Wellenlänge von 1,14731 Å durchgeführt. Im Pulverdiffraktogramm sind Spuren von reinem p-Phenylendiamin zu erkennen, die aber in der Strukturanalyse vernachlässigt werden können. Die Kristallstrukturverfeinerung ergibt, dass sich p-Phenylendiamin mit einer Aminogruppe an das Natriumkation auf Position II anlagert, während der Rest des Moleküls in Richtung des 12-Ringfensters weist. Der Abstand zwischen dem Stickstoff des p-Phenylendiamins und diesem Kation beträgt 3,5 Å. Die Aminogruppe des Gastes ist frei drehbar, daher können die Positionen der dazugehörigen Wasserstoffatome mittels „Rigid Body“ nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden diese in der Rietveldanalyse nicht berücksichtigt. Die Tatsache, dass Wasserstoff für Röntgen- und somit auch Synchrotronstrahlung in der Pulverdiffraktometrie nahezu „unsichtbar“ ist, rechtfertigt diese Vereinfachung.

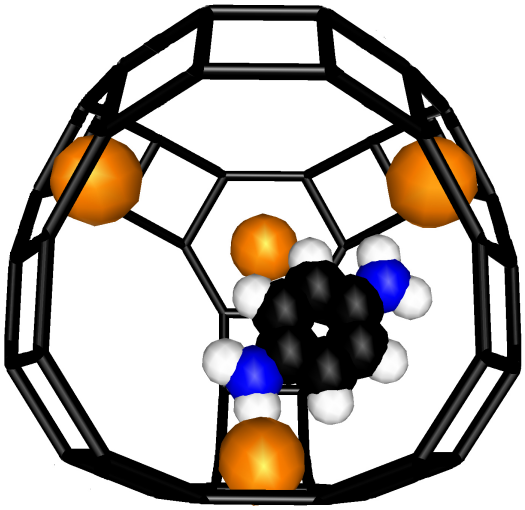

Abbildung 6.7: p-Phenylendiamin in NaY, C=schwarz, N=blau, H=weiß, Na^+=orange.

Die OFF-Simulation ergibt ein etwas anderes Bild. Hier befindet sich das p-Phenylendiamin, vergleichbar mit der Adsorptionsposition des Chloranils, zwischen zwei Natriumkationen auf II, in deren Richtung beide funktionellen Gruppen des Moleküls zeigen, jedoch befindet sich der Schwerpunkt des Moleküls nicht auf dieser Verbindungslinie. Der Stickstoff der Aminogruppe wechselwirkt über sein freies Elektronenpaar mit den Natriumkationen. Der Abstand liegt zwischen 2,3 und 3 Å und ist somit kleiner als in der Kristallstrukturverfeinerung ermittelt.

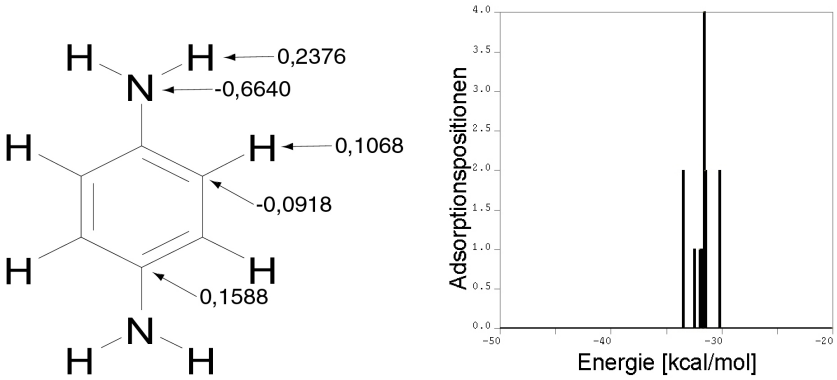

Abbildung 6.8: Partialladungsverteilung von p-Phenylendiamin und Energieverteilung der p-Phenylendiamin-Positionen in NaY aus den Kraftfeldsimulationen.

Während der Simulation wurde das p-Phenylendiaminmolekül als starr angenommen, die Anordnung der Aminogruppe stellt somit den Idealfall dar, da die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung frei drehbar ist.

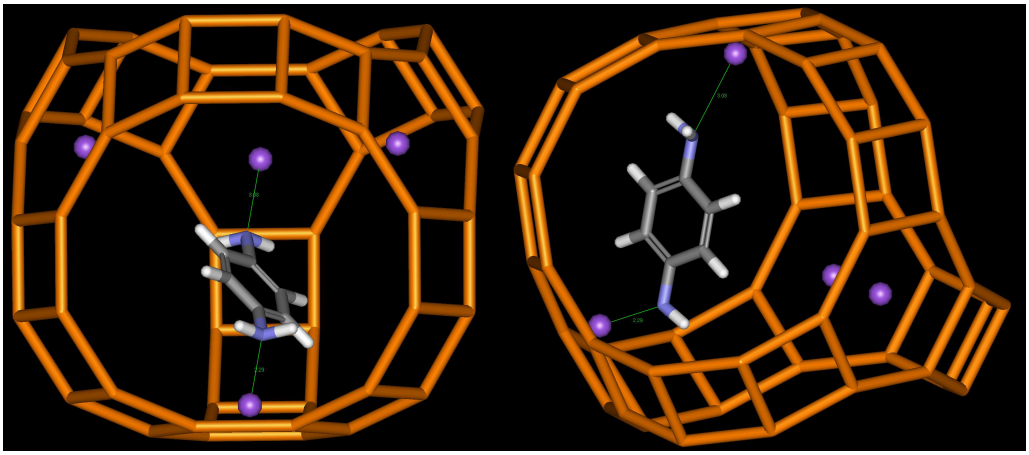

Abbildung 6.9: Position von p-Phenylendiamin in NaY aus der Simulation, C=grau, N=blau, Na^+=violett.

6.2.1 UV-Vis-Untersuchung von p-Phenylendiamin

Die größte Änderung des Spektrums des p-Phenylendiamins in NaY zum Reinstoffspektrum ist das Auftreten des starken Signals bei 530 nm. Es ist anzunehmen, dass es sich hier, wie im Fall des Chloranils in Kapitel 6.1.1, um eine Aktivierung, d.h. Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons

von einem Orbital ins nächste unbesetzte, eines intermolekularen Übergangs handelt, welcher ebenfalls auf die Adsorption des Gastes im Zeolithen zurückzuführen ist. Die Energieniveaus der Orbitale bleiben unverändert, da ansonsten eine signifikante Bandenverschiebung zu beobachten wäre.

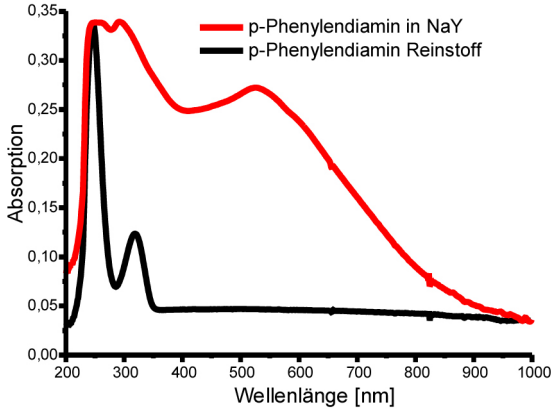

Abbildung 6.10: UV-Vis-Spektrum von p-Phenylendiamin in NaY.

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In beiden Systemen Chloranil in NaY und p-Phenylendiamin in NaY konnten die Gastmoleküle durch Kristallstrukturanalysen lokalisiert werden.

	Chloranil in NaY	p-Phenylendiamin in NaY
Strahlung	Neutronen	Synchrotron
Temperatur [K]	5	11
wR_p [%]	3,49	7,97
R_p [%]	2,73	5,85
Einwaage [Molekül/SC]	1,5	2,0
Beladung [Molekül/SC]	1,6	2,1
Na^+-Gehalt	54,1	54,5
Position I	9,6	6,9
Position I'	23,1	20,9
Position II	21,4	26,7
Na^+-Verschiebung [Å]	0,30	0,12
Probenfarbe	gelb	Schwarz

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Kraftfeldsimulationen bestätigten diese Positionen nicht exakt, jedoch sind die Koordinationen der funktionellen Gruppen der Gäste an das Wirtsgerüst mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar. Eine relativ hohe Verschiebung des Natriumkations auf Position II zeigt sich bei Chloranil in NaY, welche auf die zweifache Koordination des Moleküls an diese Kationen zurückzuführen ist. Die UV-Vis-Spektren der Substanzen in NaY zeigen vor allem im sichtbaren Bereich den starken Einfluss des Wirtes auf die elektronischen Übergänge im Gastmolekül.

6.4 Lokalisierung der Charge-Transfer-Komplexe in NaY

Alle Beugungsexperimente zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes der Charge-Transfer-Komplexe in NaY wurden am Messstand D2B des Instituts Laue-Langevin in Grenoble, Frankreich durchgeführt. Die Probentemperatur betrug 5 K, es wurden Neutronen mit einer Wellenlänge von 2.3974 Å verwendet. Alle untersuchten Gäste, mit Ausnahme von p-Phenylendiamin, waren deuteriert. Insgesamt wurden folgende Komplexe untersucht:

Chloranil und Naphthalin in NaY
Chloranil und Anthracen in NaY
Chloranil und p-Phenylendiamin in NaY
Chloranil und Tetrathiafulvalen in NaY

In allen Systemen zeigt sich dasselbe Ergebnis: Alle Komplexe konnten mit einem Beladungsgrad von einem Charge-Transfer-Komplex quantitativ in NaY eingelagert werden. Die Kristallstrukturverfeinerungen zeigen, dass die Positionen der Moleküle, welche diese Systeme aufbauen, d.h. Chloranil sowie die vier genannten Elektronendonatoren, identisch sind mit denen, die in den vorangegangen Kapiteln für die Einzelstoffsysteme in NaY ermittelt wurden. Bezogen auf die Adsorptionspositionen der Gäste lässt sich somit eindeutig feststellen, dass die Wirt-Gast-Wechselwirkungen den ausschlaggebenden

Einfluss darauf haben. Gast-Gast-Wechselwirkungen sind für diesen Aspekt zu vernachlässigen.

	Chloranil/Naphthalin in NaY		Chloranil/Anthracen in NaY	
Strahlung	Neutronen		Neutronen	
Temperatur [K]	5		5	
wR_p [%]	3,39		3,26	
R_p [%]	2,62		2,53	
Einwaage [Molekül/SC]	1,0	1,0	1,0	1,1
Beladung [Molekül/SC]	0,7	0,9	0,8	0,8
Na^+-Gehalt	54,1		54,5	
Position I	8,2		6,4	
Position I'	19,8		19,1	
Position II	26,2		29,0	
Na^+-Verschiebung [Å]	0,21		0,45	
Elektronendonatorposition	Äußerer aromatischer Ring an Natriumkation II koordiniert.		Äußerer aromatischer Ring an Natriumkation II koordiniert.	
Probenfarbe	violett		grün	

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen in den Systemen Chloranil/Naphthalin in NaY und Chloranil/Anthracen in NaY.

	Chloranil/p-Phenylendiamin in NaY		Chloranil/Tetrathiafulvalen in NaY	
Strahlung	Neutronen		Neutronen	
Temperatur [K]	5		5	
wR_p [%]	3,14		4,47	
R_p [%]	2,47		3,54	
Einwaage [Molekül/SC]	1,5	1,7	0,9	0,9
Beladung [Molekül/SC]	1,3	1,3	0,8	0,9
Na^+-Gehalt	53,8		54,9	
Position I	9,3		8,2	
Position I'	23,0		19,6	
Position II	21,5		27,1	
Na^+-Verschiebung [Å]	0,54		0,27	
Elektronendonatorposition	Aminogruppe an Natriumkation koordiniert, Molekül in Richtung 12-Ringfenster		vor dem Natriumkation II im Superkäfig	
Probenfarbe	schwarz		braun	

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen in den Systemen Chloranil/p-Phenylendiamin in NaY und Chloranil/Tetrathiafulvalene in NaY.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturverfeinerungen sind in Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 zusammengefasst. In allen Verbindungen befindet sich das Chloranilmolekül, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, zwischen zwei Natriumkationen der Position II.

6.4.1 UV-Vis-Untersuchungen der Charge-Transfer-Komplexe

Die UV-Vis-Spektren der beladenen Zeolithe wurden mithilfe einer Tauchsonde in einer Suspension der Probe in Mineralöl aufgenommen. Die entsprechenden Charge-Transfer-Komplexe konnten nicht (Chloranil/Naphthalin und Chloranil/Anthracen) oder nur mit schlechter Ausbeute und Reinheit (Chloranil/p-Phenylendiamin und Chloranil/Tetrathiafulvalen) als Feststoff gewonnen werden [Slifkin 1970, Spange 1999]. Besonders die Komplexe mit schwachem Elektronendonator sind nur in polaren Lösungsmitteln zu beobachten. Daher werden in diesem Kapitel die Spektren der im Zeolith eingelagerten Komplexe mit denen in Lösung verglichen. Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Methanol (99,9% Reinheit) und 1,4-Butandiol verwendet.

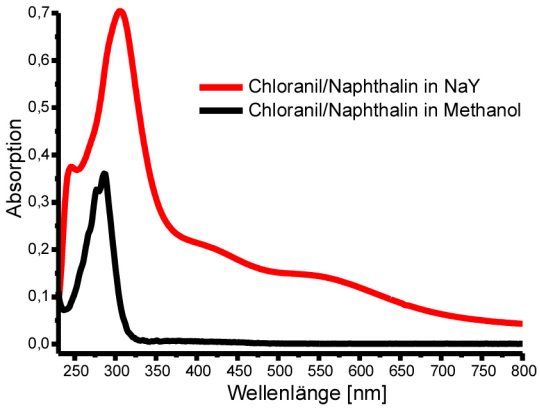

Abbildung 6.11: UV-Vis-Spektrum von Chloranil und Naphthalin.

In dem System Chloranil und Naphthalin werden neben einer bathochromen Verschiebung der Banden unterhalb 350 nm durch die Adsorption im Zeolithen, welche intramolekulare Elektronenübergänge anzeigen, zwei zusätzliche Banden

bei 410 und 560 nm beobachtet. Es handelt sich um intermolekulare Elektronenübergänge zwischen den beiden Komplexmolekülen.

Bei Chloranil und Anthracen bewirkt das zeolithische Wirtsgerüst eine starke bathochrome Verschiebung der Charge-Transfer-Bande um ca. 170 nm. Im Vergleich zum Reinstoffspektrum zeigen sich bei dem adsorbierten Komplex noch die π-π*-Übergänge des Anthracens. Dies legt die Vermutung nahe, dass im Zeolithen teilweise Anthracen vorliegt, das keinen Charge-Transfer-Komplex ausbildet.

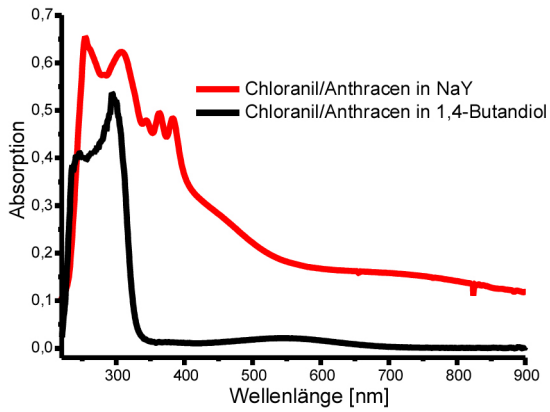

Abbildung 6.12: UV-Vis-Spektrum von Chloranil und Anthracen.

Die Bande bei 590 nm im Reinstoffsystem und bei 660 nm für den im Zeolithen adsorbierten Komplex entspricht dem Elektronenübergang vom Donator p-Phenylendiamin zum Akzeptor Chloranil, welche somit bathochrom um ca. 70 nm verschoben ist.

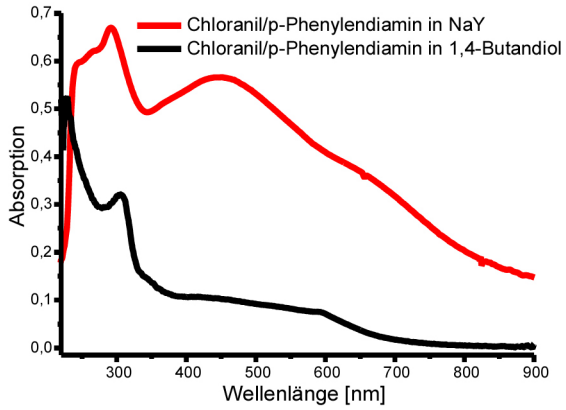

Abbildung 6.13: UV-Vis-Spektrum von Chloranil und p-Phenylendiamin.

In der Lösung von Chloranil und TTF in Methanol ist nur im Untergrund bei 560 nm schwach die Charge-Transfer-Bande zu erkennen. Die Signale bei 360 und 440 nm können dem Tetrathiafulvalen zugeordnet werden, siehe Kapitel 4.3. Der in NaY eingelagerte Komplex zeigt eine starke Charge-Transfer-Bande bei 600 nm. Die Signale bei 410 und 495 nm entsprechen denen von Tetrathiafulvalen in NaY siehe Kapitel 4.3.

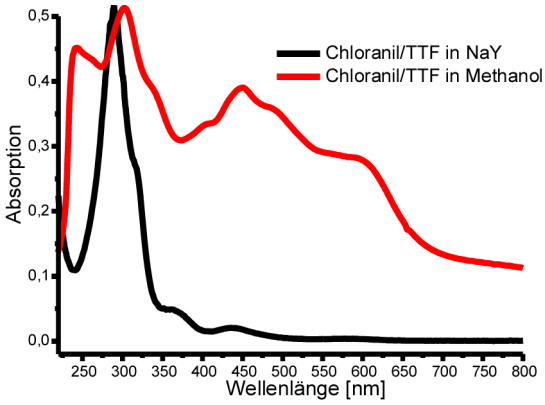

Abbildung 6.14: UV-Vis-Spektrum von Chloranil und Tetrathiafulvalen.

Es zeigt sich hier, wie in den vorangegangen Abschnitten, dass die UV-Vis-Spektren der eingelagerten Substanzen eine bathochrome Bandenverschiebung vor allem der Charge-Transfer-Banden zeigen. Das Wirtsgerüst bewirkt also eine zusätzliche Stabilisierung der Komplexe durch Erniedrigung der Energielücke zwischen den beiden beteiligten Molekülorbitalen. Deutlich wird dies auch in dem System Chloranil und Naphthalin, bei dem ein Charge-Transfer nur nach der Adsorption im Zeolithen beobachtet wird, nicht aber bei Lösung in Methanol. Das Wirtsgerüst wirkt in dieser Hinsicht wie ein stark polares Lösungsmittel [Foster 1969, Foster 1975].

6.4.2 DRIFT-Untersuchungen der Charge-Transfer-Komplexe

Die Schwingungsbande der C-O-Valenzschwingung des reinen Chloranils liegt bei 1713 cm^{-1}. Wird Chloranil in NaY eingelagert, unabhängig davon ob alleine oder mit einem Elektronendonator, verschiebt sich diese zu 1694 cm^{-1}, was eine Bindungsschwächung der Ketogruppe durch die Koordination an das

Natriumkation auf Position II im Fall von Chloranil in NaY beweist. Von Slifkin et al. wurde ein vergleichbarer Effekt bei den entsprechenden Charge-Transfer-Komplexen als Reinstoffe beobachtet, der auf eine Ladungsübertragung der Arene auf das antibindende Orbital des Chloranils zurückgeführt wird [Slifkin 1970]. Man kann hier nicht unterscheiden, ob es sich um Wirt-Gast- oder Gast-Gast-Wechselwirkungen handelt. Naheliegend ist eine Kombination beider Wechselwirkungsarten. Die einzige Ausnahme bildet das System Chloranil und Tetrathiafulvalene, hier wird eine breite Bande bei 1725 cm^{-1} beobachtet. Ein vergleichbarer Effekt tritt auch in der Verbindung TCNQ in NaY auf. Dieser konnte in Abschnitt 4.2 durch eine Polarisation der Bindung und einer daraus resultierenden Stärkung erklärt werden. Da dies aber nicht in der Verbindung Chloranil in NaY auftritt, ist die beobachtete Verschiebung nicht durch solche Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu erklären, sondern auf intermolekulare Wechselwirkungen mit Tetrathiafulvalen zurückzuführen.

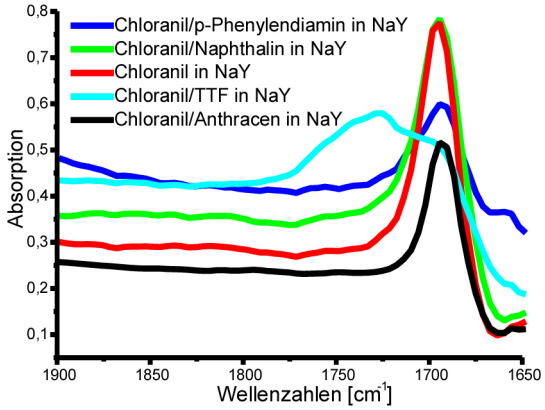

Abbildung 6.15: DRIFT-Spektren der eingelagerten Charge-Transfer-Komplexe.

7 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Lokalisierung von Gastmolekülen mittels Pulverdiffraktion und Kristallstrukturverfeinerung möglich ist. Zur Beschreibung der Konfiguration des Gastmoleküles in der Rietveldverfeinerung ist die Verwendung eines „Rigid Bodies“ zwingend notwendig, um die Anzahl der zu verfeinernden Parameter stark zu begrenzen. Für den Großteil der Strukturanalysen konnte der (111)-Reflex trotz seiner starken Asymmetrie mit Hilfe der Asymmetriefunktion von Finger et al. berücksichtigt werden. Aufgrund der niedrigen Konzentration des Gastes, dessen hohe Beweglichkeit im Vergleich zum Zeolithgerüst und dessen geringen Ordnungsgrad sind zur Lokalisierung hochwertige Beugungsbilder notwendig. Daher wurden Daten zum größten Teil mit Synchrotron- oder Neutronenstrahlung aufgenommen. Die Temperatur, bei denen die Experimente durchgeführt wurden, lagen unterhalb 15 K, um die Auslenkung des Moleküls aus der idealen Adsorptionsposition möglichst gering zu halten, wodurch die Genauigkeit der Lokalisierung mittels Kristallstrukturanalyse erhöht wird.

Die Adsorptionsposition eines Gastmoleküls ist von mehreren Faktoren abhängig. Der wichtigste betrifft zunächst die funktionellen Gruppen des Moleküls und die physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie z.B. die Cyanogruppen des Tetracyanochinodimethans oder die Größe der aromatischen Ringsysteme der in Kapitel 5.1 untersuchten Substanzen, da mit zunehmender Größe des aromatischen Systems die Elektronendonatorfähigkeit ansteigt. Hieraus resultieren die Art der Wechselwirkungen, d.h. wie der Gast mit dem Wirt in Kontakt tritt, und deren Stärke. Zusätzlich ist, wenn ein Molekül mehrere funktionelle Gruppen besitzt, die Anordnung dieser zueinander wichtig, wie sich am Beispiel des Tetracyanochinodimethans in NaY und Chloranil in NaY zeigt. Beide Moleküle besitzen vier bzw. zwei funktionelle Gruppen und ordnen sich so an, dass diese mit den aktiven Zentren des Wirtes, in diesen Fall den Natriumkationen auf Position II, wechselwirken. Die Anordnung der Kationen bzw. anderer aktiver Zentren wird durch die Kristallstruktur des Zeolithen bestimmt. Somit ist an dieser Stelle die Konfiguration des Gastes nur mit der Struktur des Zeoliths im Zusammenhang zu sehen. Das TCNQ-Molekül besitzt die zur

Kristallstruktur des NaY passenden Ausmaße, dass es sich an vier Natriumkationen gleichzeitig koordinieren kann. Vergleichbares gilt für das Chloranil mit seiner Zweifach-Koordination. In diesem Zusammenhang ist aber auch das p-Phenylendiamin in NaY zu nennen, das trotz zweier Aminogruppen so im Wirtsgerüst liegt, dass nur eine davon mit dem Wirt in Wechselwirkung treten kann. Es kann sich aufgrund seiner Größe und Form nicht an mehrere Natriumkationen anlagern. Vergleichbares trifft auch auf Tetrathiafulvalen in NaY zu. Die Frage, ob und in welcher Weise Mehrfach-Koordinationen auftreten können, hängt von der Konformation des Gastmoleküls und der Kristallstruktur des Wirtes ab.

Wie in Kapitel 5.1 gezeigt, ist auch die Größe des Moleküls ausschlaggebend. So können viele Aromaten in NaY eingelagert werden, wie mehrfach in der Literatur beschrieben ist. Die Grenze liegt zwischen 2,3-Benzanthracen und Pentacen, letzteres kann in NaY nicht mehr eingebracht werden, obwohl es sich in seinen chemischen Eigenschaften von seinem kleineren Analogon nicht stark unterscheidet. Es handelt sich um einen rein sterischen Effekt.

Ferner zeigen die Untersuchungen in Abschnitt 4, dass die Kristallstruktur Einfluß auf das Adsorptionsverhalten der Zeolithe nimmt. Moleküle, die in Faujasiten eingelagert werden konnten, werden nicht von Zeolithen wie Linde Typ L oder Mordenit adsorbiert. Die Gründe hierfür sind zum einen die Struktur der Kanäle des Linde Typ L und die niedrige Polarität des Mordenits. Der Kationengehalt in einem Zeolithen spielt ebenfalls eine wichtige Rolle, was sich im Vergleich zwischen HY und CuY mit NaY mit dem Charge-Transfer-Komplex aus TCNQ und TTF gezeigt hat. Dieser konnte in HY aufgrund der niedrigen Kationenkonzentrationen nicht adsorbiert werden. Aus dem gleichen Grund ist eine Einlagerung der Gäste in CuY nicht möglich. Die wichtigsten Faktoren für die Adsorption eines Gastmoleküls sind somit zu nennen:

- Größe des Moleküls
- Funktionelle Gruppen des Moleküls
- Konformation des Moleküls und die Kristallstruktur des Wirtes
- Kationenkonzentration und Verteilung im Wirt, d.h. dessen Polarität
- Kristallstruktur des Wirtes

Im Fall der eingelagerten Charge-Transfer-Komplexe in NaY zeigt sich in allen untersuchten Systemen in Hinblick auf die Adsorptionspositionen dasselbe Ergebnis: Die eingelagerten Moleküle, welche den Charge-Transfer-Komplex aufbauen, befinden sich auf den gleichen Positionen, an denen sie lokalisiert wurden, wenn sie als Einzelsubstanz in NaY vorlagen. Die Wirt-Gast-Wechselwirkungen sind als wesentlich stärker als die Gast-Gast-Wechselwirkungen anzusehen, jedoch wird auch in diesen Systemen ein Charge-Transfer-Übergang in den UV-Vis-Spektren beobachtet.

Durch die Adsorption der Gäste bleibt das Zeolithgerüst nicht unbeeinflusst. Je nach Stärke der Wechselwirkungen wird eine Verschiebung des Kations auf Position II und eine geringe Umverteilung der Natriumkationen auf den drei verschiedenen Positionen beobachtet. Die größten Verschiebungen zeigen sich, wenn sich das Molekül direkt an die Kationen anlagert, wie es bei Tetracyanochinodimethan, Chloranil oder 2,3-Benzanthracen der Fall ist und somit auch ein Maß für die Stärke dieser interatomaren Kräfte angesehen werden kann. Ein weiterer Grund ist sicherlich auch die Mehrfachkoordination der Gäste an diese Ionen. Die übrigen Atompositionen, welche die Zeolithstruktur aufbauen, sowie die Gitterkonstanten bleiben unbeeinflusst.

In allen Beugungsexperimenten wurden keine Überstrukturreflexe beobachtet, d.h. es gibt keinerlei Wechselwirkungen zwischen zwei Gastmolekülen in zwei benachbarten Superkäfigen, die die Adsorptionspositionen dieser beiden Moleküle beeinflussen. Die eingelagerten Gäste sind somit als isolierte Einzelmoleküle in dem Zeolith zu betrachten.

Spektroskopische Untersuchungen geben weiteren Aufschluß über den Einfluß des Zeolithen auf die Gastmoleküle.

Die Ergebnisse der DRIFT-Messungen sind auf die direkte Koordination des Gastes an die Natriumkationen zurückzuführen, wodurch die Schwingungsmoden der koordinierten funktionellen Gruppen stark beeinflusst werden. Zum einen wird im System Chloranil in NaY eine Schwächung der Bindung, wahrscheinlich durch deren Aufweitung, beobachtet, zum anderen zeigt sich in Tetracyanochinodimethan in NaY eine Bindungsstärkung durch einen Polarisationsmechanismus, der eine Aktivierung der Cyanogruppe mit sich bringt und die Zersetzung sowie die Hydrolyse dieser Gruppe begünstig. Hierdurch erklärt sich auch die geringere thermische Stabilität dieser Verbindung.

Den Einfluss der Einlagerung auf die elektronische Struktur der Gäste wird mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmt. Die experimentellen Befunde können mit dem Lösen der Substanzen in einem stark polaren Lösungsmittel verglichen werden [Foster 1975]. Die beobachteten bathochromen Bandenverschiebungen werden durch eine Stabilisierung des angeregten Zustandes der Gastmoleküle, welche im Grundzustand neutral sind, und einer damit verbundenen Herabsenkung der Energielücke zwischen den beteiligten Molekülorbitalen hervorgerufen. Es handelt sich bei den untersuchten Charge-Transfer-Komplexen ausschließlich um sogenannte π-π* Komplexe. Der Elektronenübergang erfolgt von einem π-Orbital des Donators zu dem π*-Orbital des Akzeptors. Als Ausnahme ist das System Tetracyanochinodimethan und Tetrathiafulvalen in NaY zu nennen, wobei eine hypsochrome Verschiebung bei sehr starken Charge-Transfer-Komplexen in polaren Lösungsmitteln schon beobachtet wurde [Foster 1969]. Dieser Vergleich des Wirtes mit einem Lösungsmittel ist insofern zutreffend, da es sich bei dem untersuchten NaY um einen sehr polaren Zeolithen handelt. Jedoch ergibt sich hier ein entscheidender Unterschied: Ein Lösungsmittel bildet eine sehr flexible Solvathülle um die gelösten Stoffe, die unter Umständen zwei bis drei Koordinationsphären umfassen kann und sich an die Form des gelösten Moleküls anpasst. Im Gegensatz hierzu ist das zeolithische Gerüst absolut starr gebaut. Das adsorbierte Molekül ordnet sich in diesem starren Gebilde so an, dass es die für sich energetisch günstigste Koordination erfährt. Trotz dieses grundlegenden Unterschiedes ist der Einfluss auf den Gast durch Adsorption mit einem Wechsel der chemischen Umgebung zu einer stark polaren sehr gut vergleichbar.

In Hinblick auf die Moleküldynamik ist der Vergleich der Adsorption in einem zeolithischen Wirt mit dem Lösen des Gastes in einem polaren Solvens nicht zutreffend. In der Literatur ist beschrieben, dass adsorbierte Moleküle wie Xylol verhältnismäßig fest an das Wirtsgerüst gebunden sind und somit relativ unbeweglich sind [Jobic 2000]. An den Verbindungen Tetracyanochinodimethan in NaY und Tetrathiafulvalen in NaY wurden mittels quasielastischer Neutronenspektroskopie am SV5c des Forschungszentrums Jülich die Moleküldynamik untersucht. Es zeigt sich jedoch, dass die Energieauflösung des Gerätes nicht ausreicht, um ein Bewegungsmodell anzupassen. Für ein Rotationsdiffusionsmodell [Stockmeyer 1980], d.h. eine langsame Drehbewegung des gesamten Moleküls und kein schneller Sprung, was für die Bewegung großer

und starr gebauter Moleküle in dem Zeolithen am nahe liegendsten ist, ist bei Temperaturen von 100° C keine Bewegung der Gäste messbar, woraus geschlossen werden kann, dass die Korrelationszeiten für eine solche Bewegung größer als 2000 ps sein muss [Stockmeyer 1998]. Solch große Moleküle, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, sind stark an das Wirtsgerüst gebunden und somit relativ unbeweglich. Das Tetracyanochinodimethanmolekül ist durch seine Vierfachkoordination regelrecht im Faujasit verankert.

Für die „Open-Force-Field“-Simulationen zur Bestimmung der Adsorptionsposition des Gastes wurde das Burchart-Universal-Force-Field gewählt, da dieses Parameter aller Atome, die in den untersuchten Systemen vorkommen, beinhaltet. Es handelt sich um ein Force-Field mit sehr breitem Anwendungsbereich für Sorptionsrechnungen und ist nicht so spezialisiert, wie das von Picket et al. [Picket 1990]. Trotzdem zeigen die berechneten Adsorptionspositionen der Gäste mit den experimentellen Ergebnissen eine sehr gute Übereinstimmung. Als einzige Ausnahmen sind die Verbindungen Chloranil in NaY und p-Phenylendiamin in NaY zu nennen. Hier weichen die berechneten Adsorptionspositionen von den durch Beugungsexperimenten ermittelten ab, aber die Simulationen zeigen die wichtigsten Wirt-Gast-Wechselwirkungen an, die man auch in der realen Struktur wiederfindet. Im Fall von Chloranil in NaY handelt es sich um die Zweifach-Koordination an die Natriumkationen auf Position II. Außerdem treten in den Systemen, die die größte Natriumkationenverschiebung aufweisen, auch die größten freiwerdenden Adsorptionsenergien auf. Zu nennen ist das Tetracyanochinodimethan mit einer Verschiebung von 0,37 ± 0,03 Å und einer Energie von 46 ± 3 kcal/mol (192,5 ± 12,5 kJ/mol) sowie 2,3-Benzanthracen mit 0,4 ± 0,03 Å. An diesem System konnte keine Simulation durchgeführt werden. Berücksichtigt man, dass 2,3-Benzanthracen der stärkste Elektronendonator in dieser Aromatenreihe ist und extrapoliert die Adsorptionsenergien, so bewegt sich diese in dem Bereich derer von Tetracyanochinodimethan. Die Simulationen ergeben in einfachen Systemen, in denen also nur eine Art von Gastmolekülen eingelagert werden, sehr gute Ergebnisse, sie sind aber in komplexeren Systemen, wie ein eingebrachter Charge-Transfer-Komplex in NaY, aufgrund der vielseitigen Wechselwirkungen, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, nicht oder nur bedingt einsetzbar. Dennoch werden Simulationstechniken in der Zukunft einen immer größer werdenden Stellenwert einnehmen.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, von welchen Parametern eine Adsorption von Gastmolekülen abhängen kann und vor allem, wie sich diese in das Wirtgerüst einlagern und an diesem koordinieren. Hieraus lassen sich dann die spektroskopischen Ergebnisse verstehen. Auf dieser Basis können nun auch funktionelle Wirt-Gast-Systeme besser beurteilt werden und sollten im Hinblick auf ihre Struktur, d.h. auf die Adsorptionsposition des Gastes, näher untersucht werden. Dies ist die Grundlage für eine gezielte Optimierung des Systems, sowohl bezüglich des Wirts als auch des Gastes.