschieben. In Abbildung 102, in der das Quellvolumen als letzter Punkt der kumulativen Kinetikdifferenz der B-HCPs verglichen wird, spiegelt sich die Abhängigkeit des Quellausmaßes von der HCP-Vernetzung besonders deutlich wider. Dieser Trend ist auch beim Einsatz variierender Linker in den Naphthalin- und Anthracen-basierten HCPs reproduzierbar, was Abbildung 125 und Abbildung 126 im Anhang entnommen werden kann.

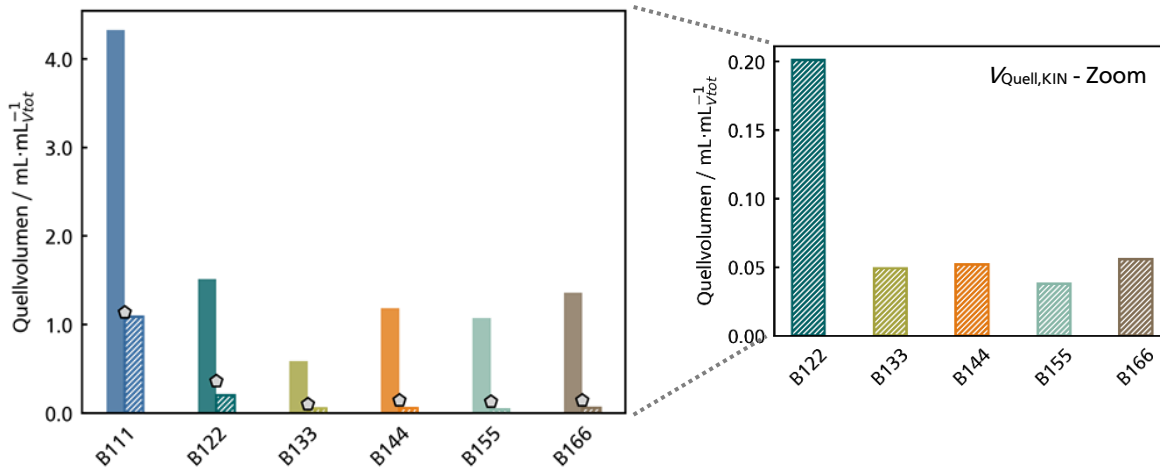


Abbildung 102: Quellvolumen in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades am Beispiel der B-HCPs, das über unterschiedliche Methoden berechnete Quellvolumen wird verglichen: ■ = $n_{ads,Bz} - n_{ads,N_2}$ bei $p_{rel}=0.95$, ◊ = $n_{ads,Bz}$ (ADS) - $n_{ads,Bz}$ (DES) bei $p_{rel}=0.05$ und ▨ = V_{Quell} aus letztem Punkt ($p_{rel}=0.95$) der kumulativen Kinetikkorrekturen.

Die Methode der kinetischen Quellkorrektur soll mit bisher in der Literatur verwendeten „Quellkennzahlen“^[167, 233] validiert werden, nämlich der N_2 -Bz-Sorptionsdifferenz im letzten Adsorptionspunkt $V_{Quell,NB}$ und der Differenz zwischen Adsorptions- und Desorptionsstrang $V_{Quell,AD}$ bei kleinen Relativdrücken (hier $p_{rel} \sim 0.5$). Die zugehörigen Werte sind für die B-HCPs in Abbildung 102 neben dem Quellvolumen der Kinetikmethode $V_{Quell,KIN}$ vergleichend dargestellt. Die gleichen Abbildungen sind für die N- und A-HCPs im Anhang zu sehen (Abbildung 125 und Abbildung 126). Dabei zeigt sich zunächst, dass alle drei Kennzahlen den gleichen Trend abbilden; sinkendes Quellvolumen mit wachsender Vernetzung. Allerdings liegt das aus den Kinetiken berechnete Quellvolumen $V_{Quell,KIN}$ unterhalb der Quellvolumina, die mittels der literaturbekannt^[167, 233] Methoden berechnet wurden. $V_{Quell,NB}$ übersteigt sowohl $V_{Quell,KIN}$ als auch $V_{Quell,AD}$ um mehr als das Doppelte. Für B111 nimmt $V_{Quell,NB}$ einen Wert von $\sim 6.5 \text{ mL mL}^{-1}$ an, der für $V_{Quell,AD}$ auf ~ 3.3 und für $V_{Quell,KIN}$ schließlich auf 2.2 mL mL^{-1} abfällt. Die große Differenz zwischen der N_2 - und der Bz-Sorptionskapazität kann neben Quelleffekten vermutlich auf Unterschiede in der Multilagenbildung während der Adsorption zurückgeführt werden. Die planare Molekülstruktur von Benzol gepaart mit π - π -Wechselwirkungen entlang der Molekülebenen ermöglicht die Ausbildung hochgradig geordneter und platzausfüllender Adsorbatschichten, was sich letztlich in der hohen Differenz der Adsorptionskapazität von Bz und N_2 äußert. Die Überlagerung zweier Mechanismen führt zu den beobachteten deutlichen Unterschieden von $V_{Quell,NB}$ zu den anderen beiden Quellkennzahlen $V_{Quell,AD}$ und $V_{Quell,KIN}$. Der Unterschied zwischen $V_{Quell,AD}$ und $V_{Quell,KIN}$ liegt vermutlich ebenfalls in mechanistischen Unterschieden des Gesamtadsorptionsprozesses in den betrachteten Druckbereichen begründet. $V_{Quell,AD}$, welches bei sehr geringen Drücken bestimmt wird, wird neben Quellung zusätzlich von *Pore-Blocking* Effekten beeinflusst. Auch hier führt die Überlagerung von

mindestens zwei Effekten vermutlich zur Erhöhung des Quellvolumens von $V_{\text{Quell,AD}}$ im Vergleich zu $V_{\text{Quell,KIN}}$.

Insgesamt lassen sich die Resultate wie folgt zusammenfassen. Der vorgestellte Ansatz der Kinetik-Korrektur der Isothermen erlaubt es, den Gesamtprozess der Adsorption in einen langsamen und einen schnellen Teilschritt einzuteilen, wobei letzterer zu großen Teilen Quellprozessen zugeordnet werden kann. Dabei greift die vorgestellte Methode zur Bestimmung des Quellvolumens auf einen Vergleich zwischen original- und korrigierten Kinetiken zurück und nutzt deren Differenz um die Quellung zu quantifizieren. Die Ergebnisse spiegeln den erwarteten Zusammenhang zwischen Quellvolumen und Vernetzungsgrad wider.

Temperaturabhängigkeit der Kinetikkorrektur

Für die HCPs B144, N144 und A144 wurden die Bz-Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, 10 °C, 15 °C und 20 °C. Ziel der kurzen Messreihe ist es, die Temperaturabhängigkeit der Quellung für verschiedene HCPs mit ähnlichen Vernetzungsgrad aber variierenden Linkern zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 103 dargestellt.

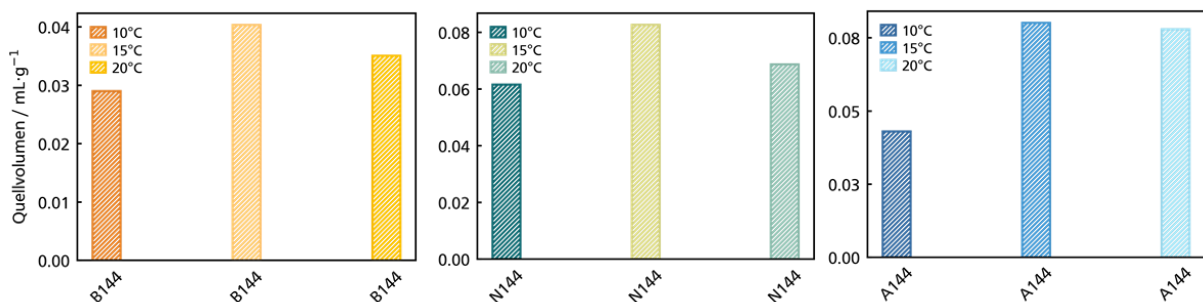


Abbildung 103: Mittels Kinetikkorrektur berechnete Quellvolumina von B-, N- und A-HCP bei 10, 15 und 20 °C.

Für alle HCPs findet sich das maximal Quellvolumen bei 15 °C, im Kontrast zu einem monoton ansteigenden Trend, welcher anhand der wachsenden Beweglichkeit der Polymere zu erwarten wäre. Dieses Verhalten erinnert an die Beobachtung von *Webley et al.*, die einen glockenförmigen Verlauf der Sorptionskapazität in Abhängigkeit der Temperatur bei ihrem flexiblen MOF feststellen konnten.^[224] Wie bereits erwähnt und in Kapitel 2.3 beschrieben, nimmt die Beweglichkeit der Polymere oder eher die Freiheitsgrade des Polymernetzwerks mit steigender Temperatur zu, was zusätzlich durch die grundsätzlich vorhandene Spannung im HCP-Gerüst begünstigt wird, die sich durch Quellung verringert. Dem steht die exotherme Natur von Adsorptions- oder wie im Falle von Quellung auch Absorptionsprozessen entgegen, die in der Regel zu einer Verringerung des Quellvolumens mit steigender Temperatur führen müssten. In Kombination sorgen die gegensätzlichen Temperaturabhängigkeiten beider Prozesse zu der

von *Webley et al.* beobachteten Glockenkurve und könnten auch hier für das maximale Quellvolumen bei 15 °C verantwortlich sein.

5 Zusammenfassung

Adsorptionsprozesse können einen entscheidenden Beitrag dazu leisten den Ressourcen und Energieverbrauch in der chemischen Industrie nachhaltig zu senken. *Angelini et al.*^[280] zufolge kann die Umstellung von herkömmlichen thermischen Trennverfahren, auf adsorptionsbasierte Technologien den Energieverbrauch der industriellen Trennprozesse um bis zu 80 % senken. Der Erfolg adsorptionsbasierter Trennverfahren hängt jedoch stark von der Entwicklung von Adsorbentien mit maßgeschneiderten chemischen und strukturellen Eigenschaften ab.^[6, 238, 280] Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue poröse Materialien hergestellt und diese nach ausführlicher Charakterisierung hinsichtlich ihres Potentials zur adsorptionsbasierten Trennung von Benzol und Cyclohexan als Modellsystem untersucht. Die Trennung dieser beiden Komponenten gilt aufgrund ihrer ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften als eine der anspruchsvollsten. Es wurden mikroporöse Adsorbentien aus zwei unterschiedlichen Materialklassen hergestellt; amorphe ausschließlich aus organischen Einheiten zusammengesetzte HCPs und kristalline Aluminium-basierte MOFs.

Insgesamt wurden 19 verschiedene HCPs über die Methode des externen *crosslinkings* synthetisiert. Als *Crosslinker*-Molekül wurde Dimethoxymethan (DMM) verwendet. Anstelle der standardmäßig eingesetzten *Lewis*-Säure Katalysatoren, wie AlCl_3 oder FeCl_3 , wurde hier, entsprechend der Synthese von *Fischer et al.*, die *Brønsted*-Säure Trifluormethansulfonsäure (TFMSA) eingesetzt. Als Monomer wurden nicht-funktionalisierte aromatische Moleküle eingesetzt, die sich in der Längenausdehnung des aromatischen π -Elektronensystems unterscheiden: Benzol (B), Naphthalin (N) und Anthracen (A). Zusätzlich sollte der Vernetzungsgrad der HCPs durch Variation der Linker- und Säure-Äquivalente in der Reaktionslösung gezielt manipuliert werden, um dessen Einfluss auf die Materialeigenschaften zu untersuchen. Die hergestellten HCPs werden entsprechend der Zusammensetzung ihrer Reaktionslösung benannt. Das HCP B144 wurde auf Basis von Benzol-Monomeren aus einem Syntheseansatz gewonnen, der sich aus 1 Äq Monomer, 4 Äq DMM und 4 Äq TFMSA zusammensetzt. Beim Versuch den Vernetzungsgrad gezielt zu variieren zeigt sich, dass dieser neben den eingesetzten DMM- und TFMSA-Äquivalenten auch von der Monomerkonzentration abzuhängen scheint. Bei der Vernetzung von Benzol-Monomeren aus einer 1 M Reaktionslösung ist mit einer steigenden Zahl an DMM- und TFMSA-Äquivalenten, die zu gleichen Anteilen

eingesetzt werden, nur bis zu einem Monomer-zu-Linker-Verhältnis von 1:3 ein kontinuierlicher, sprunghafter Anstieg der spezifischen Oberfläche (SSA) beobachtbar. Eine weitere Erhöhung der Säure- und Linker-Konzentration bringt keine signifikante Erhöhung des Vernetzungsgrades mit sich, die SSA von B133, B144 und B155 liegt bei $\sim 1020 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \pm 45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Stattdessen führt die erhöhte DMM-Zugabe zu einer verstärkten Ausbildung von Hydroxymethyl- und Methoxymethan (MOM)-Funktionalitäten, die mittels ATR-IR- und MAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Die Bildung dieser Netzwerkfehlstellen resultiert aus Nebenreaktion von halb-vernetzten DMM-Molekülen, die vor allem beim Quenchen der Reaktionslösung mit Wasser und Ethanol auftreten und korreliert folglich direkt mit einer Verringerung der maximal möglichen Vernetzung. In diesem Kontext wurde der Begriff des „kritischen“ Monomer zu Linker Verhältnisses eingeführt. Dieses liegt vor, wenn in der Reaktionslösung die Anzahl an elektrophilen funktionellen Gruppen der Zahl an substituierbaren aromatischen H-Atomen in der Reaktionslösung entspricht. Erst beim Erreichen des kritischen Verhältnisses ist eine 100 %-ige Substitution aller Monomere erreichbar. Das Überschreiten dieses kritischen Verhältnisses führt bei unveränderter Monomerkonzentration zu einer ausgeprägten Fehlstellenbildung die weitere Quervernetzungen und damit ein Ansteigen der SSA verhindert. Die HETCOR-MAS-NMR-Spektren weisen zudem darauf hin, dass diese Fehlstellen überwiegend in direkter Nachbarschaft zu doppelseitig vernetzten DMM-Molekülen ausgebildet werden, was sich auf sterische Effekte zurückführen lässt. Die ausgebildeten Fehlstellen haben signifikanten Einfluss auf die chemischen Oberflächeneigenschaften der HCPs. Mit Hilfe von Wasserdampf-Physisorptionsmessungen konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenpolarität der HCPs mit einer gleichermaßen steigenden Zahl an DMM- und TFMSA-Anteilen ebenfalls zunimmt.

Die Fehlstellenkonzentration lässt sich durch eine Verringerung der eingesetzten Säure-Äquivalente reduzieren, was auf eine insgesamt verlangsamte Reaktionskinetik zurückzuführen ist. Die verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit geht bei den untersuchten Reaktionszeiten von $\sim 18 \text{ h}$ aber auch mit einer Verringerung der SSA und damit des Vernetzungsgrades einher. Am Beispiel der Naphthalin- und Anthracen-basierten HCPs zeigt sich, dass auch eine Verringerung der Monomerkonzentration bei gleichzeitig steigenden TFMSA- und DMM-Äquivalenten zu einer kontinuierlichen Erhöhung der SSA über das kritische Monomer-zu-Linker-Verhältnis hinaus führt. Bei N-HCP steigt die SSA von $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei N111 über $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei N144, was dem kritischen Verhältnis entspricht, zu $\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei N177 und N188. Zum Vergleich des Einflusses der räumlichen Ausdehnung des eingesetzten Monomers wurden die HCPs B-, N- und A144 verglichen. Diese unterscheiden sich signifikant in ihrer spezifischen Oberfläche. Während B144 und A144 eine SSA von $\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besitzen, ist die SSA von N144 weniger

als halb so groß. Ein direkter Vergleich der porösen Eigenschaften ist allerdings kaum möglich, da die HCPs bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen synthetisiert wurden. Auffällig ist dennoch, dass der Anteil an Mikroporen trotz deutlicher Unterschiede in den SSAs mit steigender Monomer-Länge sinkt. Das korreliert mit den vergrößerten Abstände einzelner substituierbare aromatischen H-Atome am Verknüpfungspunkt der einzelnen Phenolringe in Naphthalin und Anthracen.

2018 veröffentlichten *Fischer et al.* ein neues Aluminium-basiertes MOF (Al-Td-MOF-1), das aus einem tetraedrisch koordinierten Al-Präkursor unter Einsatz von Hydrochinon als Ligand unter Wasserstoffspaltung gebildet wird. Die Bildung des MOFs findet unter solvothermalen Bedingungen statt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das MOF von *Fischer et al.* trotz leicht verringerter Kristallinität und spezifischer Oberfläche erfolgreich reproduziert werden. Durch Variation des organischen Liganden sollten die chemischen und porösen Oberflächeneigenschaften manipuliert werden. Dazu wurde Hydrochinon als Ligand durch 2,6-Dihydroxynaphthalin (DHN) und 4,4'-Biphenol (BP) ersetzt, was in zwei neuen MOFs resultierte, die in Analogie zu dem Original Al-Td-MOF-DHN und Al-Td-MOF-BP getauft wurden. In Kooperation mit *Frank Hofmann* von der Universität Hamburg wurden in Kombination mit experimentell aufgenommenen PXRD-Messungen die Kristallstruktur der neuen MOFs modelliert. Dabei konnte festgestellt werden, dass das Al-Td-MOF-BP in einer zu Al-Td-MOF-1 isomorphen Struktur hergestellt wurde. Für Al-Td-MOF-DHN ist das nur bedingt der Fall. Neben einer Phase, die zu der Struktur des HC-basierten MOFs isomorph ist, setzt sich das DHN-MOF aus mindestens einer weiteren Phase zusammen. Dennoch resultiert die Liganden-Variation in der angestrebten Manipulation der Porengrößenverteilung. Der Porendurchmesser der MOFs vergrößert sich in etwa entsprechend der erhöhten Längenausdehnung der eingesetzten Liganden, was sowohl anhand der simulierten Gitterparameter der PXRD-Messungen, als auch den auf Grundlage der N₂-Sorption DFT-modellierte Porengrößenverteilung geschlussfolgert werden kann. Anders als das hochkristalline Al-Td-MOF-HC weisen Al-Td-MOF-BP und Al-Td-MOF-DHN ausgeprägte amorphe Phasen in ihrem Beugungsmuster auf, die auf eine signifikante Zahl an Kristallfehlstellen hindeuten. Die amorphen Anteile und damit einhergehend die Fehlstellenkonzentration konnte im Rahmen dieser Arbeit direkt mit der Mikroporosität der hergestellten MOFs korreliert werden. Je geringer der Mikroporenanteil, desto größer der Anteil der amorphen Phase an der Struktur der MOFs. Neben der Liganden-Variation wurde auch der Einfluss der der Solvothermalsynthese untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, das wie auch von *Fischer et al.* für Al-Td-MOF-1 festgestellt, die Kristallstruktur und die Porosität von Al-Td-MOF-BP und -DHN erst im Zuge der solvothermalen Behandlung entstehen.

Sowohl von den hergestellten MOFs als auch von den HCPs wurden Benzol- und Cyclohexan-Adsorptionsisothermen aufgenommen. Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit wurden von den HCPs lediglich die 144-HCPs untersucht. Aus den jeweiligen Reinstoffisothermen konnte über das *IAST*-Modell die Selektivität der Benzol-Adsorption der HCPs und MOFs gegenüber der von Cyclohexan aus einem Gasgemisch modelliert werden. Dabei zeigt sich, dass weder die HCPs noch die MOFs mit aktuell erforschten Adsorbentien zur Benzol und Cyclohexan Separation mithalten können. Die HCPs erreichen maximale Selektivitäten von ~ 2.5 während die MOFs Selektivitäten von ~ 20 erzielen. Im Gegensatz dazu erreicht beispielsweise MOF-74, dessen Kapazität in etwa der hier hergestellten MOFs entspricht, Selektivitäten von fast 3000. Dennoch lässt sich ein Trend bezüglich der eingesetzten Linker bzw. Liganden beobachten. Die Bz-Selektivität nimmt mit steigender Ausdehnung des aromatischen π -Elektronensystem der zur Synthese eingesetzten Liganden/Monomere zu. Im BP-basierten MOF liegt die Selektivität beispielsweise lediglich bei 2.5, während sie beim DHN-basierten MOF auf ~ 20 ansteigt. Gleichzeitig ist auch ein eindeutiger Effekt des ungesättigten Metallzentrums im Al-MOF beobachtbar. Die Selektivität des Naphthalin-basierten Al-Td-MOFs übersteigt die Selektivität des dazu äquivalenten Naphthalin-basierten HCPs um einen Faktor von 5. Diese Beobachtungen stimmen mit Simulationen von *Mukherjee et al. überein*, die zum einen die Aussage getroffen haben, dass die $C-H \cdots \pi$ - und die $\pi \cdots \pi$ Wechselwirkungen nur geringfügigen Einfluss auf die Bz/Ch-Selektivität haben, und zum anderen der Wechselwirkung der Benzol-Moleküle mit ungesättigten Metallzentren eine besondere Relevanz bei der Bz/Ch-Selektivität zugeschrieben haben.^[238]

In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl an Materialien für verschiedenste adsorptionsbasierte Anwendungen untersucht. Neben klassischen Aktivkohlen und Zeolithen sind dabei zunehmend neuartige polymerbasierte poröse Adsorbentien, wie die hier untersuchten MOFs und HCPs in den Fokus gerutscht. Im Gegensatz zu den klassischen Adsorbentien zeichnen sich diese nicht nur durch ihre flexibel einstellbaren Materialeigenschaften aus, sondern auch durch ihre flexible Netzwerkstrukturen, die in Folge von Adsorption oder Temperaturvariationen aufquellen können. Letzteres führt dazu, dass die Gleichgewichtseinstellung der Adsorption so stark verzögert auftritt, dass der Gleichgewichtszustand bei standardmäßig eingesetzten Physisorptionsmessungen zur Charakterisierung poröser Adsorbentien nicht erreicht wird und so die Vergleichbarkeit verschiedener Messungen mit unterschiedlichen Adsorbentien oder Adsorptiven verloren geht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss flexibler Netzwerkeigenschaften systematisch am Beispiel der Benzol-Adsorption auf HCPs variierender Vernetzung untersucht. Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht, die auf Quellung zurückgeführt werden können:

-
1. Die oberflächennormierte Adsorptionskapazität bei $p_{\text{rel}} \sim 0.95$ sinkt mit steigendem Vernetzungsgrad durch die damit einhergehende zunehmende Oberflächenpolarität.
 2. Die Adsorptionskapazität bei $p_{\text{rel}} \sim 0.95$ von Benzol ist im Vergleich zu der von Stickstoff in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades um einen Faktor von 2 für B133 bis zu 11 für B111 vergrößert.
 3. Die Hysterese der Bz-Isothermen nimmt, sowohl über den gesamten als auch im Niederdruckbereich, mit steigendem Vernetzungsgrad ab.

Die Quellung der HCPs konnte zumindest bei einem Relativdruck von ~ 1 auch makroskopisch nachgewiesen werden. Alle beobachteten Szenarien weisen auf eine Zunahme des Quellvolumens mit steigendem Vernetzungsgrad hin.

Ein Blick auf die Kinetiken hinter den Sorptionsisothermen hat gezeigt, dass sich die aufgenommenen Isothermenpunkte vor allem im Relativdruckbereich zwischen 0.05 und 0.8 nicht im Gleichgewicht befinden. Stattdessen zeigen die Kinetikkurven bei langen Gleichgewichtszeiten einen linearen Kurvenanstieg, der die Gleichgewichtseinstellung verhindert und die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Physisorptionsmessungen unmöglich macht. Anhand der Kinetiken wurde der Gesamtprozess der Adsorption auf mindestens zwei sich überlagernde Teilschritte aufgeteilt werden: I) Den schnellen Adsorptionsprozess selbst, der zu einem steilen Anstieg in der Kinetik bei kurzen Adsorptionszeiten (< 100 s) führt und II) langsame Netzwerkeffekte in Form Transportlimitierungen und Quellung. Auf dieser Beobachtung aufbauend wurde eine neue Methode entwickelt, mit der durch Subtraktion der linearen Steigung von der Gesamtkinetik der Beitrag kinetisch limitierender Faktoren wie der Quellung und damit einhergehenden Transportlimitierungen am Gesamtsorptionsprozess bestimmt werden kann. Hier konnte mit steigendem Vernetzungsgrad eine Verringerung des Beitrags der langsamen Netzwerkeffekte festgestellt werden, woraus geschlussfolgert wurde, dass die langsame Gleichgewichtseinstellung größtenteils nicht von Transportlimitierungen sondern tatsächlich durch Netzwerkflexibilitätseffekte wie Quellung erzeugt wird. Folglich bestätigt sich auch hier der Zusammenhang sinkender Quellung mit steigendem Vernetzungsgrad. Neben der Bestimmung des Quellbeitrags wurde auf Grundlage der korrigierten Kinetiken zusätzlich eine korrigierte Isotherme gebildet. Anders als klassische Isothermen repräsentiert diese allerdings nicht das thermodynamische Adsorptionsgleichgewicht. Vielmehr handelt es sich um eine kinetisch kontrollierte Isotherme, in der lediglich schnelle Adsorptionsprozesse Berücksichtigung finden. Die neue Isothermendarstellung ermöglicht einen repräsentativen Vergleich unterschiedlicher flexibler Materialien auf der kinetischen Ebenen.



I Akürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
1x2	Reaktionslösung bestehend aus 1 Äquivalent Monomer, x Äquivalenten Dimethoxymethan und 2 Äquivalenten Säure
1xx	Reaktionslösung bestehend aus 1 Äquivalent Monomer mit Äquivalentem Einsatz von Dimethoxymethan und Säure-Mediator
1xy	Reaktionslösung bestehend aus 1 Äquivalent Monomer, x Äquivalenten Dimethoxymethan und y Äquivalenten Säure
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
A	Anthracen
A-HCP	HCP basierend auf Anthracen-Monomeren
Al-Td-MOF-BP	MOF aus tetraedrisch (Td) koordinierten Al-Zentren, die über 4,4'-Biphenol (BP) verbunden sind
Al-Td-MOF-DHN	MOF aus tetraedrisch (Td) koordinierten Al-Zentren, die über 2,6-Dihydroxynaphthalin (DHN) verbunden sind
Al-Td-MOF-HC	MOF aus tetraedrisch (Td) koordinierten Al-Zentren, die über Hydrochinon (HC) verbunden sind
Äq	Stoffmengenäquivalente
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl.: attenuated total reflection</i>)
B, Bz	Benzol
BDBA	1,4-Benzol-Diboronsäure-Moleküle
BET	<i>Brunauer-Emmet-Teller</i>
B-HCP	HCP basierend auf Benzol-Monomeren
BP	4,4'-Biphenyl
bpy	4,4'-Bipyridin
C _{Ar}	Aryl-C-Atom
Ch	Cyclohexan
COF	kovalente organische Gerüstverbindungen (<i>engl.: covalent organic frameworks</i>)
cp	Geschlossene Porenform (<i>engl.: closed pore</i>)

CP-MAS-NMR	Kreuzpolarisations- <i>Magic-Angle-Spinning</i> Kernresonanzspektroskopie (engl.: <i>cross-polarization-magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance</i>)
CPS	Quervernetztes Polystyrol (engl.: <i>gel-type</i> oder <i>crosslinked polystyrene</i>)
CTF	kovalente Triazin Netzwerke (engl.: <i>covalent triazine frameworks</i>)
DCE	Dichlorethan
DEE	<i>Double-Exponential-Equation</i>
DFT	Dichte Funktional Theorie
DHN	2,6-Dihydroxynaphthalin
DM	<i>Dual-Mode</i>
DMM	Dimethoxymethan
DS	<i>Dual-Site</i>
DSFL	<i>Dual-Site-Freundlich-Langmuir</i>
DUT	Technische Universität Dresden (engl.: <i>Dresden University of Technology</i>)
DVB	Divinylbenzol
EA	Elementaranalyse
EOF	Elementorganische Grüstverbindung (engl.: <i>element organic framework</i>)
FL	<i>Freundlich-Langmuir</i>
FSLG	<i>Frequency-Switched Lee-Goldburg-Sequenz</i>
H _{Ar}	Aryl-H-Atom
HC	Hydrochinon
HCP	Ultrahochvernetztes Polymer (engl.: <i>hyper-crosslinked polymer</i>)
HHTP	Hexahydroxytriphenyl
HSAB	<i>Hard/Soft Acid/Base</i>
IAST	<i>Ideal adsorption solution theory</i>
ip	Aromatische C-H-Schwingungen in der Ebene des konjugierten Systems (engl.: <i>in plane</i>)
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDF	<i>Linear-Driving-Force</i>
lp	Weite Porenform (engl.: <i>large pore</i>)
MAS	<i>Magic-Angle-Spinning</i>
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (engl.: <i>metal-organic framework</i>)
MOM	Methoxymethan
MQMAS	<i>Multiple-Quantum-Magic-Angle-Spinning</i>
MW	<i>Morris und Weber</i>

N	Naphthalin
N-HCP	HCP basierend auf Naphthalin-Monomeren
NLDFT	Nicht-lineare Dichte-Funktional-Theorie
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>engl.: nuclear <u>m</u>agnetic <u>r</u>esonance</i>)
np	Enge Porenform (<i>engl.: <u>n</u>arrow <u>p</u>ore</i>)
ODE	Gewöhnliche Differentialgleichung (<i>engl.: <u>o</u>rdinary <u>d</u>ifferential <u>e</u>quation</i>)
OMS	Ungesättigte Metallzentren (<i>engl.: <u>o</u>pen <u>m</u>etal <u>s</u>ites</i>)
oop	Aromatische C-H-Schwingungen aus der Ebene des konjugierten π -Systems heraus (<i>engl.: <u>o</u>t <u>o</u>f <u>p</u>lane</i>)
op	Offene Porenform (<i>engl.: <u>o</u>pen <u>p</u>ore</i>)
OPTz	Phenothiazin-5,5-dioxine
PBU	Primärer Baustein (<i>engl.: <u>p</u>rimary <u>b</u>uilding <u>u</u>nit</i>)
PFO	Pseudoerste Ordnung (<i>engl.: <u>p</u>seudo <u>f</u>irst <u>o</u>rd</i>)
PIM	Polymer intrinsischer Mikroporosität (<i>engl.: <u>p</u>olymer of <u>i</u>ntrinsic <u>m</u>icroporosity</i>)
POP	Poröse Organische Polymere
PSA	Druckwechseladsorption (<i>engl.: <u>p</u>ressure <u>s</u>wing <u>a</u>dsorption</i>)
PSD	Porengrößenverteilung (<i>engl.: <u>p</u>ore <u>s</u>ize <u>d</u>istribution</i>)
PSD _{μp}	Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich
PSO	Pseudozweite Ordnung (<i>engl.: <u>p</u>seudo <u>s</u>econd <u>o</u>rd</i>)
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie (<i>engl.: <u>p</u>owder <u>x</u>-ray <u>d</u>iffraction</i>)
QSDFT	<i>Quenched solid density functional theory</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SA	Oberfläche (<i>engl.: <u>s</u>urface <u>a</u>rea</i>)
SBU	Sekundärer Baustein (<i>engl.: <u>s</u>econdary <u>b</u>uilding <u>u</u>nit</i>)
SCP	Weiche poröse Kristalle (<i>engl.: <u>s</u>oft <u>p</u>orous <u>c</u>rystals</i>)
SSA	Spezifische Oberfläche (<i>engl.: <u>s</u>pecific <u>s</u>urface <u>a</u>rea</i>)
STP	Standard Temperatur und Druck (<i>engl.: <u>s</u>tandard <u>t</u>emperature and <u>p</u>ressure</i>)
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethan
TEA	Triethylamin
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TFMSA	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOSS	<i>Total sideband suppression</i>
TPD	Temperatur programmierte Desorption

TSA	Temperaturwechseladsorption (engl.: <i>temperature swing adsorption</i>)
FF	Kraftfeld (engl.: <i>force field</i>)
vd	<i>VectorDose</i> ; in der <i>Autosorb iQ</i> integrierte Dosieroutine
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (engl.: <i>volatile organic compounds</i>)
XRD	Röntgenbeugung (engl.: <i>x-ray diffraction</i>)
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse (engl.: <i>x-ray fluorescence</i>)
ZIF	Zeolithische Imidazol Gerüstverbindung (engl.: <i>zeolitic imidazolate framework</i>)
δ	Deformationsschwingung einer Bindung
ν	Valenzschwingung einer Bindung

Physikalische Größen

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
A_1, A_2	Gewichtungparameter des DEE-Modells	-
A_{geo}	Geometrische Oberfläche	m^2
C_F	Exponentieller Koeffizient im <i>Freundlich</i> -Modell	-
C_{FL}	Exponentieller Koeffizient im <i>Freundlich-Langmuir</i> -Modell	-
C_{MW}	y-Achsenabschnittskonstante des MW-Modells	mg g^{-1}
d_{100}	Netzebenenabstand der (100)-Ebenenschar	Å
d_{110}	Netzebenenabstand der (100)-Ebenenschar	Å
d_{111}	Netzebenenabstand der (111)-Ebenenschar	Å
D_c	Kritischer Durchmesser, bei dem Clusterwachstum bei Adsorption von Wasser auf hydrophoben Oberflächen in Porenfüllung übergeht	nm
$D_{c,\text{kap}}$	Kritischer Porendurchmesser zur Kapillarkondensation	nm
D_p	Porendurchmesser	nm
D_s	Koeffizient der internen Diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
F	Relative Adsorbensbeladung; Verhältnis zwischen Adsorbensbeladung zum Zeitpunkt t und Gleichgewichtsbeladung	mg mg^{-1}
k_B	Boltzmann-Konstante	J K^{-1}
K_{BET}	BET-Konstante des Adsorptionsgleichgewichts	-
k_{Boyd}	Geschwindigkeitskonstante der externen Diffusion entsprechend des <i>Boyd</i> -Modells	s^{-1}
k_{DEE}	Geschwindigkeitkonstante der Adsorption entsprechend des <i>Double-Exponential</i> -Modells	s^{-1}
K_F	Freundlich-Konstante des Adsorptionsgleichgewichts	Pa^{C_F}
K_{FL}	Freundlich-Langmuir-Konstante des Adsorptionsgleichgewichts	$\text{Pa}^{C_{FL}}$

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
K_H	Henry-Konstante des Adsorptionsgleichgewichts	mmol Pa ⁻¹ , mmol Pa ⁻¹ g ⁻¹
K_L	Langmuir-Konstante des Adsorptionsgleichgewichts	-
k_{MW}	Intrapartikulärer Diffusionskoeffizient entsprechend des <i>Morris-Weber-Modells</i>	mg g ⁻¹ s ^{-0.5}
k_{PFO}	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption entsprechend des <i>Pseudo-First-Order-Modells</i>	s ⁻¹
k_{PSO}	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption entsprechend des <i>Pseudo-Second-Order-Modells</i>	mg ⁻¹ s ⁻¹
$m\%$	Massenanteil	%
$m\%_{theo}$	Theoretischer Massenanteil	%
$m_{n,neu}$	Adsorbierte Masse des n-ten korrigierten Isothermenpunktes	mg g ⁻¹
n	Stoffmenge	mol, mmol
$n\%$	Stoffmengenanteil	%
$n\%_{theo}$	Theoretischer Stoffmengenanteil	%
n_{ads}	Adsorbierte Stoffmenge pro Adsorbensmasse oder pro Adsorbens-Oberfläche	mmol g ⁻¹ μmol m ⁻²
n_{mono}	Adsorbierte Stoffmenge innerhalb einer Monolage	mmol g ⁻¹
n_{tot}	Insgesamt adsorbierte Stoffmenge bei einem Relativdruck von ~ 0.95 - 0.99	mmol g ⁻¹
p	Druck	Pa
p_0	Sättigungsdampfdruck	Pa
p_{abs}	Absolutdruck einer Komponente in der Gasphase	Pa
p_c	Kritischer Druck eines Fluids	Pa
p_i^0	Dampfdruck über einer Flüssigkeit eines Reinstoffes	Pa
p_{rel}	Relativdruck; Verhältnis aus Absolutdruck und Sättigungsdampfdruck p_0	--
$p_{rel,mono}$	Relativdruck bei dem Monolage vollständig ausgebildet ist	-
p_s	Standarddruck (1 atm = 1.01325 Pa)	Pa
p_σ	Lösungsdruck (<i>engl.: solvation pressure</i>)	Pa
q_0	Adsorbensbeladung zum Zeitpunkt $t = 0$	mg g ⁻¹
q_e	Gleichgewichtsbeladung	mg g ⁻¹
q_t	Adsorbensbeladung zum Zeitpunkt t	mg g ⁻¹
r	Abstand zwischen Fluidteilchen und Porenwand	nm
R	Ideale Gaskonstante (=8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)	J (mol K) ⁻¹
R^2	Bestimmtheitsmaß	-

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
r_e	Gleichgewichtsabstand zwischen adsorbierenden Teilchen und Porenwand	nm
R_p	Partikelradius	nm
S^{ads}	Entropie der adsorbierten Phase	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S^{g}	Entropie der Gasphase einer Mischung	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S_i	Selektivität einer Komponente i bei der Adsorption aus einem Stoffgemisch	-
$SSA_{\mu\text{p}}$	Spezifische Mikroporenoberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
SSA_{BET}	Mittels BET-Modell bestimmte spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
t	Zeit, hier i.d.R. Zeit nach Adsorptionsbeginn	s, min
T	Temperatur/Schütthöhe	$^{\circ}\text{C}$, K
T_c	Kritische Temperatur eines Fluids	$^{\circ}\text{C}$, K
T_s	Standardtemperatur ($0^{\circ}\text{C} = 273 \text{K}$)	$^{\circ}\text{C}$, K
$V\%_{\text{Quell}}$	Verhältnis der Höhe einer Adsorbens-Schüttung vor und nach Exposition mit einem Adsorptiv	mL mL^{-1}
$V_{\mu\text{p}}$	Spezifisches Mikroporenvolumen	mL g^{-1}
$V_{\text{ads,liq}}$	Adsorbiertes Volumen im flüssigen Zustand normiert auf Adsorbensmasse oder auf die spezifische Oberfläche	mL g^{-1} mL m^{-2}
V_{Dose}	Dosiertes Volumen eines Adsorptivs bei Aufnahme eines Isothermenpunktes	mL
V_{dry}	Volumen eines Adsorbensbettes im getrockneten Zustand	mL
V^{g}	Adsorptivvolumen in der Gasphase	mL
V_{mono}	Flüssiges Volumen einer adsorbierten Monolage	mL g^{-1}
V_{Quell}	Adsorbiertes Volumen im flüssigen Zustand normiert auf Adsorbensmasse, auf die spezifische Oberfläche oder das Porenvolumen	mL g^{-1} , mL m^{-2} , mL mL^{-1}
$V_{\text{Quell,AD}}$	Quellvolumen aus Differenz des Adsorptions- und Desorptionsstrangs einer Isotherme bei $p_{\text{rel}} \sim 0.05$ normiert auf die Adsorbensmasse oder das Porenvolumen	mL g^{-1} mL mL^{-1}
$V_{\text{Quell,KIN}}$	Quellvolumen aus korrigierter Kinetik normiert auf Adsorbensmasse oder das Porenvolumen	mL g^{-1} mL mL^{-1}
$V_{\text{Quell,NB}}$	Quellvolumen aus Differenz der Benzol- und N_2 -Sorptionskapazität bei $p_{\text{rel}} \sim 0.95$ normiert auf Adsorbensmasse oder das Porenvolumen	mL g^{-1} mL mL^{-1}
V_{tot}	Adsorptionskapazität bzw. Porenvolumen bei einem Relativdruck von 0.95-0.99	mL g^{-1}
V_{wet}	Volumen eines Adsorbensbettes im nassen/gequollenen Zustand	mL
x_i	Stoffmengenanteil einer Komponente i in der adsorbierten Phase	-

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
y_i	Stoffmengenanteil einer Komponente i in einem fluiden Gemisch oberhalb einer Adsorbensphase	-
Z_1, Z_2	Parameter für Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte innerhalb des Lennard-Jones-Potential	J
α	Nicht-Idealitätsfaktor eines Gases	torr ⁻¹
α_{up}	Verhältnis der Adsorptionskapazität zweier Gase bei ausgewähltem Relativdruck (= <i>Uptake</i> -Faktor)	mmol mmol ⁻¹
δ	Chemische Verschiebung bei NMR-Messungen	ppm
ΔG_{ads}	Freie Adsorptionseenthalpie	J mol ⁻¹
ΔG_{mix}	Freie Mischungsenthalpie	J mol ⁻¹
ΔH_{ads}	Adsorptionseenthalpie	J mol ⁻¹
ΔH_{kond}	Kondensationseenthalpie	J mol ⁻¹
ΔH_{mix}	Mischungsenthalpie	J mol ⁻¹
ΔH_{vap}	Verdampfungsenthalpie	J mol ⁻¹
Δm_n	Massendifferenz zwischen n-ter gemessener und korrigierten Kinetikkurve eines Isothermenpunktes	mg g ⁻¹
ΔQ_{ads}	Adsorptionswärme	J mol ⁻¹
ΔQ_{vap}	Verdampfungswärme	J mol ⁻¹
ΔS_{ads}	Adsorptionsentropie	J mol ⁻¹ K ⁻¹
ΔS_{mix}	Mischungsentropie	J mol ⁻¹ K ⁻¹
θ	Beugungswinkel	°
π	Spreizdruck (<i>engl.: spreading pressure</i>)	Pa
σ	Kinetischer bzw. <i>Van-der-Waals</i> -Durchmesser eines Moleküls	Å
Φ_{LP}	Lennard-Jones-Potential	J
$\mu_i^{ads,0}$	Chemisches Potenzial eines adsorbierten Reinstoffes	J mol ⁻¹
μ_i^{ads}	Chemisches Potenzial einer Komponente in der adsorbierten Phase	J mol ⁻¹
$\mu_i^{g,0}$	Chemisches Potenzial eines Reinstoffes in der Gasphase	J mol ⁻¹
μ_i^g	Chemisches Potenzial einer Komponente in einer Gasphasenmischung	J mol ⁻¹

II Literaturverzeichnis

- [1] A. G. Slater, A. I. Cooper, *Science* **2015**, *348*, aaa8075.
- [2] L. Tan, B. Tan, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3322-3356.
- [3] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 530-563.
- [4] H. Tan, Q. Chen, T. Chen, H. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 32717-32725.
- [5] Verband der chemischen Industrie e.V., 2023, <https://www.vci.de/die-branche/zahlen-berichte/vci-statistik-grafiken-energie-klima-rohstoffe-chemie.jsp> (16.10.2023)
- [6] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4638-4663.
- [7] D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **2016**, *532*, 435-437.
- [8] R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 2*, The Interscience Encyclopedia, Inc; New York, **1953**.
- [9] J. P. Garcia Villaluenga, A. Tabe-Mohammadi, *J. Membr. Sci.* **2000**, *169*, 159-174.
- [10] Ü. Kökçam-Demir, A. Goldman, L. Esrafilı, M. Gharib, A. Morsali, O. Weingart, C. Janiak, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2751-2798.
- [11] A. Sienkiewicz, P. Krasucka, B. Charmas, W. Stefaniak, J. Goworek, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *130*, 85-93.
- [12] R. T. Woodward, L. A. Stevens, R. Dawson, M. Vijayaraghavan, T. Hasell, I. P. Silverwood, A. V. Ewing, T. Ratvijitvech, J. D. Exley, S. Y. Chong, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9028-9035.
- [13] B. Li, R. Gong, W. Wang, X. Huang, W. Zhang, H. Li, C. Hu, B. Tan, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2410-2414.
- [14] C. Wang, S. Shen, Y. Li, H. Pan, Z. Zhou, J. Li, B. Wu, S. Jing, C. Guo, J. Fan, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 767-778.
- [15] P. Ramirez-Vidal, F. Suárez-García, R. L. Canevesi, A. Castro-Muñiz, P. Gadonneix, J. I. Paredes, A. Celzard, V. Fierro, *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *605*, 513-527.
- [16] X. Wang, P. Mu, C. Zhang, Y. Chen, J. Zeng, F. Wang, J.-X. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 20779-20786.
- [17] K. Schute, M. Rose, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3419-3423.
- [18] S. Fischer, J. Roeser, T. C. Lin, R. H. DeBlock, J. Lau, B. S. Dunn, F. Hoffmann, M. Fröba, A. Thomas, S. H. Tolbert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16683-16687.

-
- [19] M. G. Mohamed, A. F. EL-Mahdy, M. G. Kotp, S.-W. Kuo, *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 707-733.
- [20] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Vol. 16*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [21] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. D. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
- [22] H. Schmidt, Universität Duisburg-Essen **2003**.
- [23] J.-X. Jiang, A. I. Cooper, in *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis* (Ed.: M. Schröder), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 1-33.
- [24] S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. Cousins, J. K. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898-952.
- [25] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2011**.
- [26] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid state chemistry: an introduction*, CRC press, **2012**.
- [27] M. Treacy, K. Randall, S. Rao, J. Perry, D. Chadi, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1997**, *212*, 768-791.
- [28] R. Gläser, J. Weitkamp, in *Basic Principles in Applied Catalysis*, Springer, **2004**, pp. 159-212.
- [29] F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 769-777.
- [30] K. Chen, S. H. Mousavi, R. Singh, R. Q. Snurr, G. Li, P. A. Webley, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 1139-1166.
- [31] L. Wang, R. Wang, R. Oliveira, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13*, 518-534.
- [32] Y. Aristov, *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *72*, 166-175.
- [33] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [34] K. E. Cordova, in *Reticular Chemistry and Applications* (Eds.: B. Youssef, E. C. Kyle), De Gruyter, Berlin, Boston, **2023**, pp. 1-10.
- [35] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962-5964.
- [36] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546-1554.
- [37] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, in *Supramolecular Architecture, Vol. 499*, American Chemical Society, **1992**.
- [38] O. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.
- [39] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- [40] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.

-
- [41] M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 121-127.
- [42] S. Soni, P. K. Bajpai, C. Arora, *Charact. Appl. Nanomater.* **2020**, *3*, 87-106.
- [43] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 10186-10191.
- [44] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
- [45] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373-1382.
- [46] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131-136.
- [47] C. Serre, F. Millange, J. Marrot, G. Férey, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2409-2415.
- [48] Y.-K. Lv, C.-H. Zhan, Y.-L. Feng, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3052-3056.
- [49] A. E. Platero-Prats, M. Iglesias, N. Snejko, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1750-1758.
- [50] L.-M. Yang, P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellvåg, M. Tilset, *PCCP* **2011**, *13*, 10191-10203.
- [51] S. Hock, M. Lucas, E. Kolle-Görgen, M. Mellin, J. P. Hofmann, M. Rose, *ChemCatChem* **2022**.
- [52] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [53] V. F. Yusuf, N. I. Malek, S. K. Kailasa, *ACS omega* **2022**, *7*, 44507-44531.
- [54] W.-H. Huang, G.-P. Yang, J. Chen, X. Chen, C.-P. Zhang, Y.-Y. Wang, Q.-Z. Shi, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 66-73.
- [55] Y.-C. He, J. Guo, H.-M. Zhang, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 5450-5457.
- [56] D. Banerjee, J. Finkelstein, A. Smirnov, P. M. Forster, L. A. Borkowski, S. J. Teat, J. B. Parise, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2572-2579.
- [57] F. Yuan, J. Xie, H.-M. Hu, C.-M. Yuan, B. Xu, M.-L. Yang, F.-X. Dong, G.-L. Xue, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1460-1467.
- [58] C.-c. Wang, H.-p. Jing, P. Wang, S.-j. Gao, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1080*, 44-51.
- [59] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 211-214.
- [60] F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y. K. Hwang, U. H. Lee, S. R. Miller, T. Devic, J.-S. Chang, C. Serre, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2491-2500.
- [61] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- [62] C.-M. Lu, J. Liu, K. Xiao, A. T. Harris, *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 465-470.

-
- [63] P. H. Mueller U, Hesse M, et al. (inventors). (Ed.: L. BASF Aktiengesellschaft, D E (assignee).), **2005**.
- [64] S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704303.
- [65] H. Furukawa, F. Gandara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369-4381.
- [66] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834-15842.
- [67] X. Liu, X. Wang, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8303-8377.
- [68] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519-13526.
- [69] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
- [70] K. Wang, X.-L. Lv, D. Feng, J. Li, S. Chen, J. Sun, L. Song, Y. Xie, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 914-919.
- [71] I. M. Hönicke, I. Senkowska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J. D. Evans, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13780-13783.
- [72] J. K. Schnobrich, K. Koh, K. N. Sura, A. J. Matzger, *Langmuir* **2010**, *26*, 5808-5814.
- [73] A. Thomas, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4985.
- [74] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504-1518.
- [75] J. Xiao, J. Chen, J. Liu, H. Ihara, H. Qiu, *Green Energy Environ.* **2022**.
- [76] Q. Hao, Y. Tao, X. Ding, Y. Yang, J. Feng, R.-L. Wang, X.-M. Chen, G.-L. Chen, X. Li, H. OuYang, X. Hu, J. Tian, B.-H. Han, G. Zhu, W. Wang, F. Zhang, B. Tan, Z.-T. Li, D. Wang, L.-J. Wan, *Sci. China Chem.* **2023**, *66*, 620-682.
- [77] W. Zhao, L. Xia, X. Liu, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 1613-1634.
- [78] K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang, D. Jiang, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814-8933.
- [79] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268-272.
- [80] L. A. Baldwin, J. W. Crowe, D. A. Pyles, P. L. McGrier, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15134-15137.
- [81] B. Ashourirad, A. K. Sekizkardes, S. Altarawneh, H. M. El-Kaderi, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1349-1358.

-
- [82] S. Yuan, X. Li, J. Zhu, G. Zhang, P. Van Puyvelde, B. Van der Bruggen, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2665-2681.
- [83] A. Nagai, X. Chen, X. Feng, X. Ding, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3858-3862.
- [84] R. K. Sharma, P. Yadav, M. Yadav, R. Gupta, P. Rana, A. Srivastava, R. Zbořil, R. S. Varma, M. Antonietti, M. B. Gawande, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 411-454.
- [85] P. Pachfule, S. Kandambeth, D. D. Díaz, R. Banerjee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3169-3172.
- [86] T. Wang, R. Xue, H. Chen, P. Shi, X. Lei, Y. Wei, H. Guo, W. Yang, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 14272-14278.
- [87] Q. Fang, J. Wang, S. Gu, R. B. Kaspar, Z. Zhuang, J. Zheng, H. Guo, S. Qiu, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8352-8355.
- [88] S. Fu, E. Jin, H. Hanayama, W. Zheng, H. Zhang, L. Di Virgilio, M. A. Addicoat, M. Mezger, A. Narita, M. Bonn, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7489-7496.
- [89] L. Yang, D.-C. Wei, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1395-1404.
- [90] H. Staudinger, W. Heuer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, *67*, 1159-1164.
- [91] G. F. D'Alelio, in *Google Patents*, General Electric Co USA, **1944**.
- [92] D. C. Sherrington, *Chem. Commun.* **1998**, 2275-2286.
- [93] I. M. Abrams, J. R. Millar, *React. Funct. Polym.* **1997**, *35*, 7-22.
- [94] J. Huang, S. R. Turner, *Polym. Recycl.* **2018**, *58*, 1-41.
- [95] V. Davankov, M. Tsyurupa, M. Ilyin, L. Pavlova, *J. Chromatogr. A* **2002**, *965*, 65-73.
- [96] V. Davankov, V. Rogozhin, M. Tsjurupa, **1973**.
- [97] N. Fontanals, R. Marcé, F. Borrull, P. Cormack, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 7231-7244.
- [98] N. Grassie, J. Gilks, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11*, 1531-1552.
- [99] V. Davankov, S. Rogoshin, M. Tsyurupa, in *J. Polym. Sci., Polym. Symp., Vol. 47*, Wiley Online Library, **1974**, pp. 95-101.
- [100] M. Tsyurupa, V. Lalaev, V. Davankov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, *279*, 156-159.
- [101] M. Tsyurupa, V. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2002**, *53*, 193-203.
- [102] P. Veverka, K. Jeřábek, *React. Funct. Polym.* **1999**, *41*, 21-25.
- [103] J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh, S.-K. Ihm, J. Cortez, D. C. Sherrington, *Macromolecules* **2006**, *39*, 627-632.
- [104] S. Xu, Y. Luo, B. Tan, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 471-484.
- [105] J. Germain, J. M. Fréchet, F. Svec, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4989-4997.
- [106] J. Germain, F. Svec, J. M. Fréchet, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7069-7076.
- [107] J. Germain, J. M. Fréchet, F. Svec, *Chem. Commun.* **2009**, 1526-1528.

-
- [108] Q. B. Meng, J. Weber, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3312-3318.
- [109] C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, H. Niu, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, N. L. Campbell, R. Kirk, E. Stöckel, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2034-2048.
- [110] H. Wang, L. Pan, W. Deng, G. Yang, X. Liu, *Polym. J.* **2016**, *48*, 787-792.
- [111] L. Tan, B. Li, X. Yang, W. Wang, B. Tan, *Polymer* **2015**, *70*, 336-342.
- [112] S. Bhunia, B. Banerjee, A. Bhaumik, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5020-5023.
- [113] H. Ma, Q.-M. Zhang, G. Cheng, Z. Wang, Q.-S. Zong, B. Tan, C. Zhang, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 209-215.
- [114] A. Abid, S. Razzaque, I. Hussain, B. Tan, *Macromolecules* **2021**, *54*, 5848-5855.
- [115] R. Dawson, T. Ratvijitvech, M. Corker, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2034-2038.
- [116] T.-X. Wang, X. Ding, B.-H. Han, *Polymer* **2022**, *259*, 125344.
- [117] W. Chaikittisilp, M. Kubo, T. Moteki, A. Sugawara-Narutaki, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13832-13835.
- [118] R. Liu, Z. Yang, S. Chen, J. Yao, Q. Mu, D. Peng, H. Zhao, *Eur. Polym. J.* **2019**, *119*, 94-101.
- [119] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357-2361.
- [120] S. Xiong, X. Fu, L. Xiang, G. Yu, J. Guan, Z. Wang, Y. Du, X. Xiong, C. Pan, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3424-3431.
- [121] Y. Ahmadi, K.-H. Kim, *Polym. Recycl.* **2022**, 1-29.
- [122] G. Wang, B. Dou, J. Wang, W. Wang, Z. Hao, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 20523-20531.
- [123] V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, *Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials: synthesis, properties, structure, and applications*, Elsevier, **2010**.
- [124] L. J. Abbott, C. M. Colina, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5409-5415.
- [125] L. Ding, H. Gao, F. Xie, W. Li, H. Bai, L. Li, *Macromolecules* **2017**, *50*, 956-962.
- [126] L. Prince, P. Guggenberger, E. Santini, F. Kleitz, R. T. Woodward, *Macromolecules* **2021**, *54*, 9217-9222.
- [127] J.-S. M. Lee, T. Kurihara, S. Horike, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 7694-7702.
- [128] S. Grätz, S. Zink, H. Krafczyk, M. Rose, L. Borchardt, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1154-1161.
- [129] M. Ansari, R. Bera, N. Das, *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, 51449.
- [130] M. Errahali, G. Gatti, L. Tei, G. Paul, G. A. Rolla, L. Canti, A. Fraccarollo, M. Cossi, A. Comotti, P. Sozzani, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28699-28710.
- [131] Z. Wei, Q. Chen, H. Liu, *New J. Chem.* **2021**, *45*, 11607-11617.

-
- [132] Y. Zhang, L. Zhang, X. Zhang, D. Yang, C. Du, L. Wan, C. Au, J. Chen, M. Xie, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 15202-15208.
- [133] Y. Gu, S. U. Son, T. Li, B. Tan, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2008265.
- [134] S. Hou, S. Razzaque, B. Tan, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1299-1311.
- [135] W. Haase, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 173-173.
- [136] C.-F. Chang, C.-Y. Chang, K.-E. Hsu, S.-C. Lee, W. Höll, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 295-304.
- [137] B. Li, F. Su, H.-K. Luo, L. Liang, B. Tan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *138*, 207-214.
- [138] M. Tsyurupa, V. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 768-779.
- [139] N. B. McKeown, S. Makhseed, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2780-2781.
- [140] N. B. McKeown, S. Hanif, K. Msayib, C. E. Tattershall, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2782-2783.
- [141] J. Weber, Q. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1871-1876.
- [142] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163-5176.
- [143] N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds, D. Fritsch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2610-2620.
- [144] P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456-459.
- [145] P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Fritsch, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1977-1986.
- [146] N. Du, G. P. Robertson, I. Pinnau, M. D. Guiver, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6023-6030.
- [147] N. Du, G. P. Robertson, J. Song, I. Pinnau, M. D. Guiver, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6038-6043.
- [148] N. Du, H. B. Park, G. P. Robertson, M. M. Dal-Cin, T. Visser, L. Scoles, M. D. Guiver, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 372-375.
- [149] B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5287-5294.
- [150] A. R. Antonangelo, N. Hawkins, M. Carta, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2022**, *35*, 100766.
- [151] M. Rose, W. Böhlmann, M. Sabo, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 2462-2464.
- [152] I. Delidovich, A. Hoffmann, A. Willms, M. Rose, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 3792-3798.
- [153] A. Kann, A. J. Krüger, M. Rose, P. J. Hausoul, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 5032-5036.
- [154] J. Fritsch, F. Drache, G. Nickerl, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *172*, 167-173.

-
- [155] M. Rose, A. Notzon, M. Heitbaum, G. Nickerl, S. Paasch, E. Brunner, F. Glorius, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4814-4816.
- [156] J. Fritsch, M. Rose, P. Wollmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Materials* **2010**, 3, 2447-2462.
- [157] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [158] W. Bechmann, I. Bald, *Einstieg in die physikalische Chemie für Naturwissenschaftler*, Springer, **2018**.
- [159] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, Vol. 87, 1051-1069.
- [160] H. Krafczyk, Master Thesis thesis, TU Darmstadt **2019**.
- [161] K. Burke, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136.
- [162] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 325-330.
- [163] *Characterizing Porous Materials and Powders: Autosorb iQ and ASiQwin - Gas Sorption Systems Operating Manual*, 4.0 ed., Quantachrome Instruments, **2009**.
- [164] M. Neitzel, P. Mitschang, U. Breuer, *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2014**.
- [165] Y.-C. Chiang, P.-C. Chiang, C.-P. Huang, *Carbon* **2001**, 39, 523-534.
- [166] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 2221-2295.
- [167] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2008**, 41, 2880-2885.
- [168] A. Nuhnen, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2020**.
- [169] E. I. Unuabonah, M. O. Omorogie, N. A. Oladoja, in *Composite Nanoadsorbents* (Eds.: G. Z. Kyzas, A. C. Mitropoulos), Elsevier, **2019**, pp. 85-118.
- [170] H. Qiu, L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang, Q.-x. Zhang, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* **2009**, 10, 716-724.
- [171] Q. Hu, S. Pang, D. Wang, *Sep. Purif. Rev.* **2022**, 51, 281-299.
- [172] J.-Y. Wang, E. Mangano, S. Brandani, D. M. Ruthven, *Adsorption* **2021**, 27, 295-318.
- [173] A. Darwish, M. Rashad, H. A. AL-Aoh, *Dyes Pigm.* **2019**, 160, 563-571.
- [174] K. V. Kumar, S. Sivanesan, *J. Hazard. Mater.* **2006**, 136, 721-726.
- [175] V. K. Singh, E. A. Kumar, *Energy Procedia* **2016**, 90, 316-325.
- [176] S. Kutluay, O. Baytar, Ö. Şahin, *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, 7, 102947.
- [177] F. Liu, W. Fu, S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137, 48479.
- [178] A. H. Khoshakhlagh, M. Beygzadeh, F. Golbabaei, Z. Saadati, F. Carrasco-Marín, S. J. Shahtaheri, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, 27, 44022-44035.

-
- [179] S. Lagergren, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* **1898**, *24*, 1-39.
- [180] M. I. El-Khaiary, G. F. Malash, Y.-S. Ho, *Desalination* **2010**, *257*, 93-101.
- [181] Y.-S. Ho, *Pol. J. Environ. Stud.* **2006**, *15*.
- [182] E. Glueckauf, J. Coates, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1315-1321.
- [183] G. Boyd, A. Adamson, L. Myers Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2836-2848.
- [184] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, *J. Sanit. Eng. Div.* **1963**, *89*, 31-59.
- [185] D. Reichenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 589-597.
- [186] E. Glueckauf, *Trans. Faraday Society* **1955**, *51*, 1540-1551.
- [187] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford university press, **1979**.
- [188] H. N. Bhatti, Z. Mahmood, A. Kausar, S. M. Yakout, O. H. Shair, M. Iqbal, *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *153*, 146-157.
- [189] F. Ishtiaq, H. N. Bhatti, A. Khan, M. Iqbal, A. Kausar, *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *147*, 217-232.
- [190] G. Mckay, M. Otterburn, A. Sweeney, *Water Res.* **1980**, *14*, 15-20.
- [191] Z. Zhao, X. Li, S. Huang, Q. Xia, Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 2254-2261.
- [192] Z. Zhao, Z. Li, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10015-10020.
- [193] A. Wilczak, T. M. Keinath, *Water Environ. Res* **1993**, *65*, 238-244.
- [194] A. Kondo, N. Kojima, H. Kajiro, H. Noguchi, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4157-4162.
- [195] A. J. Fletcher, E. J. Cussen, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9750-9759.
- [196] A. Myers, *AIChE J.* **2002**, *48*, 145-160.
- [197] P. W. Atkins, J. De Paula, *Atkins' Physical chemistry*, **2014**.
- [198] F. A. P. Maggs, *Nature* **1952**, *169*, 793.
- [199] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115.
- [200] S. K. Bhatia, in *Novel Carbon Adsorbents* (Ed.: J. M. D. Tascón), Elsevier, Oxford, **2012**, pp. 37-60.
- [201] R. V. Rios, J. Silvestre-Albero, A. Sepulveda-Escribano, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3803-3805.
- [202] J.-S. Bae, S. K. Bhatia, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2599-2607.
- [203] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062-6096.
- [204] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380-1399.
- [205] C. Gu, N. Hosono, J.-J. Zheng, Y. Sato, S. Kusaka, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Science* **2019**, *363*, 387-391.

-
- [206] S. Krause, V. Bon, I. Senkovska, U. Stoeck, D. Wallacher, D. M. Többens, S. Zander, R. S. Pillai, G. Maurin, F.-X. Coudert, *Nature* **2016**, *532*, 348-352.
- [207] M. L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3022-3030.
- [208] Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, *Science* **2013**, *339*, 193-196.
- [209] H. Kim, D. G. Samsonenko, M. Yoon, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, K. Kim, *Chem. Commun.* **2008**, 4697-4699.
- [210] S. Henke, A. Schneemann, R. A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5990-5996.
- [211] G. Kumari, K. Jayaramulu, T. K. Maji, C. Narayana, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11006-11012.
- [212] J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6010-6017.
- [213] J. Shang, G. Li, R. Singh, Q. Gu, K. M. Nairn, T. J. Bastow, N. Medhekar, C. M. Doherty, A. J. Hill, J. Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19246-19253.
- [214] M. Kriesten, J. V. Schmitz, J. Siegel, C. E. Smith, M. Kaspereit, M. Hartmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4700-4709.
- [215] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16273-16278.
- [216] Y. Yang, L. Li, R.-B. Lin, Y. Ye, Z. Yao, L. Yang, F. Xiang, S. Chen, Z. Zhang, S. Xiang, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 933-939.
- [217] R. Kotani, A. Kondo, K. Maeda, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11316-11318.
- [218] D.-M. Chen, X.-H. Liu, J.-H. Zhang, C.-S. Liu, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 2341-2345.
- [219] D. Banerjee, H. Wang, A. M. Plonka, T. J. Emge, J. B. Parise, J. Li, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11816-11825.
- [220] A. Arami-Niya, G. Birkett, Z. Zhu, T. E. Rufford, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 21389-21399.
- [221] P. Zhao, H. Fang, S. Mukhopadhyay, A. Li, S. Rudić, I. J. McPherson, C. C. Tang, D. Fairen-Jimenez, S. E. Tsang, S. A. Redfern, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 999.
- [222] H. Miura, V. Bon, I. Senkovska, S. Ehrling, S. Watanabe, M. Ohba, S. Kaskel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 14002-14011.
- [223] G. Li, J. Shang, Q. Gu, R. V. Awati, N. Jensen, A. Grant, X. Zhang, D. S. Sholl, J. Z. Liu, P. A. Webley, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15777.
- [224] J. Shang, G. Li, Q. Gu, R. Singh, P. Xiao, J. Z. Liu, P. A. Webley, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4544-4546.

-
- [225] D. Zhao, D. Yuan, R. Krishna, J. M. van Baten, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7352-7354.
- [226] P. J. Flory, J. Rehner Jr, *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 521-526.
- [227] L. Perrier, D. Grégoire, F. Plantier, G. Pijaudier-Cabot, *Procedia Mater. Sci.* **2014**, 3, 1263-1268.
- [228] V. Davankov, M. Tsyurupa, *React. Polym.* **1990**, 13, 27-42.
- [229] A. V. Pastukhov, M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, 37, 2324-2333.
- [230] M. Tsyurupa, Z. Blinnikova, V. Davankov, *Russ. J. Phys. Chem.* **2010**, 84, 1767-1771.
- [231] C. Wilson, M. J. Main, N. J. Cooper, M. E. Briggs, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 1914-1922.
- [232] X. Tang, J. Wei, J. Yan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 2041-2049.
- [233] J. Jeromenok, J. Weber, *Langmuir* **2013**, 29, 12982-12989.
- [234] Y. Tsujita, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1377-1401.
- [235] J. Weber, J. Schmidt, A. Thomas, W. Böhlmann, *Langmuir* **2010**, 26, 15650-15656.
- [236] G. Paul, F. Begni, A. Melicchio, G. Golemme, C. Bisio, D. Marchi, M. Cossi, L. Marchese, G. Gatti, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 647-658.
- [237] M. O. M. a. D. G. F. by E.W. Lemmon, in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD.
- [238] S. Mukherjee, D. Sensharma, O. T. Qazvini, S. Dutta, L. K. Macreadie, S. K. Ghosh, R. Babarao, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 437, 213852.
- [239] L. Chen, Y. Deng, W. Han, J. E. C. Wang, D. Han, C. Feng, *Fuel* **2022**, 310, 122427.
- [240] X. Zhang, X. Shi, J. Chen, Y. Yang, G. Lu, *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, 7, 103405.
- [241] D. Stark, Ernst-Berl-Institut, TCII (Technische Universität Darmstadt), **2022**.
- [242] G. Karlstroem, P. Linse, A. Wallqvist, B. Joensson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3777-3782.
- [243] S. Shimomura, S. Horike, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10990-10991.
- [244] B. Joarder, S. Mukherjee, A. K. Chaudhari, A. V. Desai, B. Manna, S. K. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 15303-15308.
- [245] R. Yang, L. Li, Y. Xiong, J. R. Li, H. C. Zhou, C. Y. Su, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 2358-2368.
- [246] A. A. Sopianik, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, M. O. Barsukova, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 8241-8244.

-
- [247] M. Moroni, E. Roldan-Molina, R. Vismara, S. Galli, J. A. Navarro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 40890-40901.
- [248] A. Liu, X. Peng, Q. Jin, S. K. Jain, J. M. Vicent-Luna, S. Calero, D. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 4686-4700.
- [249] R. T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, **2003**.
- [250] C. M. Simon, B. Smit, M. Haranczyk, *Comput. Phys. Commun.* **2016**, *200*, 364-380.
- [251] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848-1906.
- [252] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361-1403.
- [253] H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **1907**, *57*, 385-470.
- [254] P. Weigmann, Ernst-Berl-Institut **2020**.
- [255] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, *11*, 121-127.
- [256] A. Stephenson, B. Li, L. Chen, R. Clowes, M. E. Briggs, A. I. Cooper, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 25521-25525.
- [257] H. Ramezanipour Penchah, H. Ghanadzadeh Gilani, A. Ghaemi, *J. Chem. Eng. Data* **2020**, *65*, 4905-4913.
- [258] L.-C. Stoltenberg, Ernst-Berl-Institut **2019**.
- [259] D. Systemes, BIOVIA, San Diego California, USA, **2014**.
- [260] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024-10035.
- [261] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal* **2007**, *160*, 49-56.
- [262] R. Magee, *Rubber Chem. Technol.* **1995**, *68*, 590-600.
- [263] L. Gurvich, *J. Phys. Chem. Soc. Russ* **1915**, *47*, 49-56.
- [264] I. H. B. Eric W. Lemmon, Marcia L. Huber, Mark O. McLinden, Robert L. Brown, Stephen E. Stein, U.S. Secretary of Commerce, <https://webbook.nist.gov/chemistry/>, (11.11.2023)
- [265] C. Li, W. Che, S. Y. Liu, G. Liao, *Mater. Today Chem.* **2023**, *29*, 101392.
- [266] K. A. Cychoz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 389-414.
- [267] K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [268] Y. Zeng, H. Xu, T. Horikawa, D. Do, D. Nicholson, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 24171-24181.
- [269] B. Coasne, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4078-4094.
- [270] L. Rübenach, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2021**.
- [271] C. Djordjević, *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 448-453.
- [272] N. Tomar, R. Nagarajan, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *53*, 293-299.

-
- [273] O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15507-15509.
- [274] O. K. Farha, C. E. Wilmer, I. Eryazici, B. G. Hauser, P. A. Parilla, K. O'Neill, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9860-9863.
- [275] F. Magalhães, R. Laurence, W. Conner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *102*, 2317-2324.
- [276] C. Jansen, N. Assahub, A. Spieß, J. Liang, A. Schmitz, S. Xing, S. Gökpınar, C. Janiak, *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3614.
- [277] S. Mukherjee, B. Manna, A. V. Desai, Y. Yin, R. Krishna, R. Babarao, S. K. Ghosh, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8215-8218.
- [278] N. F. Van Der Vegt, V. A. Kusuma, B. D. Freeman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1473-1479.
- [279] N. R. Richbourg, N. A. Peppas, *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *105*, 101243.
- [280] P. Angelini, T. Armstrong, R. Counce, W. Griffith, T. LKlasson, G. Muralidharan, C. Narula, V. Sikka, G. Closset, G. Keller, DOE, EERE Office, Washington, DC **2005**.
- [281] Merck KGaA, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>, (11.11.2023)
- [282] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**.

III Anhang

Tabelle 25: Literaturwerte von IR-Absorptionsbanden, die in den synthetisierten HCPs vorkommen.^[281-282]

Funktionelle Gruppe	Bandenlage	Intensität (Form)	Schwingungsart
-CH ₂ -	γ -1465	Mittel	Scherschwingung
	ν -2840-3000	Schwach	Wenig intensiv
-CH ₃	γ -1450	Mittel	(Rocking)
	ν -2840-3000	Schwach	Wenig intensiv
C-O-C	ν -1085-1150	Stark	Methoxymethan-Streckschwingung
C-OH	ν -1087-1124	Stark	Sekundäre Alkohole C-O- Streckschwingung (Isoprop!)
	ν -1200-1260	Stark	Phenol C-O-Streckschwingung; unterscheidbar von primären und sekundären Alkoholen
	γ -1330-1420	Mittel	Alkohole; OH-Deformationsschwingung
C-O-H	1310.1390	Mittel	Phenol O-H-Deformationsschwingung, beiter als CH ₃
	ν -3584-3700	Mittel (scharf)	Alkohole; OH-Streckschwingung
C _{Ar} -C _{Ar}	γ -650-900		C-C-Deformationsschwingung (Vgl. Sesselform)
	ν -1430-1465		mittel intensiv
	ν -1500		Korreliert mit e ⁻ schiebenden Substituenten, mittel intensiv
	ν -1585-1600		Zwei sich häufig überlagernde Banden, mittel intensiv
	γ -650-900		<i>Out-of-plane</i> (oop)-Schwingung → Substituionsmuster, Stark
C _{Ar} -H	γ -1000-1250	Meist schwach	<i>In-plane</i> Deformationsschwingungen
	1650-2000	Schwach	Obertöne („Aromatenfinger“) und Kombinationsschwingungen (Summe aus C-C und C-H-Deformationsschwingungen → Substituionsmuster, Wenig intensiv
	ν -3000-3100	Schwach	Wenig intensiv

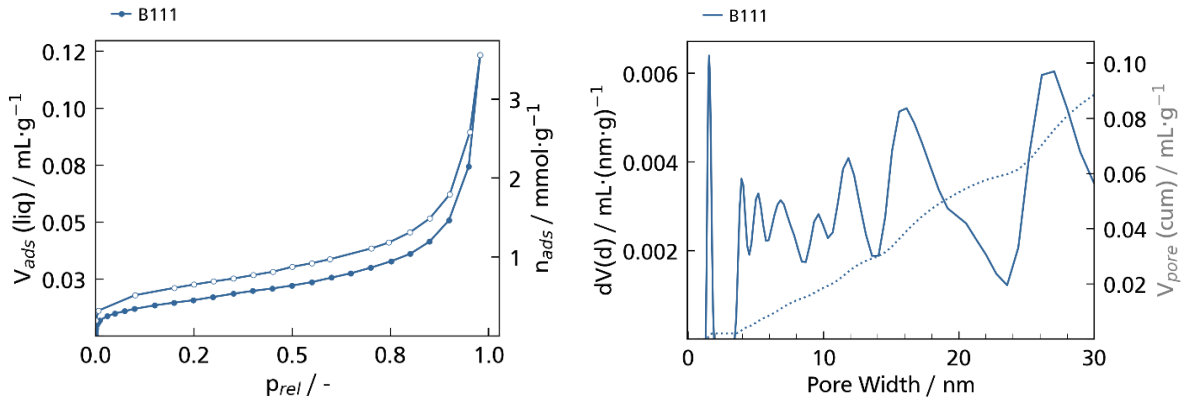


Abbildung 104: N₂-Physorptionsisotherme des HCPs B111 und daraus mit DFT berechnete Porengrößenverteilung.

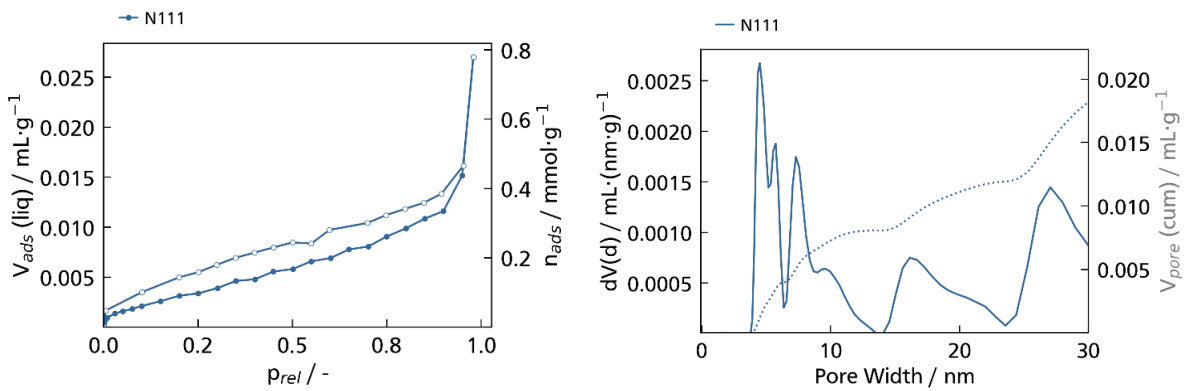


Abbildung 105: N₂-Physorptionsisotherme des HCPs N111 und daraus mit DFT berechnete Porengrößenverteilung.

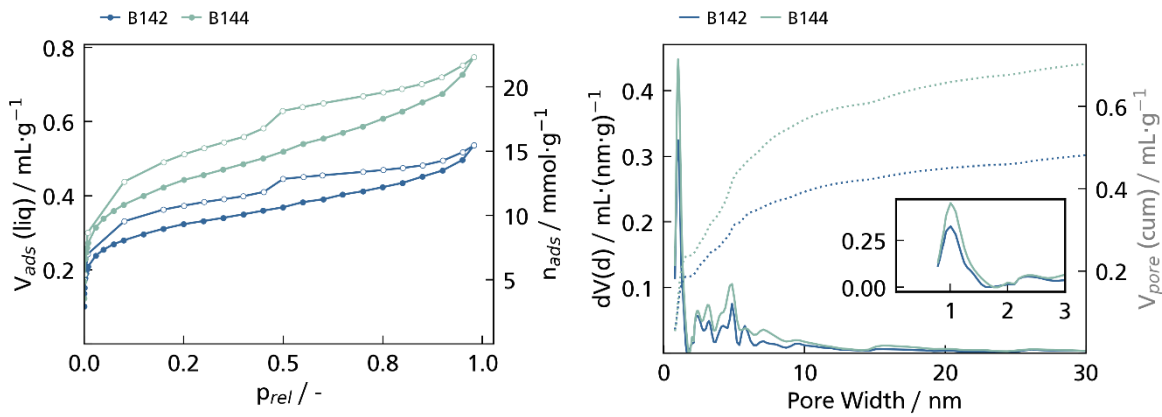


Abbildung 106: N₂-Physorptionsisothermen von B142- und B144-HCP und daraus mit DFT berechnete PSD.

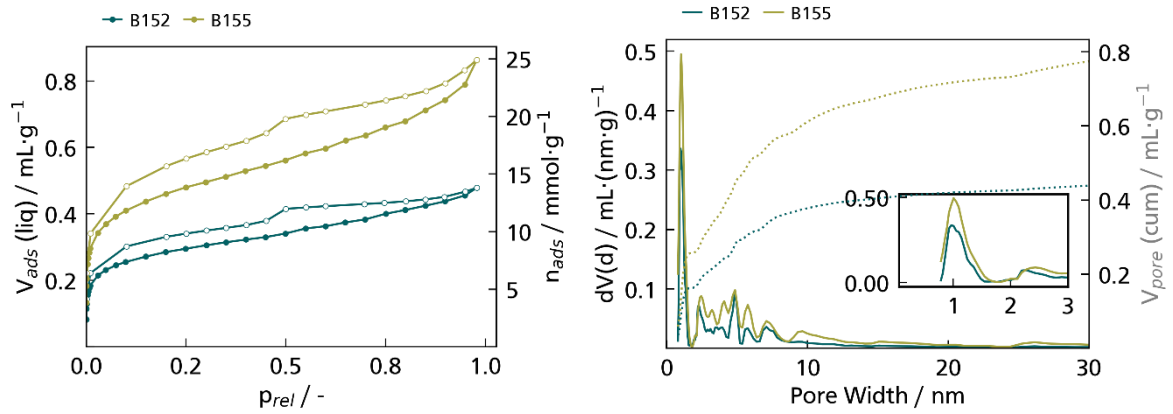


Abbildung 107: N₂-Physorptionisothermen von B152- und B155-HCP und daraus mit DFT berechnete PSD.

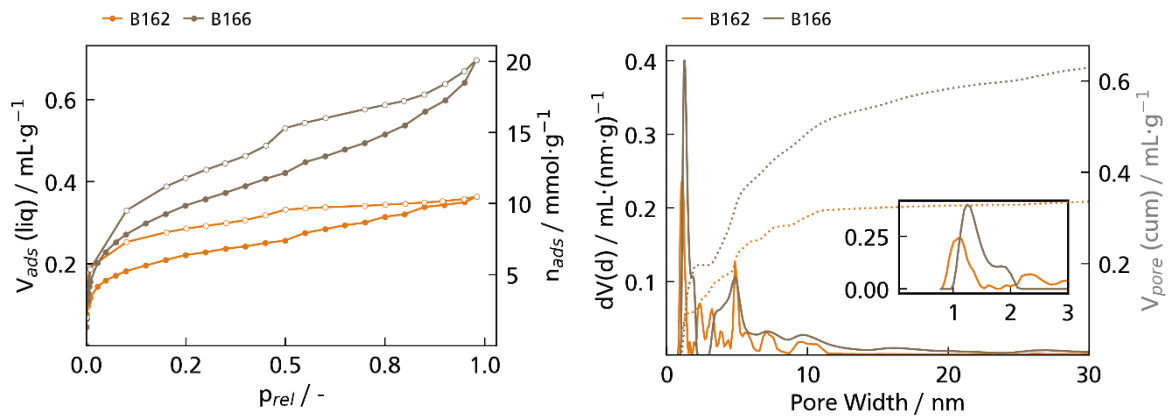


Abbildung 108: N₂-Physorptionisothermen von B162- und B166-HCP und daraus mit DFT berechnete PSD.

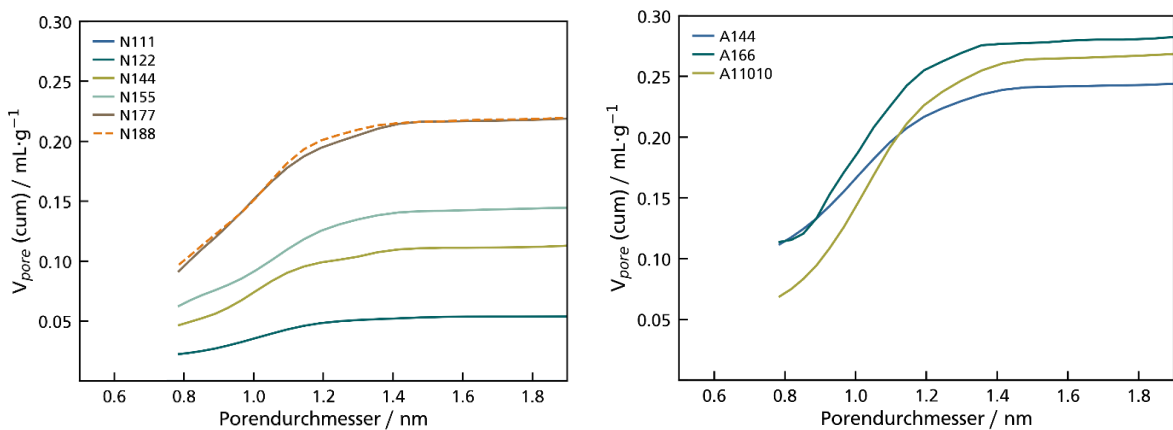


Abbildung 109: Kumulatives Porenvolumen der DFT-modellierten PSD im Mikroporenbereich (<2 nm) von N- und A-HCP.

Tabelle 26: Textuelle Eigenschaften von literatutbekannten B- N- und A-HCPs.

Benzol:DM M	B1:2 ^[12]	B1:3 ^[13]	B1:2 ^[13]	B1:1.25 ^[13] ₁	A1:3 ^[16]	B1:2 ^[15]	A1:2 ^[15]	N133 ^[14]	B1:3 ^[17]
Mediator	FeCl ₃	FeCl ₃	FeCl ₃	FeCl ₃	FeCl ₃	FeCl ₃	FeCl ₃	FeCl ₃	TFMSA
c(Monomer) / mol L ⁻¹	1	1	1	1	0.05	1	1	1	0.4
SSA _{BET} SSA _{μp} / m ² g ⁻¹	1228 k A	1391 kA	1270 kA	897 kA	594	1036	841	470	479 117
V _{tot} V _{μp} / ml g ⁻¹	kA 0.46	2.42 0.4 8	1.67 0.4 3	0.7 0.31		0.87 0. 38	0.55 0.3 6	0.353 0.19 2	0.18 k A
V _{μp} /V _{tot}		0.198	0.257	0.443		0.437	0.655	0.544	0.244 (aus SA)
T / °C t / h	80 12	80 19	80 19	80 19	80 24	80 24	80 24		

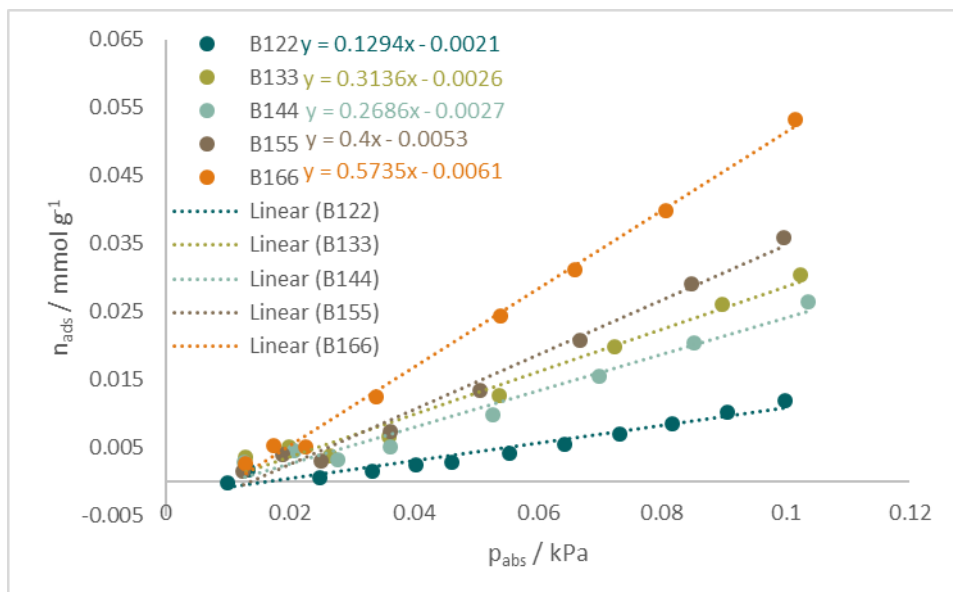


Abbildung 110: Henry-Konstanten der Wasserdampf-Physisorption auf den 1xx-B-HCPs. Linearer Fit im Bereich von etwa 0-0.1kPa.

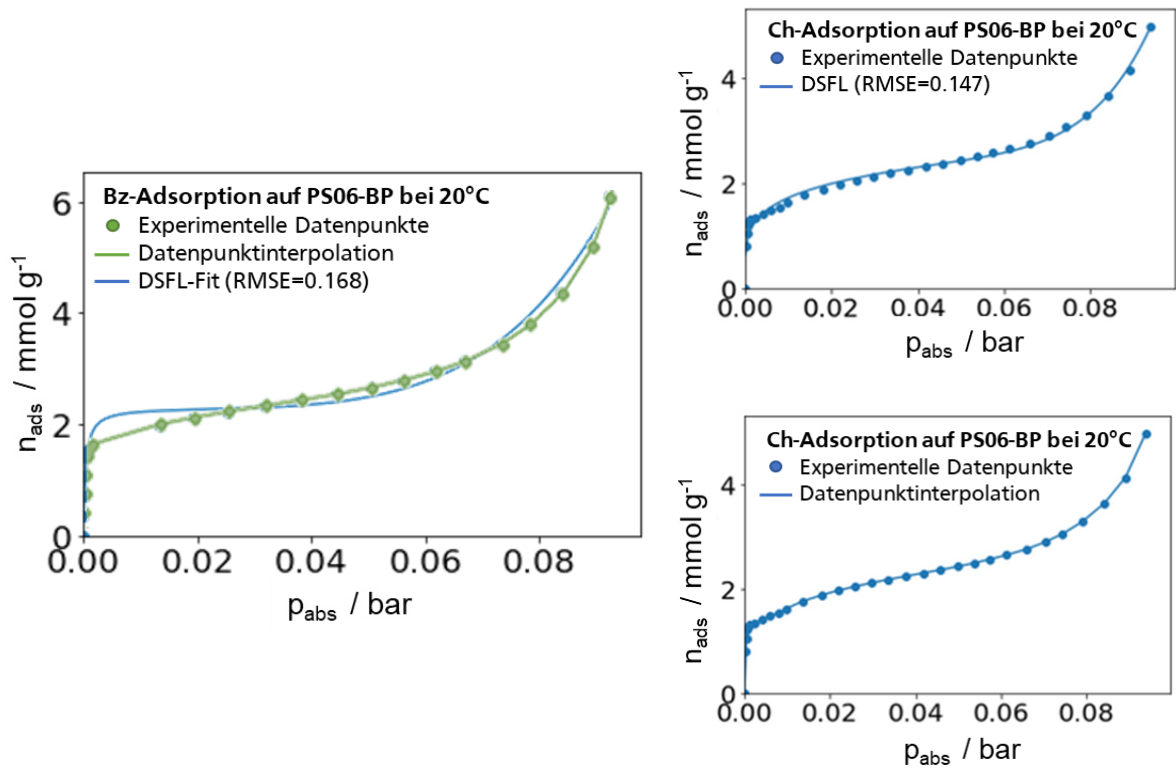


Abbildung 111: Interpolation und DSFL-Fit der Bz- und Ch-Adsorption auf Al-Td-MOF-BP (PS06) bei 20 °C für die Berechnung des Spreizdruckes der IAST-Modellierung. (RMSE = *root mean squared error*)

9

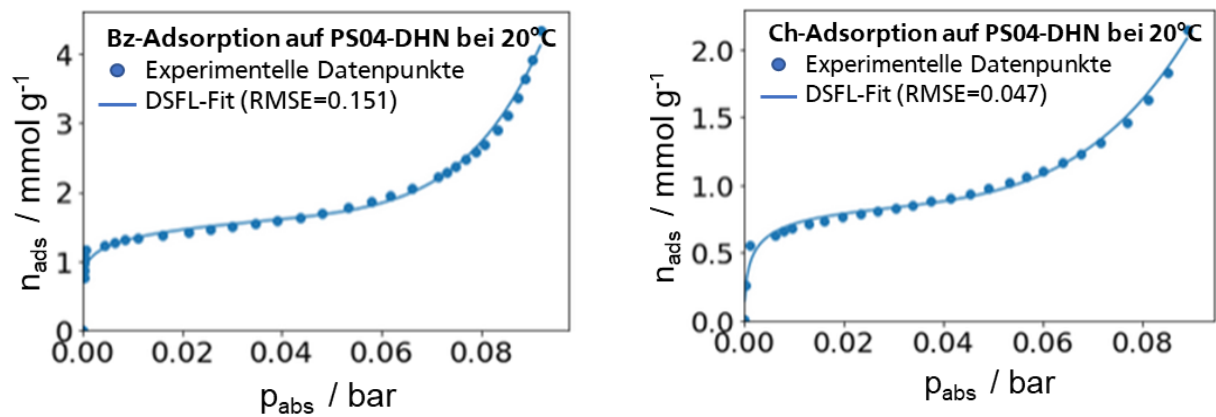


Abbildung 112: DSFL-Fit der Bz- und Ch-Adsorption auf Al-Td-MOF-DHN (PS04) bei 20 °C für die Berechnung des Spreizdruckes der IAST-Modellierung. (RMSE = *root mean squared error*)

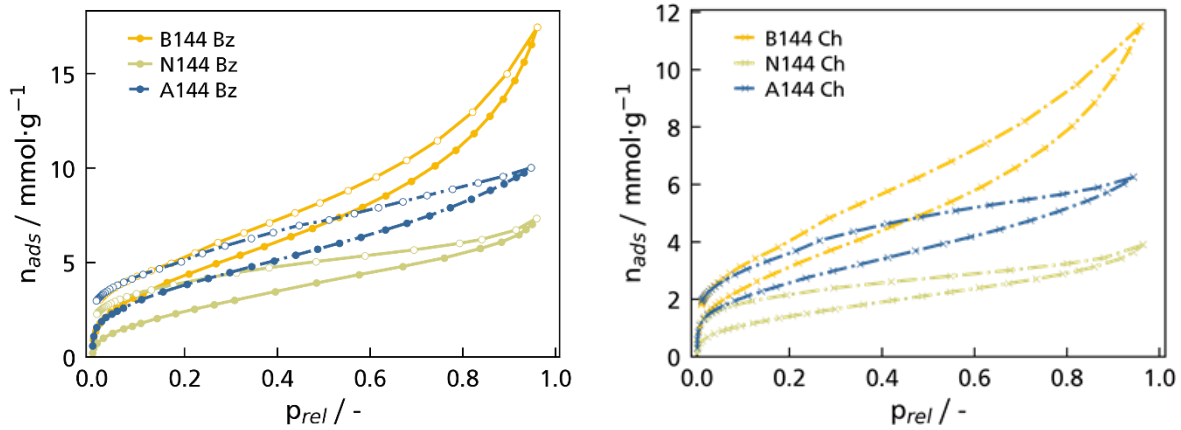


Abbildung 113: Bz- (links) und Ch-Adsorption (rechts) auf den HCPs B-, N-, und A-144 bei 20 °C.

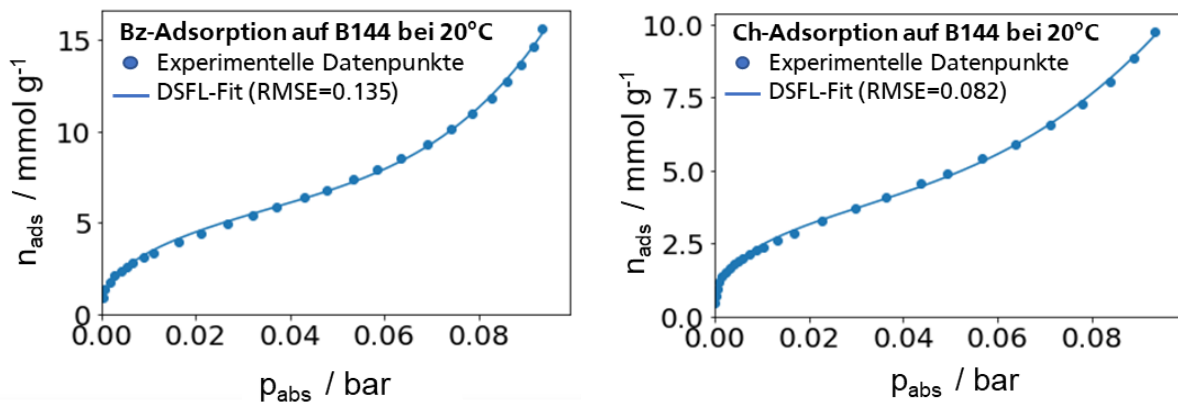


Abbildung 114: DSFL-Fit der Bz- und Ch-Adsorption auf B144 bei 20°C für die Berechnung des Spreizdruckes der IAST-Modellierung. (RMSE = *root mean squared error*)

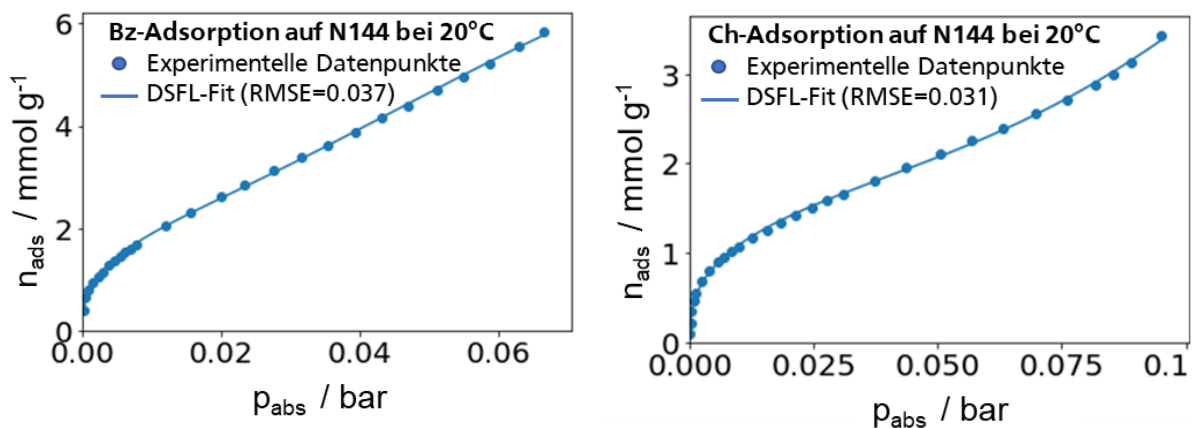


Abbildung 115: DSFL-Fit der Bz- und Ch-Adsorption auf N144 bei 10 °C für die Berechnung des Spreizdruckes der IAST-Modellierung. (RMSE = *root mean squared error*)

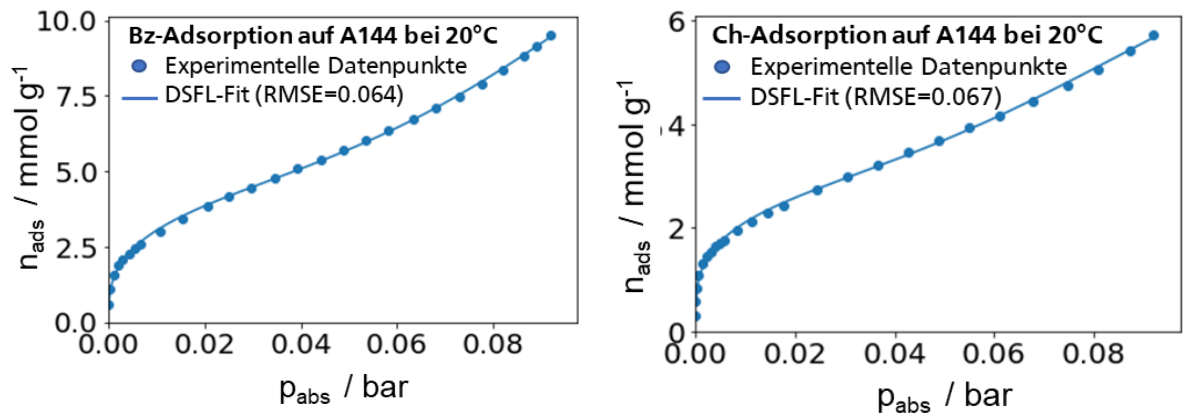


Abbildung 116: DSFL-Fit der Bz- und Ch-Adsorption auf A144 bei 20 °C für die Berechnung des Spreizdruckes der IAST-Modellierung. (RMSE = root mean squared error)

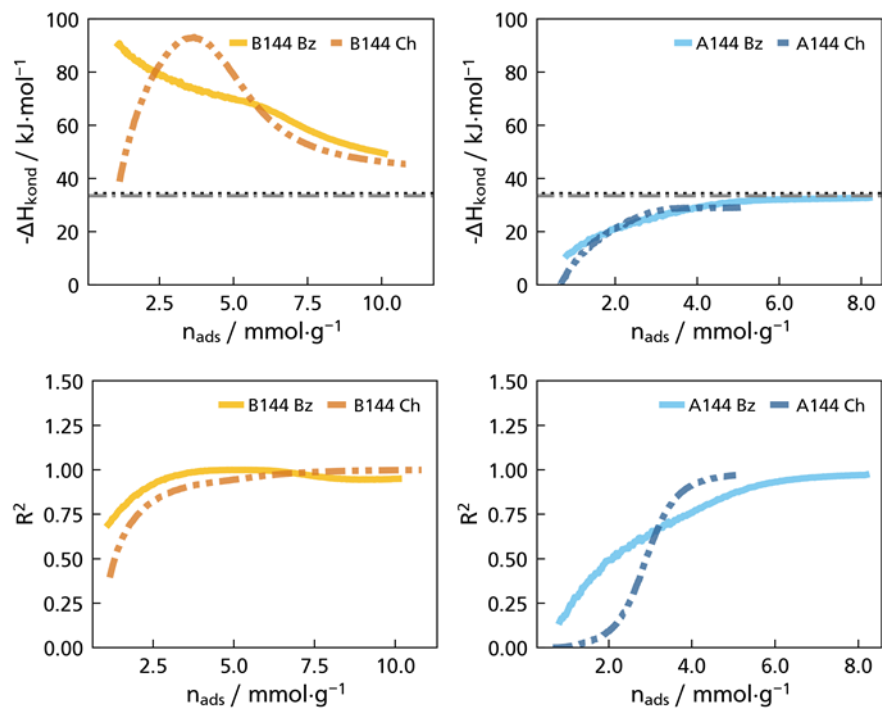


Abbildung 117: Isostere Adsorptionswärme der Bz- und Ch Adsorption auf B144 und A144 (oben), sowie die zugehörigen R^2 -Werte der *Arrhenius*-Fits in jedem Punkt von ΔQ_{ads} (die grau schwarz gestrichelte Linien kennzeichnen die Kondensationswärme von Benzol und Cyclohexan.

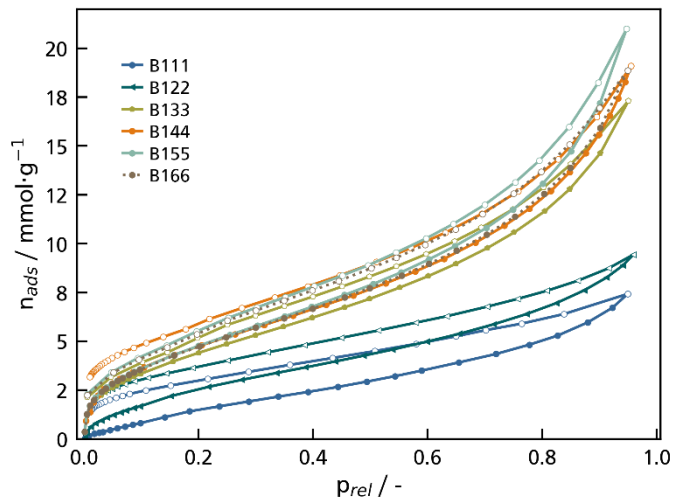


Abbildung 118: Benzol Adsorption bei 15 °C auf den hier hergestellten -HCPs.

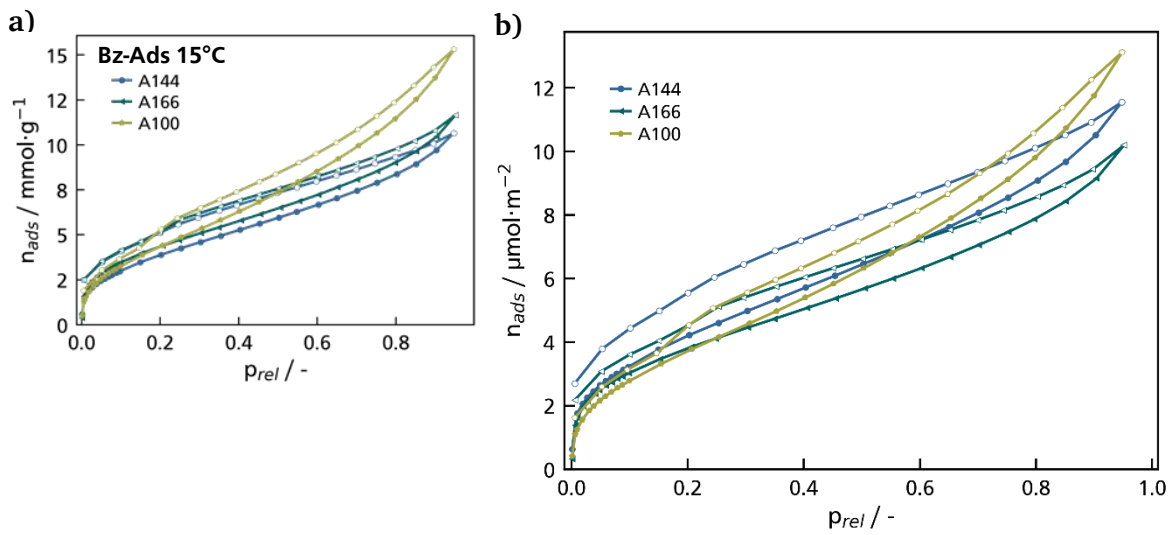


Abbildung 119: Bz-Adsorption bei 15 C auf den A-HCPs. a) Adsorbensmassespezifische Adsorption. b) Auf Adsorbensoberfläche normierte Isothermen.

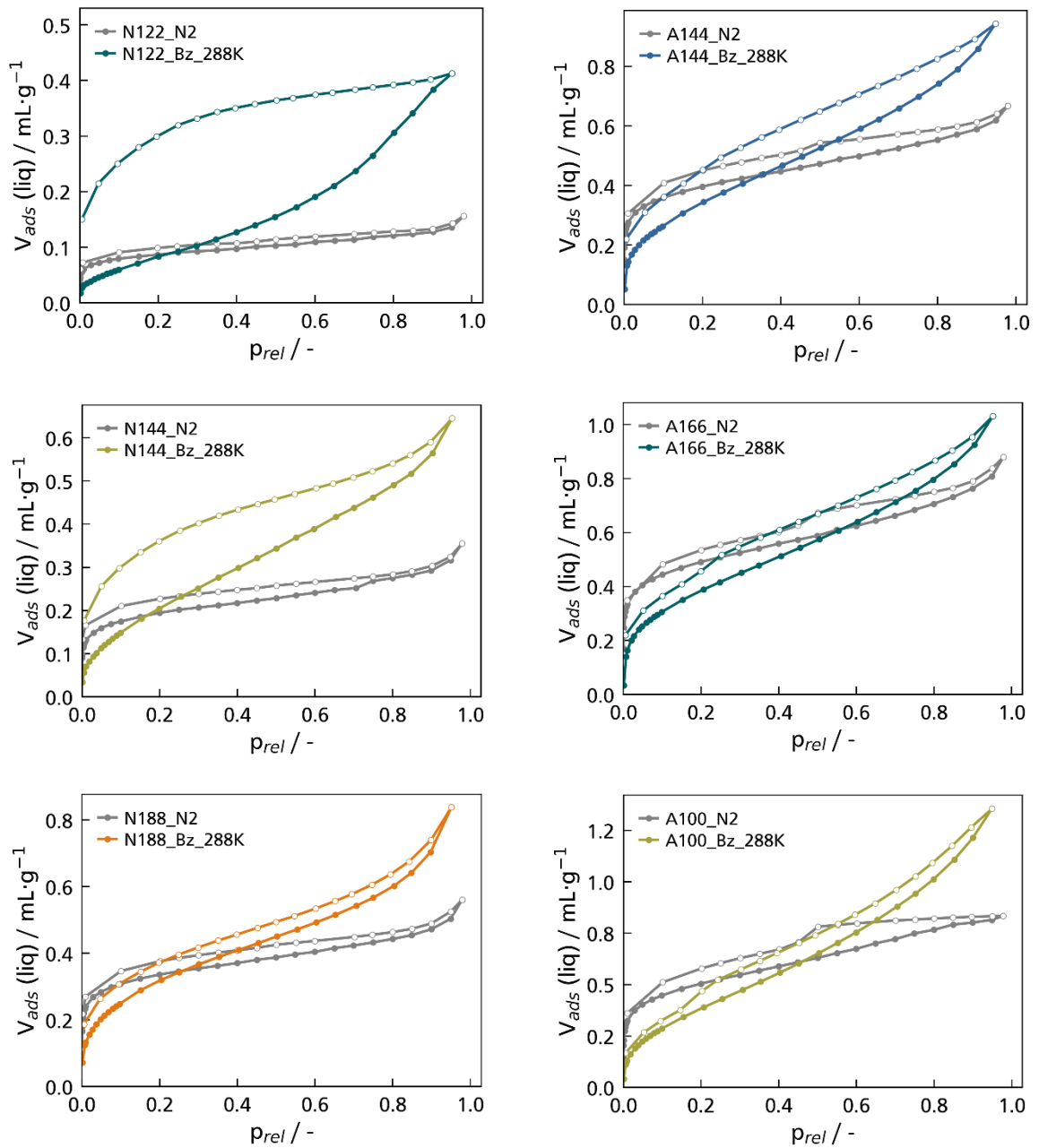


Abbildung 120: Vergleich des adsorbierten Volumens der Bz-Isothermen ausgewählter N- und A-HCPs mit den entsprechenden N_2 -Messungen (grau).

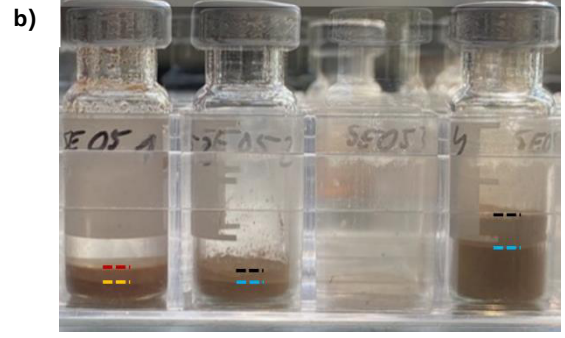


Abbildung 121: a) N122 und b) N144 vor (blau, gelb) und nach (schwarz, rot) 18 stündiger Bz-Exposition. Blau/schwarze Markierungen Exposition mit Bz-Dampf im Exsikkator, gelb/rote Markierung Exposition mit 1 mL flüssigem Benzol.



Abbildung 122: A144 vor (blau, gelb) und nach (schwarz, rot) 18 stündiger Bz-Exposition. Blau/schwarze Markierungen Exposition mit Bz-Dampf im Exsikkator, gelb/rote Markierung Exposition mit 1 mL flüssigem Benzol.

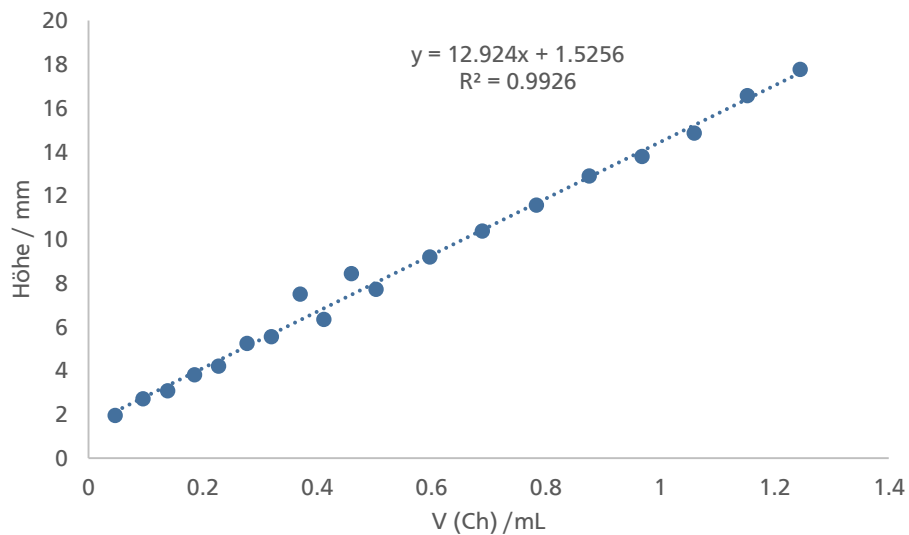


Abbildung 123: Kalibrierung GC-Vial für Quellversuche über flüssigem Benzol und im Bz-Dampf im Exsikkator

Tabelle 27: Bestimmung der Relativen Abweichung des im *VectorDose* Modus dosierten Volumens im Vergleich zu dem angestrebten Dosiervolumen in Abhängigkeit des Relativdruckes.

N ₂ -vd-Messungen		Bz-vd-Messungen	
P _{rel}	V _{dose} (ist) / V _{dose} (soll)	P _{rel}	V _{dose} (ist) / V _{dose} (soll)
1.00E-006	1.00	0.0006	2.49
1.00E-005	1.01	0.0007	1.07
1.00E-004	1.01	0.0008	1.06
5.00E-004	0.98	0.0010	1.07
1.00E-003	0.95	0.0014	1.06
0.005	0.88	0.0023	1.06
0.010	0.88	0.0048	1.06
0.025	0.71	0.0085	1.05
0.034	0.66	0.0129	1.03
0.040	0.65	0.0174	0.98
0.047	0.62	0.0220	0.90
0.054	0.61	0.0295	0.82
0.061	0.59	0.0358	0.73
0.069	0.58	0.0425	0.72
0.076	0.58	0.0489	0.78
0.084	0.57	0.0556	0.62
0.092	0.57	0.0624	0.61
0.498	0.48	0.0692	0.60
0.528	0.45	0.0759	0.58
0.559	0.46	0.0826	0.57
0.588	0.48	0.0896	0.55
0.619	0.46	0.0967	0.53
0.649	0.46	0.1079	0.51
0.677	0.49	0.1189	0.50
0.707	0.46	0.1306	0.51
0.737	0.47	0.1424	0.49
0.764	0.50	0.1545	0.47
0.793	0.47	0.1664	0.49
0.822	0.48	0.1784	0.50
0.857	0.70	0.1903	0.50
0.892	0.68	0.2001	0.50
0.923	0.72	0.2098	0.49
0.955	0.74	0.2200	0.51
		0.2288	0.46
		0.2387	0.50
		0.2492	0.44
		0.2593	0.42
		0.2685	0.49
		0.2783	0.51
		0.2882	0.45
		0.2971	0.47
		0.3070	0.48
		0.3163	0.43
		0.3265	0.38
		0.3381	0.46
		0.3493	0.39
		0.3586	0.47
		0.3674	0.54
		0.3754	0.49
		0.3839	0.39
		0.3936	0.40
		0.4046	0.34
		0.4138	0.40
		0.4232	0.43
		0.4327	0.55
		0.4408	0.44
		0.4526	0.52

N ₂ -vd-Messungen		Bz-vd-Messungen	
p _{rel}	V _{dose} (ist) / V _{dose} (soll)	p _{rel}	V _{dose} (ist) / V _{dose} (soll)
		0.4619	0.48
		0.4713	0.42
		0.4819	0.49
		0.5031	0.39
		0.5131	0.47
		0.5217	0.38
		0.5309	0.53
		0.5414	0.44
		0.5562	0.41
		0.5686	0.40
		0.5819	0.50
		0.5961	0.49
		0.6165	0.48
		0.6351	0.44
		0.6520	0.51
		0.6729	0.65
		0.6930	0.61
		0.7190	0.60
		0.7427	0.58
		0.7720	0.52
		0.7944	0.63
		0.8303	0.61

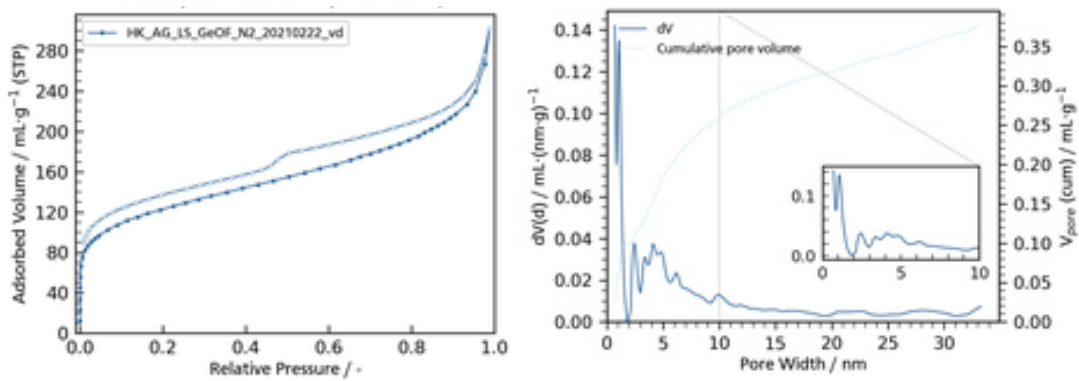


Abbildung 124: N₂-Physisorptionsmessung von GeOF a) Isotherme, b) PSD.

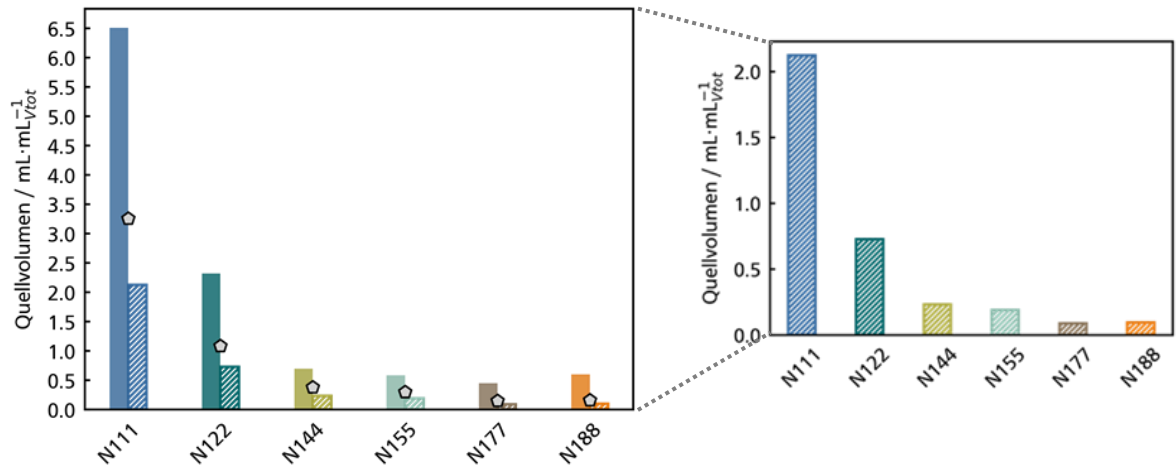


Abbildung 125: Quellvolumen in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades am Beispiel der N-HCPs, das über unterschiedliche Methoden berechnete Quellvolumen wird verglichen: ■ = $n_{ads,Bz} - n_{ads,N2}$ bei $\rho_{rel}=0.95$, ⬠ = $n_{ads,Bz}$ (ADS) - $n_{ads,Bz}$ (DES) bei $\rho_{rel}=0.05$ und ▨ = V_{Quell} aus letztem Punkt ($\rho_{rel}=0.95$) der kumulativen Kinetikkorrekturen.

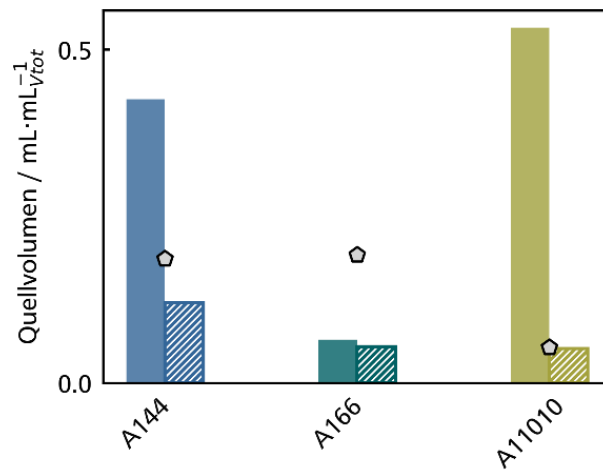


Abbildung 126: Quellvolumen in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades am Beispiel der A-HCPs, das über unterschiedliche Methoden berechnete Quellvolumen wird verglichen: ■ = $n_{ads,Bz} - n_{ads,N2}$ bei $\rho_{rel}=0.95$, ⬠ = $n_{ads,Bz}$ (ADS) - $n_{ads,Bz}$ (DES) bei $\rho_{rel}=0.05$ und ▨ = V_{Quell} aus letztem Punkt ($\rho_{rel}=0.95$) der kumulativen Kinetikkorrekturen.