

Geladene poröse Polymernetzwerke mit Bor- und Phosphorfunktionen als strukturbildende Bausteine

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin

Sabrina Fischer
geboren am 30.11.1982 in Göppingen

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr.rer.nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Arne Thomas
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Stefan Kaskel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16.10.2014

Berlin 2014

D 83

Für meine Mutter

Beate Jelinek

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person, deshalb möchte ich mich an dieser Stelle bei den Menschen bedanken, die mir die Erstellung dieser Dissertation ermöglicht haben.

Zuallererst gilt mein Dank Prof. Dr. Arne Thomas für die Vergabe dieses hoch interessanten Promotionsthemas, seiner hervorragenden Betreuung, wie auch die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe an der Technischen Universität in Berlin an diesem Thema zu forschen.

Ebenfalls möchte ich mich bei Dr. Johannes Schmidt, Dr. Jens Paraknowitsch, Dr. Jérôme Roeser und Dr. Robert Dawson bedanken, die mir in all den Jahren meiner Forschungsarbeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind, ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meinen besonderen Dank gilt Anne Sobotta, die mir nicht nur bei bürokratischen Fragen immer weiter geholfen hat, sondern stets eine wertvolle Stütze und Ansprechpartner während der Promotionszeit war.

Des Weiteren bedanke ich mich vielmals bei Jan Dirk Epping und Christina Eichenauer für die höchst professionelle Charakterisierung meiner Proben und Erstellung von NMR-, TGA-Aufnahmen und Stickstoffsorptionsisothermen. Ebenfalls gilt mein Dank Dr. Irena Senkovska aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stefan Kaskel für die Erstellung von CO₂-Sorptionsisothermen.

Ich kann mich glücklich schätzen in einer fachlich, wie auch menschlich so hervorragenden Gruppe gearbeitet zu haben, deshalb möchte ich mich bei Maria Unterweger, Sophie Kücken, Daniel Becker, Dr. Kamalakannan Kailasam, Elham Baktash, Hakan Bildirir, Matthias Trunk und Miriam Klapproth für die wertvollen Diskussionen und die produktive wissenschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Abkürzungsverzeichnis

A

ABN	engl. <i>anionic borate network</i>
ATR	engl. <i>attenuated total reflection</i>
Äq.	Äquivalente

B

BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i> (Entwickler der Methode)
bipy	2,2'-Bipyridyl
BU	engl. <i>building unit</i>
Bz	Benzaldehyd

C

CMP	engl.: <i>conjugated microporous polymer</i>
COD	1,5-Cyclooctadien
COF	engl. <i>covalent organic framewok</i>
CPN	engl. <i>cationic phosphonium network</i>
CTF	eng. <i>covalent triazine framework</i>

D

DCM	<i>Dichlormethan</i>
DMF	<i>Dimethylformamid</i>

E

Et	Ethyl-
<i>et al.</i>	„und andere“
EOF	engl. <i>element organic framework</i>
ESR	<i>Elektronenspinresonanz</i>

F

FCC	engl. <i>fluid catalytic cracking</i>
-----	---------------------------------------

G

H

HV	<i>Hochvakuum</i>
----	-------------------

I

ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
<i>i</i> -Pr	iso-Propyl-
IR	Infrarot

IRMOF	engl. <i>isoreticular metal organic framework</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J	
K	
K	Kelvin
L	
M	
Me	Methyl-
MHz	Megahertz
mmol	Milimol
MOF	engl. <i>metal organic framework</i>
MTG	engl. <i>methanol to gasoline</i>
N	
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl-
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
O	
SBU	engl. <i>secondary building unit</i>
P	
PAF	engl. <i>porous aromatic framework</i>
PE	Polyelektrolyt
Ph	Phenyl-
PIM	<i>Polymer mit intrinsischer Mikroporosität</i>
pK_B	Basenkonstante
pK_S	Säurekonstante
ppm	parts per million
PPN	engl. <i>porous polymer network</i>
ppy	4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin
Q	
R	
S	
So	Styroxid
ssNMR	engl. <i>solid state nuclear magnetic resonance</i>
Std.	Stunden

T

THF *Tetrahydrofuran*

TGA *Thermogravimetrische Analyse*

U

UV Ultraviolett

V

Vis engl. visible

W

WCA engl. weakly coordinating anion

WCC engl. weakly coordinating cation

X**Y****Z**

Die vorliegende Arbeit ist im Zeitraum zwischen Mai 2010 und Mai 2014 an der Technischen Universität in Berlin unter der Betreuung von Prof. Dr. Arne Thomas entstanden.

Geladene poröse Polymernetzwerke mit Bor- und Phosphorfunktionen als strukturbildende Bausteine.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1 Porosität und poröse Materialien.....	4
2.1.1 Poröse kovalente organische Netzwerke	8
2.1.2 Zeolithe.....	13
2.1.3 Geladene Polymernetzwerke	18
2.2 Schwach koordinierende Ionen	22
2.2.1 Schwach koordinierende Anionen (WCA)	22
2.2.2 Schwach koordinierende Kationen (WCC).....	25
3. Polymerisation durch Kreuzkupplungsreaktionen	26
4. Entwicklung der Synthesestrategie	30
5. Ergebnisse und Diskussion.....	32
5.1 Geladene poröse anionische Boratnetzwerke.....	32
5.1.1 Synthese des Monomers.....	34
5.1.2 Anionische Borat-Netzwerke mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplung.....	36
5.1.3 Anionische Borat-Netzwerke mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung	40
5.1.4 Anwendung des anionischen Borat-Netzwerk in der Katalyse.....	60
5.2 Geladene poröse kationische Phosphonium-Netzwerke	66
5.2.1 Synthese des Monomers.....	68
5.2.2 Kationische Phosphonium-Netzwerke mittles Yamamoto-Ullmann-Kupplung.....	69
5.2.3 Kationische Phosphonium-Netzwerke mittles Sonogashira-Hagihara-Kupplung ..	74
5.2.4 Anwendung der kationische Phosphonium-Netzwerke als CO ₂ -Speichermaterial.	77
5.3 Ein ungeladenes poröses Borat-Phosphonium-Netzwerk	79
5.4 Ein ungeladenes poröses Lewis-saures Boran-Netzwerk.....	82
5.4.1 Synthese des Monomers.....	84
5.4.2 Ungeladenes Boran-Netzwerk mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplung	85
5.4.3 Ungeladenes Boran-Netzwerk mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung.....	85
5.5 Ein ungeladenes poröses Lewis-basisches Phosphan-Netzwerk.....	88

6. Zusammenfassung.....	92
7. Anhang	96
7.1 Experimenteller Teil.....	96
7.1.1 Syntheseweg den anionischen Borat-Netzwerken	96
7.1.2 Syntheseweg zu den kationischen Phosphonium-Netzwerken	105
7.1.3 Syntheseweg zum ungeladenen Borat-Phosphonium-Netzwerk.....	109
7.1.4 Syntheseweg zum ungeladenen Boran-Netzwerk	110
7.1.5 Syntheseweg zum ungeladenen Phosphan-Netzwerk	112
7.2 Analyseresultate	113
7.3 Methoden.....	127
7.3.1 UV-VIS Spektroskopie	127
7.3.2 Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).....	129
7.3.3 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR- Spektroskopie)	130
7.3.4 Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie).....	131
7.3.5 Stickstoff-Physisorption	132
7.3.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Spektroskopie)	133
8. Quellenangaben.....	135

1. Einleitung

Mikroporöse Materialien stellen eine vielseitige Materialklasse dar, zu der Systeme mit unterschiedlicher chemischer Struktur gezählt werden. Hierzu gehören u.a. Zeolithe, metallorganische Gerüstverbindungen (MOF von engl. *metal organic framework*) und kovalentgebundene organische Polymernetzwerke. All diese mikroporösen Materialien besitzen relativ hohe intrinsische Oberflächen, die Werte von über $6000 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[1,2] erreichen können. Diese Materialien werden oft in katalytischen Prozessen eingesetzt,^[3,4,5,6] aber auch als Gasspeicher können MOFs^[7] und organische Netzwerke^[8,9,10] Verwendung finden. Zeolithe und organische Netzwerke verhalten sich wie zwei Antipoden im Bereich der mikroporösen Materialien, da sie sehr unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Organische Polymere können aus einer Vielzahl strukturgebenden organischen Monomeren aufgebaut werden. Diese Materialien sind meist hydrophob und besitzen oft eine amorphe Struktur.^[11,12,13] Natürliche, wie auch synthetische Zeolithe sind hingegen aus anorganischen Einheiten aufgebaut, die sich in kristalliner Form organisieren. Im Allgemeinen besteht ein Zeolith aus verknüpften Siliziumoxiddtetraedern sowie Aluminiumoxiddtetraedern in dessen Höhlräumen sich zum Ladungsausgleich positiv geladene Gegenionen, meist Alkali- und Erdalkalimetallkationen befinden.^[14] Durch ihre intrinsische Ladung und die damit verbundene Hydrophilie der Zeolithe mit niedrigem SiO_2 -Gehalt, gestaltet sich das Arbeiten in polaren Lösungsmitteln einfacher, da das Eindringen polarer Moleküle in die Poren gewährleistet ist.^[15] Die Anwesenheit von Ladung sowie die der Gegenionen in den Poren sind auch dafür verantwortlich, dass Zeolithe eine große Bandbreite an verschiedenen Anwendungen besitzen. Zeolithe werden unter anderem in verschiedenen katalytischen Prozessen,^[15,16,17] sowie als Ionentauscher zur Wasserenthärtung in Waschmitteln oder zur Abwasserreinigung eingesetzt.^[18,19,20] Die Einsatzmöglichkeiten für Zeolithe sind zahlreich, jedoch sind Zeolithe in ihrem chemischen Aufbau begrenzt.^[14] Nach einer allgemeinen Definition besteht ein Zeolith aus verknüpften SiO_4 - und geladenen AlO_4 -Tetraedern. In einer umfassenderen Definition kann das Gerüst aus jeglichem verknüpften Tetraeder aus Sauerstoffen, mit einem beliebigen Zentralatom, aufgebaut sein. Auf der anderen Seite sind die Möglichkeiten, welche poröse organische Polymernetzwerke im Hinblick auf Aufbau und Struktur besitzen, sehr vielseitig und umfangreich.^[21,22,23] Durch die Verwendung von Monomeren verschiedener Geometrie und unterschiedlichster chemischer Funktionalität lassen sich – wie nach dem Baukastenprinzip – eine Vielzahl verschiedener Polymernetzwerke aufbauen. Bedingt durch diese vielseitigen Möglichkeiten im

Strukturaufbau besitzen diese Materialien ein weitreichendes Anwendungsfeld und werden z. B. als Gasspeichermedium oder in der Katalyse eingesetzt.^[3,24] Jedoch aufgrund der Tatsache, dass viele dieser organischen Polymernetzwerke hydrophob sind, haben solche Materialien auch wiederum Grenzen in ihrer Anwendung.

Um die Vorteile dieser beiden Materialklassen zu vereinen, wäre es erstrebenswert ein Material zu entwickeln, welches eine Brücke zwischen diesen beiden Substanzklassen schlagen könnte. Als ein solcher „organischer Zeolith“ wäre ein Polymernetzwerk denkbar, welcher zwar aus organischen Monomeren aufgebaut ist, jedoch im molekularen Gerüst eine permanente Ladung trägt, mit entsprechenden Gegenionen in den Kanälen/Poren.

Die Ladung ist hier der entscheidende Faktor. Am Beispiel von reinen Siliziumdioxid-Materialien und Zeolithen sind die Vorteile von geladenen Netzwerken im Gegensatz zu ungeladenen Netzwerken gut zu erkennen. Die Funktionalität und Anwendungsvielfalt eines reinen Siliziumdioxids, welches aus verbrückten tetraedrischen SiO_4 -Einheiten besteht, ist begrenzt. Durch den partiellen Ersatz von Silizium durch Aluminium kann Ladung in das Gerüst eingebracht werden, was schematisch zu einem Zeolithen führt, dieser bekanntermaßen eine größere Anwendungsvielfalt als Siliziumdioxid-Materialien besitzt (siehe Abb.1).

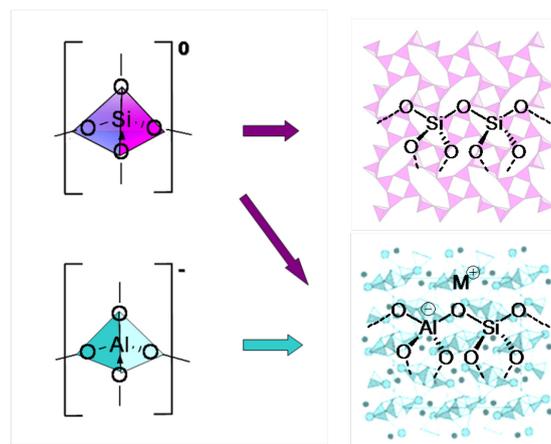


Abb. 1: Von Siliziumdioxid zum Zeolith.

Ein Tetraphenylmethan ist ein geeignetes Tekton für die Bildung mikroporöser Polymernetzwerke. Das zentrale Kohlenstoffatom des Moleküls ist durch Einfachbindungen mit vier aromatischen Gruppen verbunden, somit sind alle Bindungen recht steif und durch die tetraedrische Form und die großen Substituenten ist das Molekül sterisch anspruchsvoll.

Durch Funktionalisierung, d. h. Einführung spezieller funktioneller Gruppen an den Aromaten, konnte in der Vergangenheit dieses Tekton durch verschiedene Reaktionen polymerisiert werden. Unter anderem wurde die Bildung von Netzwerken mit außergewöhnlich hohen Oberflächen beschrieben.^[25,26] Dass der Ersatz des zentralen Kohlenstoffatoms durch ein anderes Element wie z. B. Silizium möglich ist, konnte vor Kurzem gezeigt werden, indem ein funktionalisiertes Tetraphenylsilan als Tekton verwendet wurde.^[2] Somit wäre auch der Ersatz des Kohlenstoffs durch ein Phosphor- oder ein Boratom denkbar. Ein vierfach substituiertes Phosphor- oder Boratom besitzt einerseits zu wenig andererseits zu viele Elektronen und ist somit positiv im Fall des Phosphors oder negativ im Fall des Bors geladen. Dieser schematische Ersatz führt somit zu einem geladenen Tekton, welches zur Aufrechterhaltung der Neutralität ein entsprechendes Gegenion benötigt. Tetraphenylphosphonium- bzw. Tetraphenylborat-Derivate gehören zu der Substanzklasse der „schwach koordinierende Kationen“ (WCC, engl.: *weakly coordinating cation*) bzw. „schwach koordinierende Anionen“ (WCA, engl.: *weakly coordinating anion*). Durch Polymerisation von funktionalisierten Tetraphenylphosphonium- oder aber Tetraphenylborat-Derivaten könnte Ladung in ein organisches Polymernetzwerk eingeführt und so ein geladenes poröses organisches Polymernetzwerk erhalten werden (siehe Abb.2).

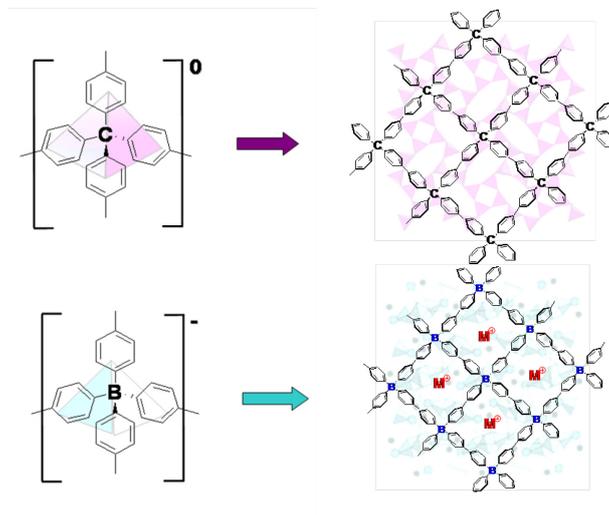


Abb. 2: Schematisches Konzept zur Bildung eines geladenen organischen Netzwerks.

2. Grundlagen

2.1 Porosität und poröse Materialien

Durch die Klassifizierung von IUPAC können poröse Materialien anhand ihrer Porengröße in drei verschiedene Klassen unterteilt werden.^[27] Bei Porendurchmessern von über 50 nm spricht man von Makroporen. Mesoporen besitzen Poren mit Durchmessern zwischen 2 nm und 50 nm, während Materialien mit Poren, deren Durchmesser unter 2 nm liegt, als mikroporös bezeichnet werden. Eine entsprechende Übersicht mit typischen Materialbeispielen ist der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

	Mikroporöse Materialien	Mesoporöse Materialien	Makroporöse Materialien
Porengröße	< 2 nm	2 nm – 50 nm	> 50 nm
Materialbeispiele	<ul style="list-style-type: none"> • Zeolithe • Aktivkohle 	<ul style="list-style-type: none"> • mesoporöses Silika (SBA 15) • mesoporöse Metalloxide 	<ul style="list-style-type: none"> • Schäume • Schwämme

Tab. 1: Einteilung von porösen Materialien anhand ihrer Porengröße.

Wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist, gehören zu den mikroporösen Materialien Zeolithe oder Aktivkohlen. Metall-organische Gerüstmaterialien (MOFs) und poröse kovalente Polymernetzwerke besitzen ebenfalls meist eine mikroporöse Struktur.

MOFs sind hoch geordnete, kristalline Koordinationspolymere von beständiger Porosität und bestehen aus verknüpften anorganischen und organischen Einheiten. Dementsprechend zählen MOFs zu den Hybridmaterialien. Eingesetzt werden MOFs auf den Gebieten der Gasspeicherung, der Stofftrennung, der Sensorik sowie in der Katalyse, aber auch als Speichermedium von Medikamenten.^[6,7,28,29,30]

Da im Bereich der geladenen mikroporösen Materialien, die für diese Arbeit von Bedeutung sind, einige wegweisende Arbeiten im Bereich der MOFs beschrieben wurden, soll diese Substanzklasse hier kurz beschrieben werden.

Die ersten MOFs wurden 1995 von Yaghi *et al.* beschrieben.^[31,32] Zur Synthese werden organische Liganden bzw. Linker eingesetzt. Es handelt sich hierbei um bi-, tri- und multifunktionelle Liganden, oft Carboxylate, aber auch Bipyridinliganden wurden häufig

eingesetzt. Durch Selbstorganisation können diese Linker koordinative Bindungen zu eingesetzten Metallionen ausbilden, wobei Metallkomplexe oder auch mehrkernige Metallionencluster entstehen, was zur Bildung zwei- oder dreidimensionaler Netzwerke führt.^[29] G. Férey schaffte im Jahr 2000 den Begriff der „*building unit*“ (BU) und „*secondary building unit*“ (SBU). Dieser Begriff wurde von der Zeolithcharakterisierung abgeleitet.^[33] Zusammen mit den Bückenliganden bzw. organischen Linkern - bezeichnet als BU - und den SBU - den Metallionenclustern oder Konnektoren - können nach einer Art Baukastenprinzip unterschiedlichste MOFs aufgebaut werden. Diese gezielte Synthesestrategie zur Darstellung von MOFs wird von Yaghi und O’Keeffe *et al.* als „*reticular synthesis*“ bezeichnet.^[34] Der wohl bekannteste Vertreter der Substanzklasse der MOFs ist MOF-5 (siehe Abb. 3).^[35] Die SBU in MOF-5 ist ein oktaedrischer $Zn_4O(CO_2)_6$ -Metallcluster. Diese werden über Terephthalateinheiten als BU zu einem dreidimensionalen kubisch-primitiven Gitter verknüpft.

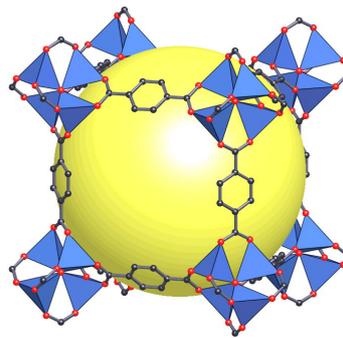


Abb. 3: Elementarzelle des MOF-5.^[35]

Durch eine Veränderung der Länge aber auch der Größe des BU in MOF-5 ist eine gezielte Steuerung der Porengröße in einem Bereich von 0,38 bis 2,88 nm möglich.^[36] Daraus ergibt sich die Reihe der „*isoreticular metal-organic frameworks*“ (IRMOF), die allesamt auf der MOF-5-Struktur beruhen (siehe Abb.4).

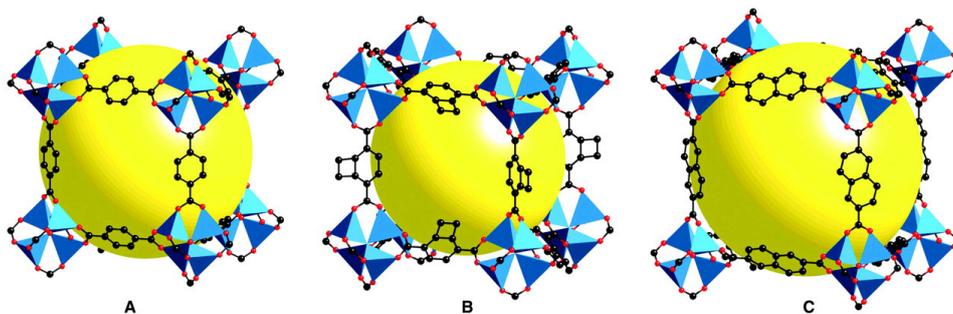


Abb. 4: Struktur des MOF-5 (A), IRMOF-6 (B) und IRMOF-8 (C).^[36]

MOFs werden typischerweise durch Solvothermalreaktionen gebildet und kristallisieren aus der flüssigen Phase durch die Wechselwirkungen der einzelnen Bausteine mit der Oberfläche. Die spezifischen Oberflächen von MOFs liegen typischerweise zwischen rund 1000 bis zu 6200 m²/g^[1] und übersteigen somit die der traditionellen porösen Materialien, wie z. B. Zeolithen oder Aktivkohlen. Im Gegensatz zu Zeolithen jedoch besitzen die meisten MOFs eine geringere thermische und chemische Stabilität, z. B. sind die IRMOFs sehr feuchtigkeitsempfindlich, MOF-5 bzw. IRMOF-1 wandeln sich an Luft leicht in ein sogenanntes MOF-69C um, wobei sich die Oberfläche drastisch verkleinert.^[37]

Poröse kovalente Polymernetzwerke besitzen einen völlig anderen chemischen Aufbau. Sie können aus einer Vielzahl strukturgebenden organischen Monomeren aufgebaut werden. Es wird dabei zwischen kristallinen und amorphen Polymernetzwerken unterschieden. Ein kristallines Netzwerk besitzt eine wohl definierte Form, die nicht nur eine Nahordnung sondern auch eine Fernordnung besitzt. Aus diesem Grund liefern solche Netzwerke einheitliche Porengrößen. Zur Synthese von kristallinen Polymernetzwerken werden für gewöhnlich reversible Bindungsbildungsreaktionen verwendet. Durch die Reversibilität der Reaktion wird das thermodynamisch stabilste Produkt gebildet.^[21] Amorphe Netzwerke sind statistisch ungeordnete Systeme, die eine Nahordnung, aber keine Fernordnung besitzen. Diese Netzwerke haben keine einheitlichen Porengrößen, jedoch weichen die Porengrößen nicht stark voneinander ab. Man gibt meist eine Porengrößenverteilung als Charakteristikum zu den entsprechenden Netzwerken an.

Es gibt zwei grundlegende Möglichkeiten zur Synthese von porösen kovalenten Polymernetzwerken. Bei der ersten Synthesestrategie wird während der Materialsynthese Template, Nano- bzw. Molekül-Schablonen, verwendet. Dabei gibt es zwei verschiedene Arten des Templatierens. Beim „soft templating“ wird meist ein supramolekulares Aggregat, z. B. Mizellbildende, ionische Tenside oder ein amphiphiles Block-co-Polymer als Templat benutzt, wohingegen beim „hard templating“ Template, wie Silikapartikel verwendet werden. Die Bildung des Materials erfolgt unter gleichzeitigem Einbau des Templates. Nach Erhalt des Materials wird das Templat mit entsprechenden Techniken entfernt, um das erwünschte poröse Polymer zu erhalten. Durch die Wahl des Templates und die verwendete Menge können Porengröße und Porengrößenverteilung variiert und gesteuert werden.^[38,39]

Eine andere Strategie zur Erzeugung von Porosität besteht in der Verwendung steifer strukturgebender Einheiten, sogenannter Tektone. Diese werden in speziellen Polymerisationsreaktionen zu porösen Netzwerken verknüpft. Wenn das Tekton eine

genügend hohe Stabilität und Steifheit besitzt, kann das Netzwerk nach der Entfernung des Lösungsmittels nicht wieder in sich zusammenfallen. Wenn diese Voraussetzung nicht gegeben ist, können durch Kapillardruck und hohe Oberflächenenergien kleinere Poren durch einfache Deformationen des Netzwerks geschlossen werden. Damit Tektone zu einem molekularen Netzwerk polymerisieren können, müssen diese zudem geeignete funktionelle Gruppen besitzen, die eine entsprechende Polymerisationsreaktion erlauben. Dabei kann die Verknüpfung direkt zwischen den Tektönen erfolgen oder die Tektone können über zusätzliche molekulare Einheiten, auch Linker genannt, miteinander verbunden werden.

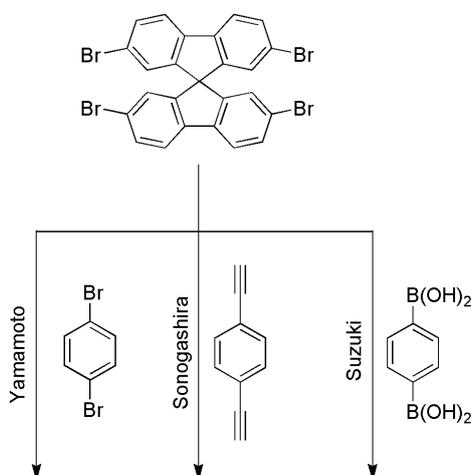
Im Folgenden werden die wichtigsten Materialien, welche zu der Substanzklasse der porösen kovalenten organischen Netzwerke gehören, vorgestellt und ausführlich diskutiert. Darauf folgend wird die Substanzklasse der Zeolithe detailliert besprochen, wie auch die bereits bekannten geladenen Polymernetzwerke.

2.1.1 Poröse kovalente organische Netzwerke

Im vorherigen Abschnitt wurde diese Substanzklasse kurz beschrieben und auf die Strategien eingegangen, die oft zur Synthese von porösen kovalenten Polymernetzwerken verwendet werden. Eine Strategie zur Synthese kovalent gebundener organischer Polymernetzwerke ist die Verwendung von Monomeren, welche bedingt durch ihre sterisch anspruchsvolle Struktur einen hohen Platzbedarf mit sich bringen.

Die Beispiele von mikroporösen Polymernetzwerken, die durch diese Strategie hergestellt wurden, sind inzwischen sehr zahlreich, daher soll nach der Erwähnung einiger wegweisender Arbeiten, der Fokus auf Polymernetzwerke gelegt werden, die aus tetraedrischen Strukturmotiven, wie Tetraphenylmethan, aufgebaut werden.

McKeown und Budd zeigten als Erste, dass aus solchen Monomeren und unter Zuhilfenahme zusätzlicher Linker in einer nicht reversiblen Kondensationsreaktion lange Polymerketten gebildet werden können.^[3] Durch den hohen sterischen Anspruch der Monomere können sich die Ketten nicht effizient packen, so dass es zu einer offenen porösen Struktur im Festkörper kommt. Man spricht in diesem Fall von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs). Thomas *et al.* veröffentlichte verschiedene poröse Polymernetzwerke, welche durch Polymerisationsreaktionen unter Verwendung von tetrabromierten Spirobifluorenen als Monomere synthetisiert wurden. Die beiden Fluorene im Monomer stehen im 90° Winkel zueinander, was wiederum verhindert, dass nach der Polymerisation die Polymerketten effizient packen. Als Polymerisationsreaktionen wurde eine Yamamoto-, Sonogashira-Hagihara- oder eine Suzuki-Kupplung mit einem Aromaten als Linker verwendet (siehe Schema 1).^[40,41]



Schema 1: Tetrabromierte Spirobifluorene in einer Yamamoto-Ullmann, Sonogashira-Hagihara- und einer Suzuki-Kupplung.

Ein poröses Netzwerk kann auch durch Homopolymerisation der tetrabromierten Spirobifluorene über eine Yamamoto-Ullmann-Kupplung gebildet werden, welches mit einem Wert von $1275 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die höchste Oberfläche im Vergleich zu dem anderen drei gezeigten Polymeren aufweist.^[40]

Viele der publizierten porösen kovalenten Polymernetzwerke besitzen eine amorphe Struktur. Kovalent organische Gerüstverbindungen (COFs, engl. *covalent organic frameworks*) besitzen jedoch aufgrund der reversiblen Synthesereaktion eine kristalline Struktur. Mit COF-1 und COF-5 führte Yaghi *et al.* erstmals die Klasse der COFs ein.^[21] COF-1 wird unter solvothermalen Bedingungen durch die Selbstkondensation von 1,4-Diboronsäurebenzol unter Eliminierung von Wasser dargestellt. Es bilden sich hexagonale Schichten aus Benzolringen aus, welche über Boroxinringen miteinander verknüpft sind. Die Synthese des COF-5 erfolgt über eine Kondensation von 1,4-Diboronsäurebenzol mit Hexahydroxytriphenyl. Es werden Schichten aus Benzolringen gebildet, welche über BC_2O_2 -Ringe miteinander verknüpft sind. COF-1 ist ein mikroporöses Material mit einer Oberfläche von $711 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. COF-5 dagegen ist ein mesoporöses Material mit einer Oberfläche von $1590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ersetzt man die zweidimensionalen Monomere durch dreidimensionale Tektone wie z. B. Tetra(4-dihydroxyborylphenyl)methan und Tetra(4-dihydroxyborylphenyl)silan können Oberflächen bis zu $4210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erreicht werden.^[42]

Das hier als Tecton verwendete funktionalisierte Tetraphenylsilan findet man ebenfalls als Wiederholungseinheit in einem mikroporösen Polysilan wieder, einem sogenannten Elementorganischen Netzwerk (EOF, engl.: *element organic framework*). Solche EOFs wurden erstmals durch Kaskel *et al.* beschrieben.^[11] Sie zeichnen sich durch eine ausgeprägte thermische Stabilität aus und besitzen spezifische Oberflächen bis zu $1046 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (EOF-2, siehe Abb. 5). Zur Synthese eines EOF-1 wird ein funktionalisiertes Tetrakis(4-bromophenyl)silan als Tektone verwendet, welches nach Lithiierung in der Lage ist, mit Tetraethylorthosilikat ein poröses Netzwerk zu bilden.

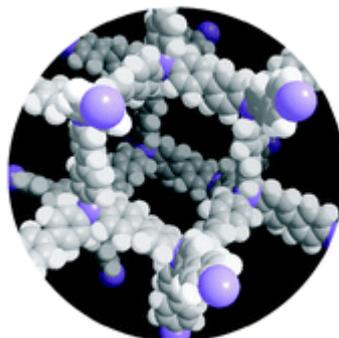


Abb. 5: Struktureller Aufbau eines „element organic framework“ EOF-2.^[11]

Eine andere Strategie führt über ein 4,4-Dibromobiphenyl anstelle eines Tetrakis(4-bromophenyl)silan, welches nach Lithiierung und Reaktion mit Tetraethylorthosilikat zum sog. EOF-2 polymerisieren kann. Mit dieser Strategie zur Bildung des EOF-2 waren Kaskel *et al.* in der Lage, strukturell ähnliche Polymere zu synthetisieren, welche jedoch als Zentralatom in der tetraedrischen bzw. trigonalen Wiederholungseinheit statt eines Siliziumatoms andere Atome wie Zinn, Antimon und Bismut tragen.^[43] Erzielt werden kann dies durch den Ersatz des Tetraethylorthosilikat durch SnCl_4 , SbCl_3 oder BiCl_3 während der Polymerisationsreaktion mit 4,4-Dibromobiphenyl. Die Oberflächen dieser Polymere sind – wahrscheinlich aufgrund der steigenden Atommassen des Zentralatoms – niedriger als bei dem EOF-2.

Einige der Polymernetzwerke, die als kovalente Triazin-Netzwerke (CTFs, engl.: *covalent triazine frameworks*) bezeichnet werden, können ebenfalls einen kristallinen Aufbau besitzen. CTFs wurden erstmals durch Thomas und Kuhn beschrieben. Die Synthese erfolgt durch eine reversible, dynamische Trimerisierung von Nitrilen unter Ionothermalbedingungen in einer Schmelze von ZnCl_2 . Die Polymerisation eines 1,4-Dicyanobenzols mit äquivalenten Mengen ZnCl_2 ergibt ein sogenanntes CTF-1 (siehe Abb. 6),^[12] das eine hexagonale Schichtstruktur aufweist, welche vergleichbar mit der von COF-1 ist. Die beiden Materialien sind isoelektronisch und zeigen ähnliche Röntgendiffraktogramme. Eine Stickstoffsorptionsmessung des CTF-1 ergab eine Oberfläche von $791 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Durch Verwendung größerer Mengen an ZnCl_2 entstehen Netzwerke die zwar immer noch Porosität aufweisen, jedoch keine Kristallinität.^[44,12] Das Material zeigt eine vergrößerte Oberfläche von $1123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Wird anstelle eines 1,4-Dicyanobenzols, ein 4,4'-Dicyanobiphenylen benutzt, kann bei Verwendung eines höheren Anteils des ZnCl_2 ein Polymernetzwerk gebildet werden, welches eine Oberfläche von $2475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Mikroporen wie auch Mesoporen besitzt.^[12]

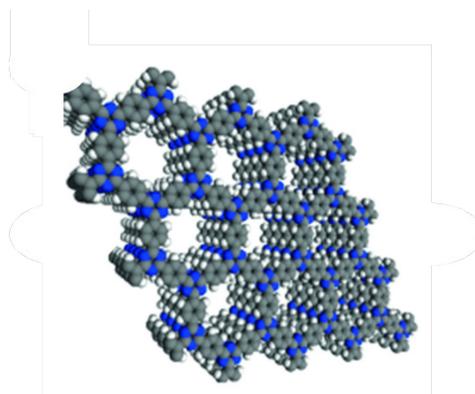


Abb. 6: Systematische Struktur des CTF-1.^[12]

Durch Temperaturerhöhung während der Polymerisation konnte der Anteil an Mesoporen erhöht und die spezifische Oberfläche bis zu einem Wert von $3270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vergrößert werden.^[45] Das Material zeigte einen amorphen Charakter. Unter der Verwendung eines tetraedratischen Tektons, nämlich des Tetrakis(4-cyanophenyl)methans, anstelle eines zweidimensionalen Monomers, wie z.B. 1,4-Dicyanobenzol oder 4,4'-Dicyanobiphenylen, konnte in einer ZnCl_2 -Schmelze unter Trimerisierung ein dreidimensionales poröses Polymernetzwerk gebildet werden, welches dann aus Tetraphenylmethan-Einheiten und Triazinringen besteht. Hierbei spricht man von porösen aromatischen Netzwerken (PAF, engl.: *porous aromatic framework*).^[46]

Unter dieser Bezeichnung wurden mehrere Polymernetzwerke veröffentlicht, die ebenfalls tetraedrische Struktur motive besitzen und sich teilweise durch außerordentlich hohe spezifische Oberflächen von $5640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (PAF-1) auszeichnen. Zhu *et al.* und Qui *et al.* verwendeten Tetrakis(4-bromophenyl)methan als tetraedrisches Tecton.^[26]

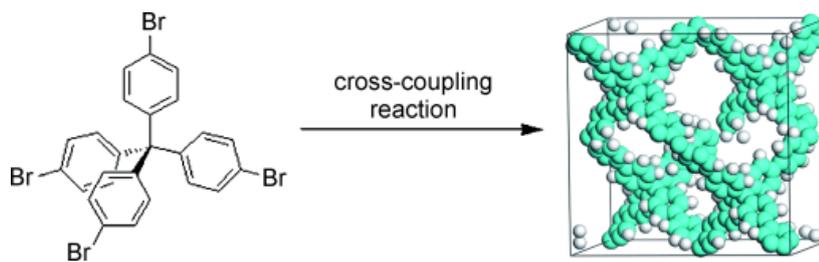


Abb. 7: Synthese des PAF-1.^[26]

Durch eine Yamamoto-Ullmann-Kreuzkupplung^[47,48] dieses bromierten Tetraphenylmethans resultiert ein Netzwerk, das als PAF-1 bezeichnet wird (siehe Abb. 7).^[26] Abgesehen von der hohen spezifischen Oberfläche besitzt dieses Material eine hohe Speicherkapazität für Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Ähnliche Polymernetzwerke wurden synthetisiert, wobei ebenfalls ein bromiertes Tetraphenylmethan als strukturgebende Einheit benutzt wurde, jedoch wurde die verwendete Yamamoto-Ullmann-Kreuzkupplung modifiziert.^[25] Das zum PAF-1 strukturell identische Polymernetzwerk wurde PPN-6 (PPN, engl.: *porous polymer network*) genannt und besitzt mit $4023 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine etwas kleinere Oberfläche als PAF-1.

Cooper *et al.* verwendeten als erste in einer Yamamoto-Ullmann-Kupplung ein Tetrakis(4-bromophenyl)silan als Tecton anstelle von Tetrakis(4-bromophenyl)methan.^[13] Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen durch Zhou *et al.* konnte ein Netzwerk synthetisiert werden, welche die bisher höchste gemessene spezifische Oberfläche mit

6461 m² g⁻¹ aufweist.^[2] Dieses poröse Polymernetzwerk PPN-4 besitzt zudem eine hohe Wasserstoff- und CO₂-Aufnahmefähigkeit. Aber auch andere tetraedrische Monomere finden in der Synthese von PPN-Materialien Verwendung, wie z. B. Tetrakis(bromophenyl)adamantan. In einer Yamamoto-Ullmann-Kupplung polymerisiert dieses Monomer zum Netzwerk PPN-3 mit einer Oberfläche von 3180 m² g⁻¹.^[49]

Aus den bisherigen beschriebenen Forschungsergebnissen können mehrere Erkenntnisse gewonnen werden. Durch die Verwendung dreidimensionaler Monomere mit hauptsächlich tetraedrischem Strukturmotiv kann im Vergleich zu den zweidimensionalen Analoga eine Erhöhung der Oberfläche im resultierenden Material erzielt werden. Es entstehen meistens Materialien von ausgeprägter chemischer und physikalischer Stabilität. Die Polymernetzwerke PAF-1 und PPN-6 oder aber EOF-2 und PPN-4 besitzen starke Ähnlichkeiten im Hinblick auf ihren Aufbau bzw. ihre Struktur, da sie dieselben Wiederholungseinheiten besitzen, sie unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Synthese. Die Polymernetzwerke mit den höchsten Oberflächen können vielfach mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplungen synthetisiert werden. Aus diesem Grund stellt die Yamamoto-Ullmann-Kupplung eine wirkungsvolle Methode auf dem Gebiet der Synthese poröser Polymernetzwerke dar. Des Weiteren zeigt sich, dass hohe Oberflächen nicht unbedingt im Zusammenhang mit einem kristallinen Aufbau des Netzwerkes stehen. Ein amorpher struktureller Aufbau des Polymernetzwerkes, welcher bei z. B. bei PAF-1 zu finden ist, kann ebenfalls zu Netzwerken mit hoher Oberfläche führen.

Abgesehen von der Yamamoto-Ullmann-Kupplung stellen die Sonogashira-Hagihara-Kupplung,^[50] wie auch die Suzuki-Kupplung^[51] ebenfalls eine effektive Polymerisationsmethode zur Synthese kovalent gebundener poröser Netzwerke dar.^[52] 2007 wurden erstmals konjugierte mikroporöse Polymere (CMPs, engl.: *conjugated microporous polymers*) vorgestellt.^[53] Halogenbenzole werden mit der Sonogashira-Hagihara-Methode mit aromatischen Alkinen zu einem porösen Polymernetzwerk verbunden. Mittlerweile wurden verschiedene CMPs publiziert, die ausgehend von CMP-0 bis hin zu CMP-5 wachsende Alkinbrückenlängen aufweisen.^[54] CMP-0 mit der kleinsten Brückenlänge besitzt eine intrinsische Oberfläche von 1018 m² g⁻¹. Cooper *et al.* verwendete 2009 erneuter ein tetraedrischen Strukturmotivs als Tekton, das Tetrakis(4-iodophenyl)methan und das Tetrakis(4-bromophenyl)silan, in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung.^[13] In der Reaktion finden 1,4-Diethinylbenzol sowie ein 1,3,5-Triethinylbenzol als Linker Verwendung. Das aus der Reaktion von Tetrakis(4-iodophenyl)methan und dem 1,4-Diethinylbenzol resultierende Polymernetzwerk weist eine spezifische Oberfläche von 1213 m² g⁻¹ auf.

2.1.2 Zeolithe

Zeolithe sind natürlich vorkommende Mineralien, die erstmals 1756 von dem schwedischen Mineraloge Baron Axel F. Cronstedt entdeckt und benannt wurden.^[55] Durch schnelle Abkühlung von Lava durch Wasser, Eis oder große Temperaturunterschiede bildet sich ein Gefüge von Gesteinen, welches durch die schnelle Abkühlung keine Zeit hat kristalline Strukturen aufzubauen und aufgrund dessen eine amorphe Struktur aufweist. Dieses amorphe Gefüge von Gesteinen nennt man vulkanisches Glas.^[56,57] Durch eingeschlossenes alkalisches, salzhaltiges Wasser in Hohlräumen des Gesteins kann es zu einer Umkristallisation von vulkanischen Gläsern kommen.^[58] Abhängig von der Zusammensetzung des Gesteins, der wässrigen Lösung und der Temperatur entstehen verschiedene Mineralien, welche zu der Familie der Zeolithe gezählt werden. Anhand der Abbildung 8 kann man erkennen, dass das Mineral Stilbit in einem Hohlraum eines Gesteins durch Rekrystallisation entstanden sein muss.



Abb. 8: Mineral bzw. Zeolith Stilbit gefunden in einem Hohlraum eines Gesteins bei Quartzville in Oregon, USA.^[59]

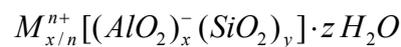
Ab dem Zeitpunkt der Entdeckung bis Mitte des 19. Jahrhunderts waren die Vorkommen von Zeolithen in Lavaströme zu gering und zu schwer zugänglich, so dass es kein großes wirtschaftliches Interesse gab diese abzubauen. Aus diesem Grund wurde von R. W. Barrer 1948 der Versuch unternommen Zeolithe, wie Mordenit und Chabazit künstlich im Labor herzustellen.^[60] Zwischen 1949 und 1953 wurde dann unter D. W. Breck im „Research Laboratory of Linde Air Products Company“ ebenfalls Zeolithe künstlich hergestellt und es konnten erfolgreich zwanzig verschiedene Zeolithe synthetisiert und publiziert werden.^[61,62]

Es wurden zwar auch Zeolithe, welche bereits in der Natur entdeckt wurden, künstlich hergestellt, wie z. B. Gmelinit, Erionit sowie Chabazit und Mordenit. Jedoch wurden hauptsächlich Zeolithe produziert, welche keine natürlichen Gegenstücke besaßen. Die ersten und immer noch wichtigsten künstlich hergestellten Zeolithe waren Zeolith Linde A sowie X und später Zeolith Y.^[63] In diesen Jahren wurde an weiteren Reproduktionen von natürlichen Zeolithen und deren Eigenschaften von R. W. Barrer geforscht.^[64] Zufälligerweise wurde zeitgleich große Lagerstätten an Zeolithen in vulkanischen Gesteinen im Meer bzw. in Seen entdeckt. Nun konnte man Zeolithe auch kommerziell abbauen. Zusammen mit der Möglichkeit, Zeolithe künstlich im Labor zu synthetisieren, kam es Mitte der 1950er Jahre zum endgültigen Durchbruch der Zeolithe. Der Vorteil der natürlichen vorkommenden Zeolithe ist der geringe Preis, jedoch sind sie für industrielle Anwendung oftmals nicht ausreichend phasenrein oder anders verunreinigt. Synthetisch hergestellte Zeolithe dagegen sind phasenrein und die Zusammensetzung, sowie die Gegenionen, können variiert werden. Mittlerweile sind über 150 natürliche sowie künstlich hergestellte Zeolithe bekannt.^[65]

Zeolithe sind mittlerweile in unserem Alltag kaum wegzudenken, dank ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten. Nicht nur als Trocknungsmittel finden sie Verwendung,^[15] sie sind aufgrund ihrer Fähigkeit, Ionen in Lösungen auszutauschen, aus unterschiedlichen Zwecken interessant.^[18] Zeolithe wurden z. B. schon früh zur Wasserenthärtung eingesetzt,^[66] später wurden sie standardmäßig von der Firma Henkel als Waschmittelzusatz verwendet.^[19] Auch bei der Entfernung von Schwermetallionen und anderen Kationen in Abwassern können Zeolithe zur Abwasserreinigung genutzt werden.^[20] Ein Zeolith wird auch als Molekularsieb bezeichnet, da er in der Lage ist, dank seines hohen Absorptionsvermögens Moleküle aus Gasen oder Lösungen mit passender Molekülgröße zu adsorbieren und so abzutrennen.^[67] Zeolithe, wie Zeolith LiX, besitzen die Fähigkeit Stickstoff stärker zu adsorbieren als Sauerstoff, so konnten diese Zeolithe auch in der Luftseparation kommerzielle Verwendung finden.^[68,69] In den sechziger Jahren verwendete die Firma Mobil Oil Zeolithe als Katalysatoren zum Cracken von Roherdöl, auch FCC „*Fluid Catalytic Cracking*“ genannt.^[16] Weiterhin gelang es in den siebziger Jahren der Firma Mobil Oil, mit dem Katalysator Zeolith ZSM-5 mittels dem MTG-Prozeß (*MTG = Methanol to Gasoline*) Methanol in Benzin umzuwandeln.^[17] Die Bandbreite der Einsatzfähigkeit von Zeolithe auf wirtschaftlicher Basis ist groß und es gibt weitere Einsatzfelder z. B. in der Wärmespeicherung, als Isoliermaterial usw.^[15]

1974 definierte D.W. Breck Zeolithe wie folgt: „Zeolithe sind kristalline hydratisierte Alumosilikate mit Elementen der I. und II. Gruppe, vor allem Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, die in der Natur vorkommen oder synthetisch hergestellt werden. Zeolith besteht aus einem Alumosilikatgerüst, das aus einer dreidimensionalen Folge von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern besteht, die durch ihre Sauerstoffatome miteinander verbunden sind.“^[70] 1997 wurde von einem Komitee diese Definition weg von der strengen Einschränkung auf Silikate als Gerüstbildner der Zeolithen erweitert:^[14] „Alle kristallinen Materialien, deren anorganische Gerüste aus verknüpften Tetraedern aus Sauerstoffatomen, welche sich um ein beliebiges Zentralatom konfigurieren, bestehen, und einen Porendurchmesser zwischen 0,3 und 2 nm aufweisen, zählen nun zur Familie der Zeolithe.“

Im Allgemeinen besteht ein Zeolith aus Kationen und Anionen. Das Grundgerüst kann auch als dreidimensional ausgedehntes Anion angesehen werden, welches aus verknüpften Siliziumoxidentetraedern sowie Aluminiumoxidentetraedern aufgebaut ist und in dessen Hohlräumen sich zum Ladungsausgleich positiv geladene Gegenionen, oft Alkali- und Erdalkalitionen, befinden. Die allgemeine Summenformel ist wie folgt:



Die Grundbausteine, die SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder, können durch verschiedene Kombinationen zu 18 Sekundärbausteinen verbunden werden. Verknüpft man nun diese Sekundärbausteine können dreidimensionale Gerüste aufgebaut werden, die Käfige oder Poren genannt werden. Spezielle Poren, aus denen die meisten Zeolithe aufgebaut sind, werden gesondert unterschieden und als tertiären Baueinheiten bezeichnet. Dazu zählt beispielsweise der β -Käfig (Sodalith-Käfig). Die Struktur des Zeolithen A besteht aus miteinander verbundenen Sodalith-Käfigen (siehe Abb. 9). Je ein Sauerstoffatom befindet sich auf der roten Linie zwischen den Atomen Silizium und Aluminium. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden sie in der Abbildung 9 nicht gezeigt. Die Summenformel des Zeolith A ist $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$. Die Sodalitheinheiten sind über 4-Ring-Fenster miteinander verknüpft und zwischen jeweils acht Einheiten entsteht ein sog. α -Käfig, der über 8-Ring-Fenster zugänglich ist. Der Durchmesser dieses „Fensters“ bzw. der Pore beträgt 0,4 nm und somit gehört der Zeolith A nach IUPAC zu den mikroporösen Materialien.^[62, 61]

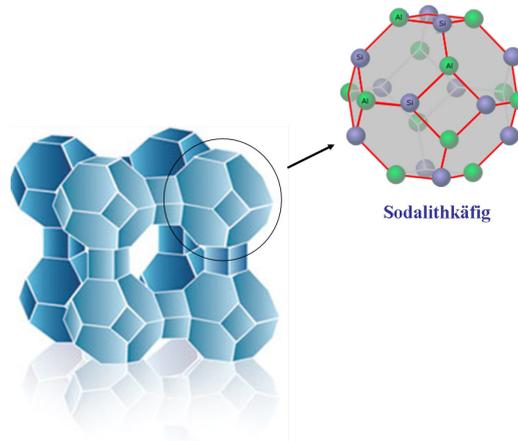


Abb. 9: Struktur des Zeolithen A und dessen Sodalithkäfig.

Die sekundären wie auch tertiären Strukturen folgen der Löwenstein-Regel, die besagt, dass bei der Bildung dieser Strukturen sich nie zwei Tetraederbausteine, welche Aluminiumatome als Zentralatome besitzen, miteinander verknüpfen können.^[71]

Mit dem Ziel synthetisch Alumosilikate, welche unter der Sammelbezeichnung Faujasit laufen, im Labor zu generieren wurden Materialien synthetisiert, welche fortan unter dem Begriff Zeolith X und Y bekannt wurden (siehe Abb. 10).^[72] Der Zeolith X besitzt die Summenformel $\text{Na}_{43}[(\text{AlO}_2)_{43}(\text{SiO}_2)_{53}] \cdot 132\text{H}_2\text{O}$, während Zeolith Y eine Summenformel von $\text{Na}_{28}[(\text{AlO}_2)_{28}(\text{SiO}_2)_{68}] \cdot 125\text{H}_2\text{O}$ aufweist. Die Struktur besteht aus einer komplexen Anordnung von 192 Tetraedern in einer kubischen Einheitszelle von 25 Å Kantenlänge.^[61,73]

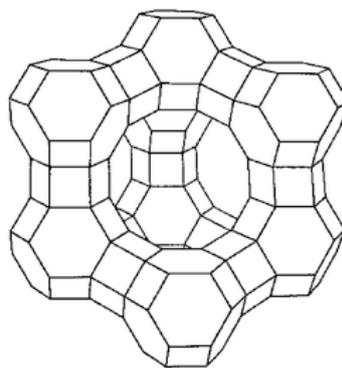


Abb. 10: Struktureller Aufbau eines Faujasits und somit auch Zeolith X und Y.^[73]

Faujasit, wie auch der künstliche Zeolith X und Zeolith Y besteht aus neun Sodalitheinheiten, welche über 6-Ring-Fenster miteinander verknüpft sind. Es entsteht in der Mitte dieser Struktur eine Pore, welche „Superkäfig“ genannt wird und über 12-Ring-Fenster zugänglich ist. Der Durchmesser dieses Fensters beträgt 1,2 nm.^[61]

Der Unterschied von Zeolith X und Zeolith Y liegt in dem Verhältnis der Siliziumatome zu den Aluminiumatomen. Das Verhältnis der Si/Al liegt bei Zeolith X zwischen 1,1 und 1,5, während es bei Zeolith Y größer als 1,5 ist.^[63]

Viele künstliche Zeolithe können durch geeignete Synthesen einen höheren oder niedrigeren SiO₂-Gehalt als ihre natürlich vorkommenden Verwandten aufweisen. Allgemein führt der höhere SiO₂-Gehalt zu einer erhöhten hydrothermischen Stabilität, sowie zu einer stärkeren säurekatalytischen Aktivität und Hydrophobizität. Im Gegensatz dazu hat ein Zeolith mit niedrigem SiO₂-Gehalt eine bessere Kationenaustauschkapazität und eine bessere Adsorptionfähigkeit für polare Moleküle.^[15]

Die Synthese von Zeolithen erfolgt meist unter hydrothermalen Bedingungen, durch Rekristallisation von natürlichem Material in konzentrierter Salzlösung oder durch direkte Synthese aus Alkalialuminat, Alkalisilikat und amorphem SiO₂.^[74]

2.1.3 Geladene Polymernetzwerke

Die Anzahl der geladenen Polymernetzwerke ist begrenzt, insbesondere solche, die zusätzlich Porosität aufweisen. 2009 wurde von Bhaumik ein Material eingeführt, welches aus geladenen Einheiten aufgebaut und darüber hinaus porös war.^[75] Es handelte sich um ein mesoporöses Poly-Triallylamin (MPTA-1), welches durch eine radikalische Polymerisation von Triallylamin synthetisiert wurde. Dieses Material zeigte eine Oberfläche von $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Eine größere Bandbreite an Beispielen für geladene organische Netzwerke findet man jedoch im Bereich der MOFs. Bei der Synthese spezieller MOFs kann es passieren, dass das ursprüngliche Netzwerk durchdrungen wird vom einen nachfolgenden, neu gebildeten Netzwerk, welches die Hohlräume des Ersten füllt. Um diese problematische Interpenetration zu umgehen, entwickelten Robson *et al.* 1990 das erste kationische geladene metallorganische Netzwerk, ein $\text{Cu}^{\text{I}}[4,4''4''',4''''\text{-Tetracyanotetraphenylmethan}]\text{-BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.^[76] Dabei sind die Cu(I)-Zentren ungesättigt und bilden so ein kationisches Netzwerk mit Nitrobenzolmolekülen und BF_4^- -Ionen in den Hohlräumen.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese geladener MOFs wurde von Hupp *et al.* 2007 publiziert.^[77] Durch chemische Reduktion eines interpenetrierenden neutralen MOFs mit Li^0 entsteht ein anionisches Netzwerk, in dessen Hohlräumen Lithiumkationen vorliegen. Es konnte eine erhöhte H_2 -Sättigung am geladenen Netzwerk im Vergleich zum neutralen Netzwerk festgestellt werden. Man spricht in diesem Fall von einem Lithium-dotierten MOF (siehe Abb.11).

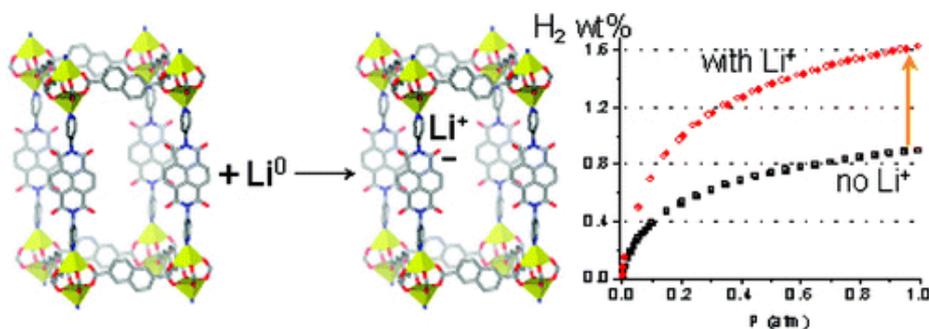


Abb. 11: Lithium-„doped“-MOF mit der entsprechenden H_2 -Sorptionisotherme mit und ohne Lithium.^[77]

Dincă und Long *et al.* entschieden sich für die erste Strategie und veröffentlichten im Jahr 2007 ein Tetrazolat-basiertes MOF mit der Summenformel $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$, welches koordinativ ungesättigte Mn^{2+} -SBUs, wie auch

nicht im Gerüst sitzende Mn^{2+} -Ionen, besitzt.^[78] Das Material zeigt eine maximale Adsorptionenthalpie von $10,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und somit den höchsten Wert, welcher je an einem MOF gemessen wurde. Ionenaustauschexperimente an diesem MOF mit Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ oder Cu^+ deuten auf eine Korrelation zwischen der Wasserstoff-Adsorptionenthalpie und dem im MOF vorkommenden freien Kation hin (siehe Abb. 12).^[78]

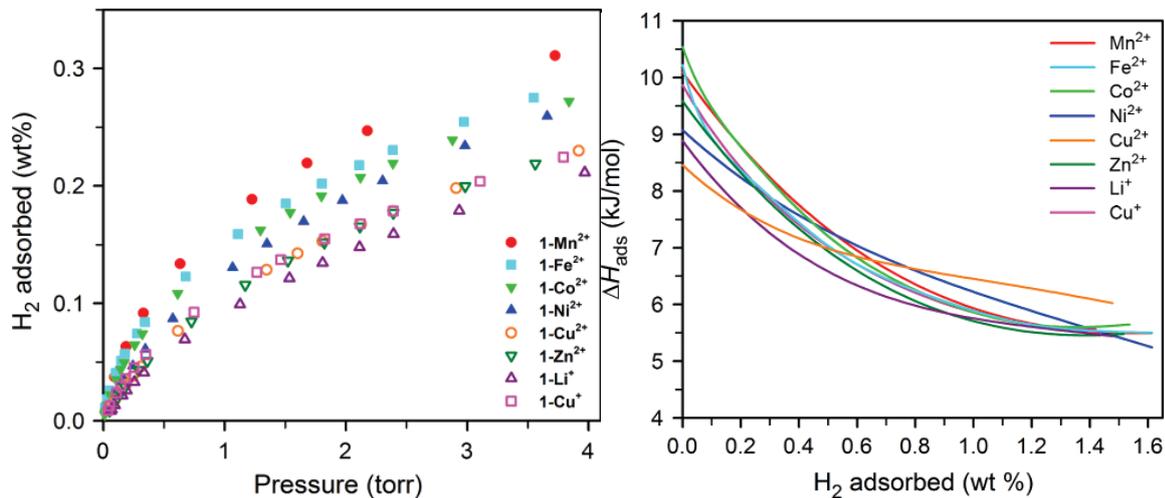


Abb. 12: H_2 -Sorptionsmessungen der einzelnen ausgetauschten MOFs, sowie ihre Adsorptionenthalpie.^[78]

Später wurden auch andere geladene MOFs synthetisiert, welche Kationen oder auch Anionen in den Kanäle tragen.^[79,80] Aber auch andere Eigenschaften lassen sich durch den Kationenaustausch in negativ geladenen MOFs gezielt beeinflussen, ein Beispiel ist die Lumineszenz an anionischen MOFs mit Lanthanoid-Gegenionen.^[81] Die vielseitigen Möglichkeiten des Ionenaustauschs führen zu einer großen Bandbreiter interessanter Materialien mit einem hohen Anwendungspotential, z. B. in der Katalyse^[82] oder der Gastrennung.^[83]

Die Beispiele an geladenen Materialien im Bereich der kovalent gebundenen organischen Polymernetzwerke sind bisher relativ begrenzt. Es gibt nur zwei geladene poröse organische Polymernetzwerke, die jedoch bei ihren Anwendungsbeispielen nicht die Vorteile eines geladenen Netzwerkes oder ihrer inkorporierten Ionen ausnutzen.

Im Jahre 2013 wurde ein pyridinumhaltiges Netzwerk entwickelt (PAF-50), welches durch eine Kondensation von 4-Pyridinylboronsäure und Cyanurchlorid bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ synthetisch zugänglich ist.^[84] Durch die Polymerisation entstehen positiv geladene Pyridinium-Einheiten, die über Triazin- und Boroxinringen verbrückt sind. Dieses kationische, poröse Netzwerk trägt negativ geladene Chloridionen in den Kanälen. Durch Zugabe von Silbernitrat entsteht

AgCl in den Poren. Was jedoch unerwähnt bleibt, ist, dass sich hinsichtlich des Ladungsausgleichs auch Nitrationen in den Poren befinden müssten. Das AgCl verbleibt als Salz in den Poren, da es sich nicht durch das Waschen in Methanol herauslösen kann. Dieses Material (AgCl-PAF-50) weist eine sehr gute antibakterielle Wirkung aufgrund des inkorporierten AgCl auf. Jedoch beruht diese Anwendung nicht auf den Vorteilen der Ladung des Netzwerkes oder der inkorporierten Ionen.

Während der Experimentalphase der vorliegenden Arbeit beschäftigten sich auch andere Gruppen mit der Entwicklung geladener organischer Polymernetzwerke.^[85] 2012 stellten Zhang *et al.* ein mikroporöses Polymernetzwerk vor, dessen Struktur Ähnlichkeiten mit PAF-1 oder PPN-6 aufweist. Jedoch wurde das zentrale, quartäre Kohlestoffatom durch ein positiv geladenes Phosphoratom ausgetauscht. Ein chloriertes Tetraphenylphosphonium wird als Monomer verwendet, das synthesebedingt ein Bromidanion als Gegenion aufweist. Die Polymerisation dieses Materials erfolgt über eine Yamamoto-Ullmann-Kreuzkupplung. Das entsprechende ³¹P-ssNMR-Spektrum weist jedoch zwei Signale auf, d. h. es ist davon auszugehen, dass es während der Polymerisationsreaktion zu Brüchen zwischen den Phenylgruppen und dem Phosphoratom kommt und das Material somit aus verbrückten Triphenylphosphan- und Tetraphenylphosphonium-Einheiten besteht. Die Bromidionen in den Kanälen können durch Tetrachloropalladat-Anionen ausgetauscht und diese wiederum durch NaBH₄ zu elementarem Palladium in Form von Nanopartikeln reduziert werden. Das Material besitzt demnach das Potential für einen vielseitigen Ionenaustausch. Das Pd(0)-Nanopartikel enthaltende Netzwerk erweist sich zudem als aktiv in der Katalyse einer Kreuzkupplungsreaktion. Für diese katalytische Aktivität sind jedoch die Pd(0)-Nanopartikel verantwortlich, nicht aber das geladene organische Netzwerk oder seine Gegenionen selbst.

Aus den Ergebnissen der Forschung an kovalent organischen Netzwerken ist zu sehen, dass tetraedrische Monomere hervorragende Struktur motive für den Aufbau organischer Netzwerke darstellen. Das funktionalisierte Tetraphenylphosphonium-Kation gehört dabei zu den sogenannten „schwach koordinierenden Kationen“ (WCC, engl.: *weakly coordinating cation*). In Anbetracht dieser Tatsachen ist es ebenso denkbar, dass auch ein funktionalisiertes Tetrakis(pentafluorophenyl)borat ein passendes Tekton zu Bildung eines geladenen Polymernetzwerks sein könnte. Das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat ist ein negativ geladenes Molekül, bei dem die Ladung sterisch gut abgeschirmt bzw. delokalisiert ist und somit ist sich das Gegenion, ein Kation, fast vollkommen unkoordiniert. Das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat gehört aus diesem Grund zu den „schwach koordinierenden

Anionen“ (WCA, engl.: *weakly coordinating anion*). Mit einer erfolgreichen Synthese von Netzwerken aus funktionalisierten Tetrakis(pentafluorophenyl)boraten oder auch Tetraphenylphosphonium-Einheiten könnte man das Feld der WCAs bzw. WCCs mit dem Feld der mikroporösen Polymernetzwerke verbinden. Man kann annehmen, dass in solchen Materialien die Gegenionen, aus Gründen der mikroporösen Architektur, völlig beweglich und sogar im festen Zustand zugänglich sind, vergleichbar mit den Kationen in anorganischen Zeolithen. In dem vorhergegangen zwei Beispielen für geladene poröse Polymernetzwerke wurden jedoch die mit sich bringenden Vorteile eines geladenen Netzwerkes mit den entsprechenden Gegenionen nicht erkannt und genutzt, wenn man sich nur die Anwendungsvielfalt der Zeolithe anschaut.

2.2 Schwach koordinierende Ionen

2.2.1 Schwach koordinierende Anionen (WCA)

Wie der Name schon sagt, handelt es sich bei einem „nicht koordinierenden Anionen“ um ein Anion, dessen Kation sich nicht an das Anion koordinieren kann. Synthetisch ist dies möglich, indem die negative Ladung des gewählten Anions über einen relativ großen Bereich nicht nukleophiler Gruppen von hoher chemischer Stabilität delokalisiert wird. Jedoch ist die Koordinationskraft eines Anions immer abhängig von seiner Lewis-basischsten bzw. Lewis-nukleophilsten Gruppe oder der sterisch zugänglichsten Stelle. Eine vollständige Vermeidung von Koordination war bisher nicht möglich, so dass man von dem Term „nicht koordinierende Anionen“ zu dem Begriff „schwach koordinierende Anionen“ (WCA, engl.: *weakly coordinating anion*) überging.^[86] Faktisch ist eine Nicht-Koordination unmöglich, jedoch versucht man dem Ideal durch Synthese verschiedener WCAs so gut wie möglich nahe zu kommen. Anfänglich wurden Anionen wie $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{AlX}_4]^-$ ($\text{X}=\text{Cl}-\text{I}$) oder $[\text{MF}_6]^-$; ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ etc.) als nicht koordinierend postuliert,^[87] was jedoch nach Bestimmung der Kristallstrukturen und anderen publizierten Arbeiten widerlegt wurde.^[88] Mittlerweile wurden andere vielversprechende Anionen beschrieben und publiziert, welche dem Ideal eines nichtkoordinierenden Anions schon näher kommen.^[89] Unter anderem handelt es sich bei den neu entwickelten WCAs um Borate, Carborate, Alkoxy- bzw. Aryloxymetallate und Teflate.

Das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat zählt zu eben dieser Gruppe der WCAs, da sich die Ladung des Bors über einen großen Bereich nicht oder nur wenig nukleophiler chemisch robuster Einheiten delokalisieren kann.^[90] Das erste Borat, welches als ein WCA verwendet wurde, war das BF_4^- . Zur Weiterentwicklung und Verringerung der Koordinationskraft diese Verbindung wurden die Fluoratome durch Phenylgruppen ersetzt.^[91] Somit konnte die negative Ladung über einen noch weiteren Bereich delokalisiert werden. Die Hydrolyseempfindlichkeit des $[\text{BPh}_4]^-$, aber auch die Eigenschaft als π -Ligand an Metallzentren zu koordinieren, schränkte die Einsatzfähigkeit dieses Anions ein.^[92] Des Weiteren zersetzt sich $[\text{BPh}_4]^-$ photochemisch in wässrigen Lösungen,^[93] durch den teilweise Ersatz der Phenylgruppen durch Mesitylengruppen konnte die photochemische Stabilität nicht verbessert werden.^[94] Erst durch eine Fluorierung der Phenylgruppen oder die Einführung von anderen fluorhaltigen Gruppen an das Borzentrum bzw. an die Phenylgruppen konnte eine Verbesserung der chemischen Stabilität und eine Verringerung des Koordinationsvermögens

erreicht werden.^[91,86,95] Beispiele für diese Ionen sind u.a. das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{-[90]}$ oder $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^{-[95,96]}$ (siehe Abb. 13). Im Vergleich zu $[\text{BPh}_4]^-$ sind diese WCAs weniger hydrophil^[96] und ihrer Stabilität gegenüber protischen Säuren und Oxidationsmitteln konnte verbessert werden.^[97]

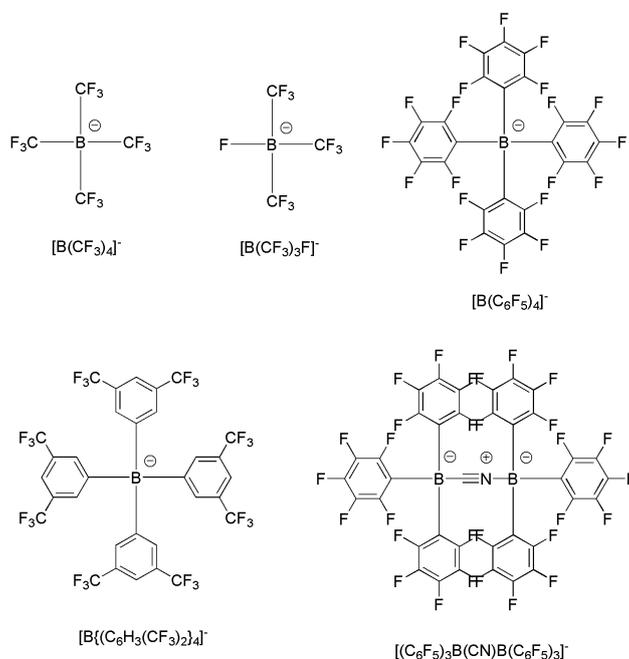


Abb. 13: Strukturen von Borat-WCAs.

Diese fluorierten Tetraarylborate sind dank ihrer Ladung und durch die Tatsache, dass sie nur schlecht oder überhaupt nicht koordinieren, in der Lage, aktive organometallische kationische Komplexe zu stabilisieren. Diese stabilisierten kationische Komplexe oder auch Kationen wie Lithiumionen können auf diesem Weg für verschiedene Polymerisationen als Katalysator eingesetzt werden,^[98,99,100] an der CH-Bindungsaktivierung mitwirken^[101,102,103] oder aber als Lewis-Säure-Katalysator fungieren.^[104,105] Des Weiteren besitzen Protonen in WCAs als Gegenionen eine sehr hohe Säurestärke, so dass diese Art von Verbindungen Supersäuren genannt werden.^[106]

Oft werden diese Borate hergestellt, indem ein Arylhalogenid in einer Grignardreaktion in ein Arylmagnesiumhalogenid oder durch eine Lithiierung in ein Lithiumaryl umgesetzt wird. Die *in situ* gebildete Verbindung reagiert durch Zugabe von NaBF_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ oder $\text{BCl}_3 \cdot \text{EtO}_2$ in das gewünschte WCA (siehe $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ oder $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$).

Eine Möglichkeit das Koordinationsvermögen des Anions weiter herabzusetzen ist, dass Borat-Zentrum sterisch effizienter zu schützen, beispielsweise durch Einführung größerer und weniger nukleophiler Gruppen. Müllen *et al.* synthetisierte 2011 neue Borat-haltige WCAs in

Nanometergröße.^[107] Zur Synthese wird von einem Ethynyl-funktionalisierten Tetraphenylborat ausgegangen. Mittels Diels-Alder-Cycloaddition entsteht durch dextrimerisches Wachstum Polyphenylene-Gruppen. Das Anion ist dank dieser Polyphenylene-Gruppen stark hydrophob und die Distanz des Gegenions zum Borat-Zentrum ist im Vergleich zu einem Tetraphenylborat auf mehr als das Sechsfache angestiegen (siehe Abb. 14).

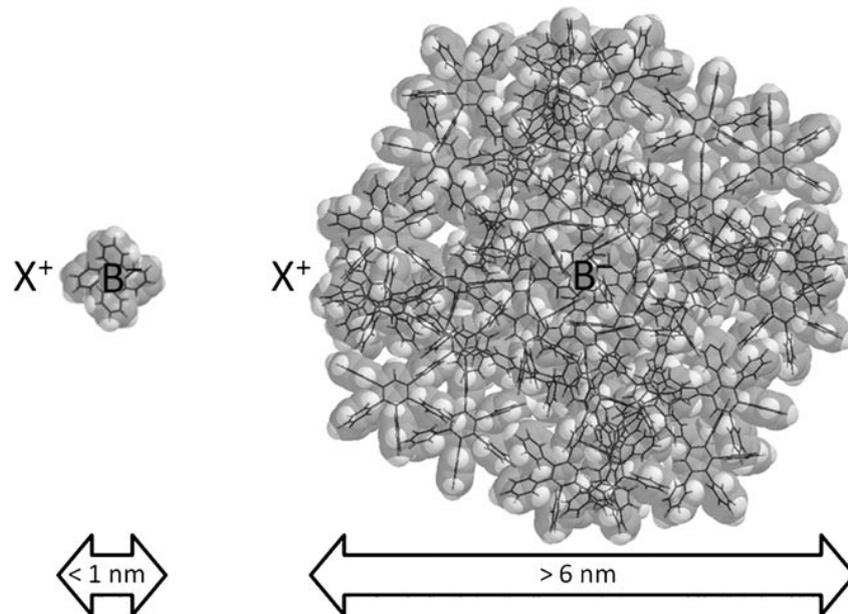


Abb. 14: Größenvergleich der modellierten Strukturen eines Tetraphenylborates mit dem eines Borates, das Polyphenylene-Gruppen besitzt.^[107]

2.2.2 Schwach koordinierende Kationen (WCC)

„Schwach koordinierende Kationen“ (WCC, engl.: *weakly coordinating cation*) findet man in Publikationen oder anderen wissenschaftlichen Arbeiten eher selten. Erstmals wurde dieser Begriff im Jahr 1997 durch Schrobilgen eingeführt^[108] und 2006 von Krossing und Reisinger weiter verwendet.^[109] Die WCCs stellen das kationische Pendant zu den WCAs dar. Wie auch bei den WCAs wird auch bei den WCCs darauf geachtet, dass die – in diesem Fall positive – Ladung des Zentralatoms über einen großen Bereich nicht oder nur wenig elektrophiler, chemisch robuster Einheiten delokalisiert wird. Das negative Gegenion ist somit weitestgehend unkoordiniert. Diese Voraussetzung erfüllen Kationen wie NMe_4^+ , $\text{S}(\text{NMe}_2)_3^+$, und PR_4^+ mit einer Methyl- (Me), Ethyl- (Et), iso-Propyl- (i-Pr), n-Butyl- (n-Bu), Phenyl- (Ph) oder einer $(\text{NMe}_2)_4$ -Gruppe als Rest (R) (siehe Abb. 15). Aber auch Kationen wie das $\text{C}_5\text{H}_6\text{NMe}_6^+$ (1,1',3,3',5,5'-hexamethylpiperidinium) oder $\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3^+$ sind WCCs. Sie werden hauptsächlich verwendet, um hochreaktive Anionen zu stabilisieren.^[110]

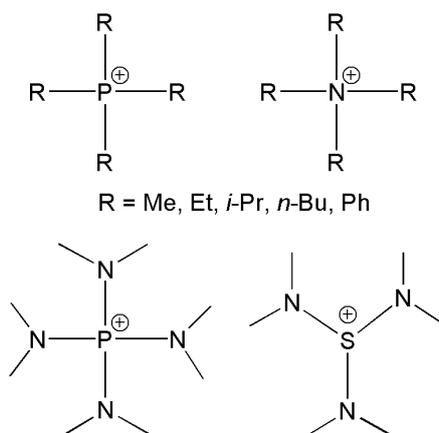


Abb. 15: Schematische Darstellung von Tetraalkylphosphonium-, Tetraalkylammonium-, Tetraaminophosphonium- und Triaminosulfonium-Ionen.

3. Polymerisation durch Kreuzkupplungsreaktionen

Der erste Schritt zur Synthese jeglichen organischen Polymernetzwerkes ist die Wahl des geeigneten Monomers sowie die C-C-Kreuzkupplungsreaktion mit der das Monomer polymerisiert werden soll. Die gewählte C-C-Kreuzkupplungsreaktion sollte in der Lage sein, das einzelne Monomer mit weiteren Monomeren zu einem dreidimensionalen Netzwerk zu verknüpfen ohne das Monomer in seiner molekularen Struktur zu beschädigen.

Es gibt eine begrenzte Anzahl von Reaktionen, die fähig sind, eine direkte C-C-Bindungsknüpfung von Aromaten zu erreichen. Um Aromaten direkt miteinander zu koppeln werden Reaktionen wie die Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura,^[51] Hiyama-Denmark,^[111] Negishi,^[112] oder eine modifizierte Stille-Kreuzkupplungsreaktion^[113] sowie die Kupfer-katalysierte Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktion^[47,48] verwendet. Unter Zuhilfenahme von Methoden wie Kumada-^[114] Heck-^[115] oder Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung^[50] können Aromaten durch eine vermittelnde Alkenylgruppe oder Alkynylgruppe miteinander verbunden werden.

Abgesehen von der Yamamoto-Ullmann-Kupplung wird üblicherweise ein Metallkomplex als Katalysator verwendet, welcher ein d^{10} -Übergangsmetall wie Nickel oder Palladium besitzt. Bei einer quadratisch planaren Koordinationen, z. B. Bis(triphenylphosphan)palladium(II) dichlorid oder Palladium(II)acetat bevorzugt das Metall eine Oxidationsstufe von +II. Diese Katalysatoren werden als Präkatalysatoren bezeichnet. Die aktive Spezies des Komplexes besitzt die Oxidationsstufe 0 und wird *in situ* meist durch Ligandendissoziation gebildet. Aber es gibt auch Palladium(0)-Katalysatoren, welche käuflich zu erwerben sind, wie z. B. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) oder Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), jedoch bedürfen diese Verbindungen besonderer Handhabung, da sie extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Die Voraussetzung zur Anwendung der aufgeführten Kupplungsreaktionen ist, dass das Vorhandensein spezieller funktioneller Gruppen an den zu kuppelnden Aromaten. Einer der beiden Aromaten sollte eine elektrophile Gruppe tragen, wohingegen der andere Aromat eine nukleophile Gruppe aufweisen muss. Elektrophile Gruppen sind Halogenide, es werden aber auch Triflate oder Tosylate verwendet. Als Nukleophile kommen neben metallorganischen Reagenzien wie z. B. Bor-, Magnesium-, Zink-, Zinn-, und Siliziumverbindungen auch C-H-acide Derivate wie z. B. terminale Alkine zum Einsatz.

Die Reaktionen folgen alle dem gleichen Grundmechanismus. Beim ersten Schritt handelt es sich um eine oxidative Addition des verwendeten Elektrophils, welcher sich an den

3. Polymerisation durch Kreuzkupplungsreaktionen

elektronenreichen Pd(0)-Komplex addiert. Dabei erhöht sich die Oxidationszahl des Palladium um 2 sowie dessen Koordinationszahl. Die elektrophile Gruppe wird daraufhin unter Transmetallierung mit einer anderen Arylgruppe ausgetauscht. Aus dem Grund ist es erforderlich, dass die zweite Arylgruppe mit einem Metall, Halbmetall oder Übergangsmetall verbunden ist. Transmetallierungen finden in der Regel vom unedleren auf das edlere Metall statt. Nach einer reduktiven Eliminierung am Palladiumkomplex, durch die sich die Oxidationszahl und auch die Koordinationszahl am Palladium um 2 erniedrigt, wird je nach verwendetem Molekül ein Biphenylderivat erhalten und ein Pd(0)-Komplex steht erneut zur oxidativen Addition eines Elektrophils bereit.

Die Katalysatormetalle und verwendeten nukleophile Gruppen bzw. das Organometall ändern sich und somit auch die Namensreaktionen, aber das Prinzip bleibt immer dasselbe. Zum Vergleich der verschiedenen Kreuzkupplungsmethoden und der verwendeten Metalle werden diese in Tabelle 2 aufgeführt.

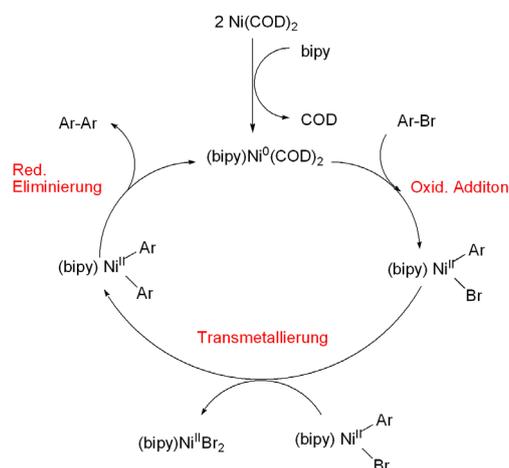
Namensreaktion	Katalysatormetall	Nukleophile Gruppe
Suzuki-Miyaura	Pd	R-BX ₂
Hiyama-Denmark	Pd	R-SiR ₃
Negishi	Pd/Ni	R-Al(<i>i</i> Bu) ₂ , R-ZrClCp ₂ , R-ZnX
Stille	Pd	R-SnR ₃
Kamada	Pd/Ni	R-MgX, Li-R
Sonogashira	Pd	R-Cu (in situ)

Tab. 2: Vergleich der verschiedenen Kreuzkupplungsmethoden.

Moleküle mit zwei funktionellen Gruppen können während einer Polymerisationsreaktion Ketten bilden, wenn diese Gruppen in der Lage sind durch gegebene Kreuzkupplungsmethoden die Moleküle miteinander zu verknüpfen. Bei mehr als zwei Verknüpfungspunkten kann es zur Bildung von dreidimensionalen Netzwerken kommen. Bei einer Polymerisationsreaktion kann es aus Gründen unterschiedlicher Reaktivitäten der einzelnen Monomere von Vorteil sein, nur ein Monomer zu verwenden, welches mit nur einer Art funktioneller Gruppe ausgestattet ist. Die Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktion ist im Gegensatz zu allen anderen genannten Kreuzkupplungen in der Lage direkt zwei Arylhalogenide miteinander zu koppeln. Der Unterschied ist, dass ein Nickelkomplex verwendet wird, der in der Lage ist mit sich selbst eine Transmetallierung einzugehen,

3. Polymerisation durch Kreuzkupplungsreaktionen

wodurch die Halogengruppe mit einer zweiten Arylgruppe ausgetauscht werden kann. Aus diesem Grund ist es keine Katalyse im üblichen Sinn, da sich der Katalysator nicht regeneriert und daher in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden muss. Es gibt aber auch Yamamoto-Polymerisationen bei denen der Nickelkomplex in katalytischen Mengen zugesetzt wird. Um präziser zu sein, handelt es sich bei dem erwähnten Nickelkomplex, welcher als Katalysator verwendet wird, um einen *in situ* erzeugten (2,2'-Bipyridyl)-(1,5-cyclooctadien)Nickel(0)-Komplex.^[47] Um die aktive Spezies zu erzeugen, wird Bis(1,5-cyclooctadien)Nickel(0) und 2,2'-Bipyridyl eingesetzt. Am Bis(1,5-cyclooctadien)Nickel(0)-Komplex kommt es zu einem Ligandenaustausch, wobei sich einer der koordinierten 1,5-Cyclooctadiene gegen ein 2,2'-Bipyridyl austauscht. Dieser Komplex ist nun in der Lage ein Arylhalogenid unter oxidativer Addition zu binden, wobei sich der neutrale 1,5-Cyclooctadien-Ligand von dem Nickel ablöst. Die Oxidationszahl des Nickels erhöht sich hierbei um zwei. Zwei dieser Ni(II)-Komplexe können mittels Transmetallierung ihre koordinierten Liganden austauschen und auf diesem Weg einen Ni(II)-Komplex bilden, welcher nun zwei Aryle als Liganden trägt. Unter reduktiver Eliminierung spaltet sich ein Biphenylderivat von dem Ni(II)-Komplex ab, während sich ein neutrales 1,5-Cyclooctadien wieder an das Nickel koordinieren kann. Somit reduziert sich die Oxidationszahl auf null und der Komplex ist erneut bereit, ein neues Arylhalogenid unter oxidativer Addition zu binden (siehe Schema 2).

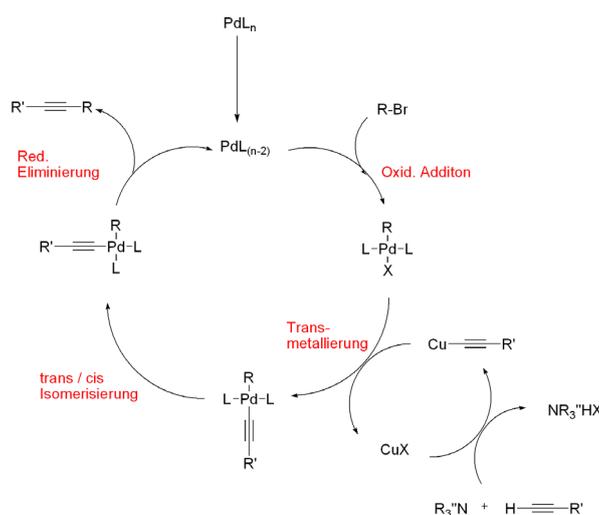


Schema 2: Katalyseverlauf einer Yamamoto-Ullmann-Kreuzkupplung.

Wie bereits im Kapitel „Poröse kovalente organische Netzwerke“ erwähnt, wird als Polymerisationsreaktion zur Synthese kovalenter organischer Netzwerke neben der Yamamoto-Ullman-Kupplung auch häufig eine Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion als Polymerisationsmethode verwendet.

3. Polymerisation durch Kreuzkupplungsreaktionen

Die Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion folgt wie die bereits genannten Methoden einen Mechanismus, welcher oxidative Addition, Transmetallierung und zuletzt reduktive Eliminierung an dem eingesetzten Katalysator mit einschließt. Eingesetzt werden meist Katalysatoren wie $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ oder $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, welche unter Ligandenabspaltung zu der aktiven $\text{Pd}(0)$ -Spezies reagieren. Es gibt jedoch Unterschiede zu den bereits vorgestellten Kreuzkupplungsmethoden. Man unterscheidet zwischen zwei Zyklen: dem Palladiumzyklus und dem Kupferzyklus. Der Palladiumzyklus beginnt mit der oxidativen Addition des verwendeten Elektrophils, meist ein Organylhalogenid, an den $\text{Pd}(0)$ -Katalysator als Organyl- und als Halogenidgruppe. Die Halogenidgruppe wird daraufhin unter Transmetallierung mit dem zu kuppelnden Alkynylrest am Palladiumkatalysator ausgetauscht. Nach einer reduktiven Eliminierung am Palladiumkomplex wird das gekuppelte Reaktionsprodukt wie auch erneut ein $\text{Pd}(0)$ -Komplex gebildet, welcher wieder zur oxidativen Addition eines Elektrophils zur Verfügung steht. Zusätzlich zu dem bekannten Schema gibt es bei der Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung einen zweiten, sog. Kupferzyklus, da es sich bei dem eingesetzten Nukleophil um eine CH-acide Verbindung handelt, wie es terminale Alkine sind. Die Zugabe eines Kupferhalogenid führt zur Bildung eines π -Komplexes, welcher sich zusammengesetzt aus CuX und der Dreifachbindung der CH-aciden Verbindung. Durch eine Deprotonierung der CH-aciden Verbindung mit Hilfe einer Aminbase kann das Kupfer an die Stelle des Wasserstoffs treten. Das auf diese Weise *in situ* entstandene Cu-Alkynyl-Verbindung kann nun als Organometall am Palladiumzyklus im Transmetallierungsschritt teilnehmen und der Alkynylrest wird auf den Palladiumkatalysator übertragen, wohingegen der Halogenidrest auf das Kupfer übertragen wird. Diese beiden Zyklen sind in folgendem Schema 3 dargestellt.



Schema 3: Katalyseverlauf einer Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung

4. Entwicklung der Synthesestrategie

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, war die Motivation zur vorliegenden Arbeit die Idee, ein Polymernetzwerk zu entwickeln, das eine Brücke zwischen den anorganischen Zeolithen und den kovalent gebundenen organischen Polymernetzwerke schlagen könnte; ein Polymernetzwerk, welches rein aus organischen Monomeren aufgebaut ist, was jedoch eine permanente ionische Ladung trägt.

Um Ladung in ein kovalent gebundenes organisches Polymernetzwerk einzuführen, können mehrere Strategien verfolgt werden. Die neutralen Netzwerken PPN-4, PPN-6 und PAF-1, besitzen aufgrund ihrer tetraedrischen Wiederholungseinheiten und der eingesetzten Polymerisationsreaktion relative hohe Oberflächen. Würde man im verwendeten Tekton (Tetraphenylmethan- oder silan) schematisch das zentrale Kohlenstoff- oder Siliziumatom durch ein Bor- oder Phosphoratom ersetzen, würde durch die vierfache Bindung zu den Phenylgruppen das Bor- bzw. das Phosphoratom zu viele oder zu wenige Elektronen besitzen und wäre somit anionisch oder kationisch geladen. Durch Polymerisation derartiger Tektone kann eine ionische Ladung in ein organisches Polymernetzwerk eingeführt werden. Zhang *et al.* benutzten das WCC Tetraphenylphosphonium (siehe Abb. 16) als Monomer, das mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplung zu einem Polymernetzwerk polymerisiert werden konnte. Jedoch kam es während der Polymerisation zu C-P-Bindungsbrüchen, was zur Koexistenz von ungeladenen Triphenylphosphan- und geladenen Tetraphenylphosphonium-Einheiten im Netzwerk führte. Dieses zumindest teilweise positiv geladene Netzwerk weist Bromidionen in seinen Kanälen bzw. Poren auf. Somit wäre eine Strategie, verschiedene Polymerisationsreaktionen zu testen um ein Polymernetzwerk zu synthetisieren, welches vollständig aus den Tetraphenylphosphonium-Wiederholungseinheiten aufgebaut ist. Alternativ hierzu könnte man auch das Tetraphenylborat als Monomer verwenden, um ein anionisches Netzwerk zu bilden. Da ein Tetraphenylboratanion eine gesenkte chemische und photochemische Stabilität aufweist, ist es vorteilhafter, von dem perfluorierten Derivat – dem Tetrakis(pentafluorophenyl)borat – als Monomer auszugehen. Das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat (siehe Abb. 16) ist ein WCA, somit sollten bei einer Polymerisation die Gegenionen, ebenfalls wie beim Tetraphenylphosphonium-Netzwerk, für Reaktionen oder zum Austausch zugänglich und frei bewegbar sein. Mit verschiedenen Polymerisationsreaktionen könnte man ein funktionalisiertes Tetrakis(pentafluorophenyl)borat zu einem anionischen porösen Netzwerk polymerisieren.

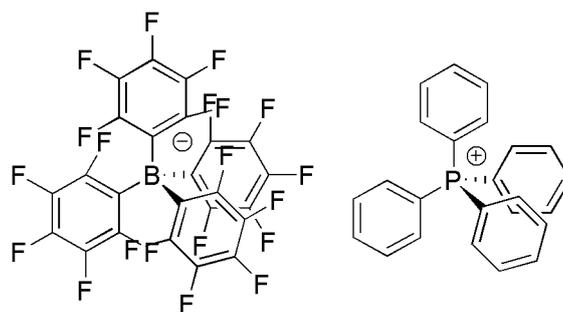


Abb. 16: Tetrakis(pentafluorophenyl)borat (links) und Tetraphenylphosphonium (rechts).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Geladene poröse anionische Boratnetzwerke

Wie schon in dem Kapitel „*Entwicklung der Synthesestrategie*“ erläutert, soll versucht werden ein funktionalisiertes Tetraphenylborat als Tekton zu verwenden um ein geladenes poröses anionisches Netzwerk aufzubauen.

Zu Beginn wurden jedoch versucht durch die Verwendung *in situ* erzeugter lithierter Biphenyle, die anschließend mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ umgesetzt wurden, das gewünschte Polymernetzwerk mit Tetraphenylborat als Wiederholungseinheit zu bilden.

Das Produkt kann mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden, besitzt jedoch laut einer N_2 -Sorptionmessung keine spezifische Oberfläche und ist somit nicht porös. Neueste Arbeiten von Matthias Trunk im Arbeitskreis Thomas zeigen, dass es auch bei der Umsetzung von perfluorierten lithierten Biphenylen mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zu einer fast quantitativen Umsetzung kommt. Eine ^{11}B -ssNMR-Messung zeigt die alleinige Anwesenheit von Borat, jedoch kann anhand einer N_2 -Sorptionmessung gezeigt werden, dass auch dieses Material nicht porös ist. Wird ein iodiertes Tetraphenylborat lithiert mit darauffolgend mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ umgesetzt, müsste sich im resultierende Netzwerk zwischen den Borat-Zentren immer eine Phenylgruppe befinden. Die Wiederholungseinheit im theoretischen Netzwerk besitzt jedoch weniger mesomere Grenzstrukturen als das Monomer, aus diesem Grund ist die Bildung des Netzwerkes nicht bevorzugt. Das Produkt wurde mit einer 35 %igen Ausbeute erhalten. Darüber hinaus besitzt dieses Material ebenfalls keine Oberfläche.

Da auf diesem Weg die Bildung poröser Netzwerke nicht erreicht werden konnte, wurden Polymerisationen von funktionalisierten Tetraphenylboraten via Kreuzkupplungsreaktionen zur Bildung eines anionischen Borat-Netzwerkes verwendet.

Zur Polymerisation funktionalisierter Tetraphenylboraten können verschiedene Polymerisationsmethoden verwendet werden. Aus dem vorherigen Kapitel wurde die Yamamoto-Ullmann-Kupplung als Ausnahme der benannten Kreuzkupplungsreaktionen präsentiert, da der Katalysator nicht stöchiometrisch eingesetzt wird und die zu kuppelnden Moleküle nur eine Art von funktionelle Gruppe, hauptsächlich Halogenid-Gruppen, tragen

müssen. Fluorid- oder Chloridgruppen sind bei einer Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktion wenig reaktive Abgangsgruppen im Vergleich zu Bromid- und Iodidgruppen.^[47] Aus diesem Grund wurden Monomere synthetisiert, welche zum einem Bromid-, und zum anderen Iodidgruppen als funktionelle polymerisierbare Gruppen tragen.

Es wurde versucht das in *para*-Stellung zum Borat iodierte Tetraphenylborate mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplung zu polymerisieren. Das entstandene Produkt löste sich in Chloroform auf, somit ist anzunehmen, dass es sich bei dem Produkt um Oligomere und nicht um ein Polymer handelte. Durch eine ¹¹B-NMR-Messung des Produkts ist zu erkennen, dass es während der Reaktion zu Bindungsbrüchen zwischen dem Boratom und der Phenylgruppe gekommen war.

Da ein funktionalisiertes Tetraphenylborat - im Vergleich zu einem Tetrakis(tetrafluorophenyl)borate - eine geringere chemische Stabilität und eine größeres Koordinationsvermögens aufweist (siehe Kapitel „Schwach koordinierende Anionen“), wurde nachfolgend die perfluorierte Verbindung als Monomer verwendet. In Abbildung 17 sind die verwendeten Monomere schematisch dargestellt. Zu einem das Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat und zu anderen das Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat.

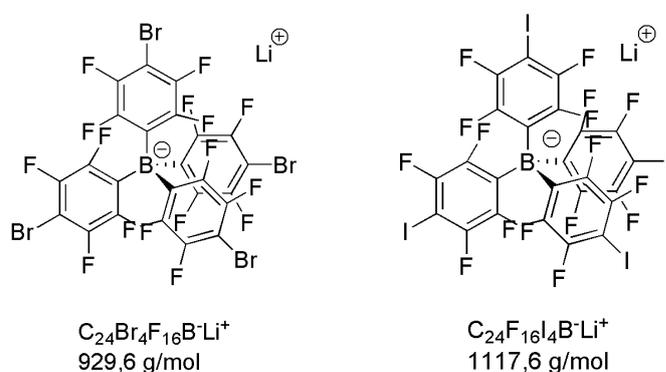
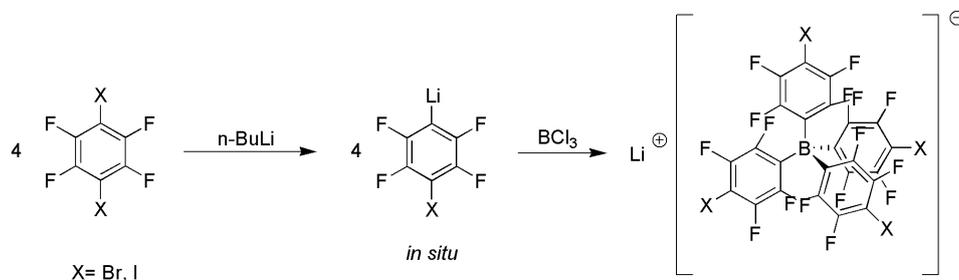


Abb. 17: Lewis-Struktur von Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat (links) und Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat (rechts).

Diese halogenfunktionalisierte Monomere haben den Vorteil, dass sie auch in anderen Kreuzkupplungsreaktionen, wie der Sonogashira-Hagihara- oder der Suzuki- Kupplung, in der Anwesenheit von Co-Monomeren mit Akinyl- oder Boronsäuregruppen verwendet werden können. Jedoch wurde abgesehen von der Yamamoto-Ullmann-Kupplung nur die Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion als weitere Kreuzkupplungsmethode in dieser Arbeit angewendet.

5.1.1 Synthese des Monomers

Für die Darstellung des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats, wie auch für das Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat wurde dieselbe Syntheseroute verwendet (siehe Schema 4), welche im Folgenden erläutert wird.



Schema 4: Schematische Darstellung der Synthese zum Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat wie auch Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat.

Die Synthese des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats wird im Folgenden beschrieben, die des Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borats verläuft analog. Für die Synthese wurde 1,4-Dibromotetrafluorbenzol in Diethylether gelöst und mittels eines Kältebads aus Aceton und Trockeneis auf eine Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. In äquivalenten molaren Mengen zu einer Halogenidgruppe wurde *n*-Butyllithium zur Reaktionsmischung zugegeben. Bei der Reaktion handelt es sich um einen Metall-Halogen-Austausch (Lithiierung), wobei das Brom und das Lithium während der Lithiierung die Plätze wechseln. Der Metall-Halogen-Austausch ist eine relativ schnelle Reaktion und verläuft unter kinetischer Kontrolle, da tiefe Temperaturen die Reaktion begünstigen^[116]. Es entsteht *in situ* ein 1-Lithium-4-Bromotetrafluorobenzol wie auch ein *n*-Butylbromid. Im Allgemeinen wird heutzutage zur Herstellung von chemisch verwandten Molekülen, wie des Tetrakis(pentafluorophenyl)borats oder des Tri(pentafluorophenyl)borats, aus Sicherheitsgründen nicht mehr von einem Lithiumpentafluorobenzol ausgegangen, da das *in situ* erzeugte Molekül sehr reaktiv ist und ab einer Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ explodieren kann.^[29] Meistens entscheidet man sich jetzt dazu *in situ* eine etwas weniger reaktive Grignarverbindung zu erzeugen, welche aus einem 1-Bromo-Pentafluorobenzol mit einem Grignardreagenz hergestellt wird. Allerdings konnte bei früheren Versuchen mittels Grignardreaktion und nachfolgender Behandlung mit Bortrichlorid oder Bortriflorid nicht das gewünschte Produkt umgesetzt werden. Nur eine Lithiierung einer der Bromidgruppen mit anschließender Behandlung mit Bortrichlorid führte zu dem gewünschten Produkt.

Es erfolgte eine Metathesereaktion, auch Transmetallierung genannt, des monolithierten Halogenaromaten mit Bortrichlorid. Im Allgemeinen reagiert ein Metallorganyl mit einem Metallhalogenid, wobei das Metall des Metallorganyls elektropositiver sein sollte, als das Metall des Metallhalogenids.^[116] Es wurde eine 1-molare Bortrichlorid-Lösung zu der gekühlten Reaktionsmischung mittels Spritze langsam zugetropft. Die molare Menge des BCl_3 sollte ein Viertel der molaren Mengen des Edukts entsprechen. Durch Optimierung der Reaktion zeigte sich, dass durch die Zugabe weniger BCl_3 bessere Resultate erzielt werden konnte. Das Bortrichlorid ist in der Lage mit drei monolithierten Halogenaromaten zu reagieren. Es entstehen drei Äquivalente LiBr und ein Triphenylboranderivat, welches im letzten Schritt unter elektrophiler Substitution eines 1-Lithium-4-Bromotetrafluorobenzol zu dem gewünschten Monomer reagiert. Nach dem Angriff besitzt das Boratom eine vierte aromatische Gruppe und ist somit negativ geladen. Das Lithium, welches als Abgangsgruppe fungierte, bildet das positive Gegenion zum negativ geladenen Borat. Nach der Aufarbeitung wird das bromierte wie auch iodiertes Borat-Monomer als weißes Produkt mit einer Ausbeute von 80 % und 88 % erhalten. Die Charakterisierung und die Bestätigung der Reinheit des Produktes erfolgte über eine ^{11}B -, ^{19}F -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-Messung (siehe Anhang).

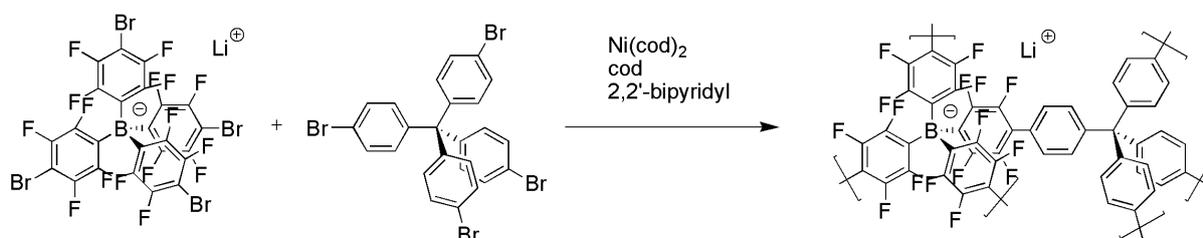
5.1.2 Anionische Borat-Netzwerke mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplung

Thomas *et al.* verwendeten als erste Gruppe die Yamamoto-Ullmann-Kupplung als Polymerisationsreaktion um ein mikroporöses Polymernetzwerk zu synthetisieren.^[40] Nachfolgend wurde von Zhu *et al.* und Qui *et al.* ein bromiertes Tetraphenylmethan via Yamamoto-Ullmann-Kupplung zu einem mikroporösen Netzwerk, PAF-1, polymerisiert.^[26] Diese Syntheseroute wurde ebenfalls auf das Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat als Monomer anstelle des bromierten Tetraphenylmethans genutzt. Die Reaktionsbedingungen zur Synthese von PAF-1 wurden beibehalten. Dabei wurden 1,3 Äquivalente bezogen auf die Anzahl der funktionellen Bromidgruppen an 2,2'-Bipyridyl, 1,5-Cycloocatadien und Ni(COD)₂ in DMF gelöst. Nach der Aufarbeitung war jedoch kein Produkt zu erkennen.

Da die Reaktionsbedingungen relativ anspruchsvoll sind, wurde die Polymerisation mit einer etwas milderen Variante der Yamamoto-Ullmann-Kupplung durchgeführt, welche sich an die Reaktionsbedingungen zu PPN-6 von Zhou *et al.* orientiert.^[25] Die Reaktionsbedingungen sind in soweit verändert worden, dass durch den Ersatz des Lösungsmittels DMF durch eine Mischung aus DMF und THF die Reaktion nicht mehr bei erhöhter Reaktionstemperatur durchgeführt werden muss, sondern bei Raumtemperatur stattfinden kann. Da eine Iodidgruppe eine bessere Abgangsgruppe als die Bromidgruppe darstellt und somit die Chance zur Polymerisation erhöht, wird das Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat als Monomer benutzt. Jedoch kam es bei dieser Reaktionsführung ebenfalls zu keiner Produktbildung.

Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben einer Polymerisation könnte man im Bereich der Zeolithe finden. Die Löwenstein-Regel (siehe Abschnitt „Zeolithe“) besagt, dass bei der Bildung von Zeolithen nie zwei geladene aluminiumhaltige Tetraederbausteine miteinander verknüpft werden. Die Natur bildet stets Strukturen, bei denen zwischen zwei geladenen aluminiumhaltigen Tetraederbausteinen ein ungeladener siliziumhaltiger Tetraederbaustein eingebaut wird. Übertragen auf den vorliegenden Polymerisationsversuch ist es möglicherweise elektronisch ungünstig, wenn zwei geladene, borathaltige Tetraederbausteine miteinander verknüpft werden, ohne dass ein vermittelnder ungeladener Tetraederbaustein diese trennt. Solch ein ungeladener vermittelnder organischer Tetraederbaustein kann ein Tetraphenylmethan sein.

Aus dieser Annahme heraus wurde eine Co-Polymerisation von Lithium Tetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat mit einem Tetrakis-4-bromophenylmethan unter den publizierten Bedingungen von Thomas *et al.* unternommen. In Schema 5 ist die Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktion der beiden funktionalisierten Tetraenderbausteine schematisch dargestellt.



Schema 5: Schematische Darstellung der Co-Polymerisation eines Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat und eines bromierten Tetraphenylmethan mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktion.

Bei dieser Co-Polymerisation besitzen beide Monomere gleiche funktionelle Gruppe und die beiden Monomere werden in denselben molaren Mengen eingesetzt. Es wurden 1,3 Äquivalente bezogen auf die Anzahl der funktionellen Bromidgruppen an 2,2'-Bipyridyl, 1,5-Cycloocatadien und Ni(COD)₂ in DMF gelöst. Zu dieser Reaktionsmischung wurde das Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat und Tetrakis(4-bromophenyl)methan hinzugegeben. Nach der Aufarbeitung wurde ein weißer Feststoff erhalten, welcher unlöslich in den gängigen Lösungsmitteln war. Um zu gewährleisten, dass sich nicht Gegenionen in Form des verwendeten Katalysators, sprich geladene Ni-Spezies, in den Poren befinden, wird das Produkt in einer Mischung aus wässriger, gesättigter LiCl-Lösung und Methanol über Nacht gerührt. Die Suspension wurde abfiltriert und der Filtrerrückstand wurde erneut in einer Mischung aus gesättigter LiCl-Lösung und Methanol gerührt. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt und anschließend wurde das Produkt mittels Soxhlet-Extraktion in Methanol gewaschen und bei 50 °C im HV-Ofen getrocknet. Das Produkt wurde mit Ausbeute von 90 % als hellbrauner Feststoff erhalten.

Die Charakterisierung des Materials, im Folgenden als *Li-ABN-1* bezeichnet, erfolgte über ¹¹B-, ⁷Li- und ¹³C-ssNMR-Messungen. In dem ¹³C-ssNMR-Spektrum kann man sechs verschiedene Kohlenstoffumgebungen erkennen (siehe Abb. 18), die mit Hilfe des ¹³C-NMR des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat-Monomers zugeordnet werden kann. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 62 ppm, 126 ppm und 137 ppm sind der Tetraphenylmethan-Einheit zuzuordnen. In dem ¹³C-ssNMR des PAF-1 besitzt der C_{ipso}-

Kohlenstoff eine chemische Verschiebung von 146 ppm. Die Intensität ist jedoch nicht sonderlich ausgeprägt, aufgrund des Mangels an Bindungen zu einem Wasserstoff. Somit kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 143 ppm den Kohlenstoffen der C-F-Bindung, sowie dem C_{ipso}-Kohlenstoff des Borat-Monomers zugeordnet werden. Ein weiteres Signal bei 98 ppm ist zu erkennen, dass auf das Vorhandensein nicht umgesetzter Bromidgruppen hinweist.

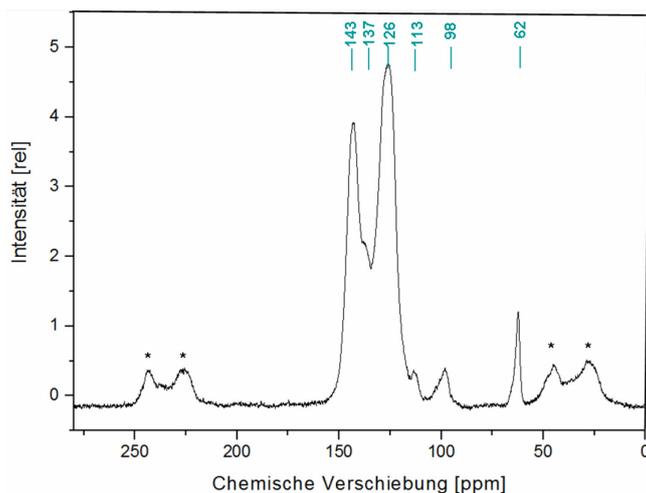


Abb. 18: ^{13}C -ssNMR des Li-ABN-1.

Das ^{11}B -ssNMR-Spektrum besitzt nur ein Signal, dessen chemische Verschiebung mit der des Lithiumkations im Monomer vergleichbar ist (siehe Abb. A11 im Anhang). Daraus lässt sich folgern, dass alle Boratome als Borat vorliegen und dass es zu keinen B-C-Bindungsbrüchen gekommen war. Außerdem ist kein ^{11}B -NMR-Signal bei 59 ppm zu erkennen, das für das Vorhandensein eines Triphenylborans sprechen würde.^[117] Auch das ^7Li -ssNMR-Spektrum zeigt nur ein Signal (siehe Abb. A12 im Anhang). Mit einer chemischen Verschiebung von -2,5 ppm zeigt das Material im ^7Li -ssNMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung im Gegensatz zu dem ^7Li -ssNMR-Spektrum des Monomers. Aufgrund des begrenzten Raumes innerhalb einer Pore kann es aus elektronischer Sicht für die Lithiumkationen von Vorteil sein, eine stärkere Koordination des Lithiumkation mit den Phenylgruppen der Borateinheiten einzugehen, dass wiederum kann zu der Hochfeldverschiebung führen.

Die Porosität des Li-ABN-1 wird durch Messung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K charakterisiert (siehe Abb. 19). Die Messung zeigt eine Typ-I-Isotherme, welche eine signifikante Menge von Stickstoff bei niedrigem Relativdruck adsorbiert, gefolgt von einer großen Adsorption bei hohen Drücken, wobei das Gas in den Zwischenräume der

Polymerpartikel kondensiert. Wie oft für relativ weiche Polymernetzwerke beobachtet wurde, schließt sich die Hysteresekurve nicht vollständig.^[10] Eine BET-Oberfläche von $794,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für das Netzwerk wird bei einem relativen Druckbereich bis $0,1 P/P_0$ berechnet. Das Gesamtporenvolumen wird bei $0,994 P/P_0$ auf $1,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ berechnet.

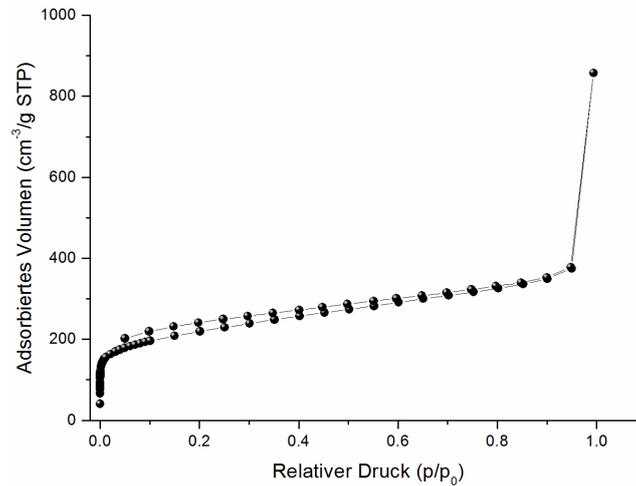


Abb. 19: N_2 -Sorptionsisotherme bei 77 K des Li-ABN-1.

Mit dieser Methode war es erfolgreich möglich das erste poröse organische anionische Polymernetzwerk zu synthetisieren. Es besteht aus einem anionisch-geladenen Gerüst, mit Lithium als Gegenionen in den Kanälen/Poren.

5.1.3 Anionische Borat-Netzwerke mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung

Neben der Yamamoto-Ullmann-Kupplung wurde eine weitere Kupplungsreaktion auf die bereits vorgestellten Borat-Monomere angewendet. In der Vergangenheit wurde von Cooper *et al.* die Sonogashira-Hagihara-Kupplung als Methode eingeführt um “conjugated microporous polymers” (CMPs) herzustellen.^[23] Dabei wurden 1,3,5-Triethinylbenzol als Co-Monomere eingesetzt. Die resultierenden Poly(arylethylinen)-Netzwerke wiesen eine Oberfläche von bis zu $834 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf.^[23] Später wurden auch zwei Tetraederbausteine mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, Alkynylgruppe und Bromidgruppe, mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion miteinander zu Polymernetzwerken verknüpft, die Oberflächen bis zu $3180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besaßen.^[13] Ein Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat oder ein Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat könnte ebenfalls via Sonogashira-Hagihara-Kupplung zu einem porösen anionischen Boratnetzwerk polymerisiert werden.

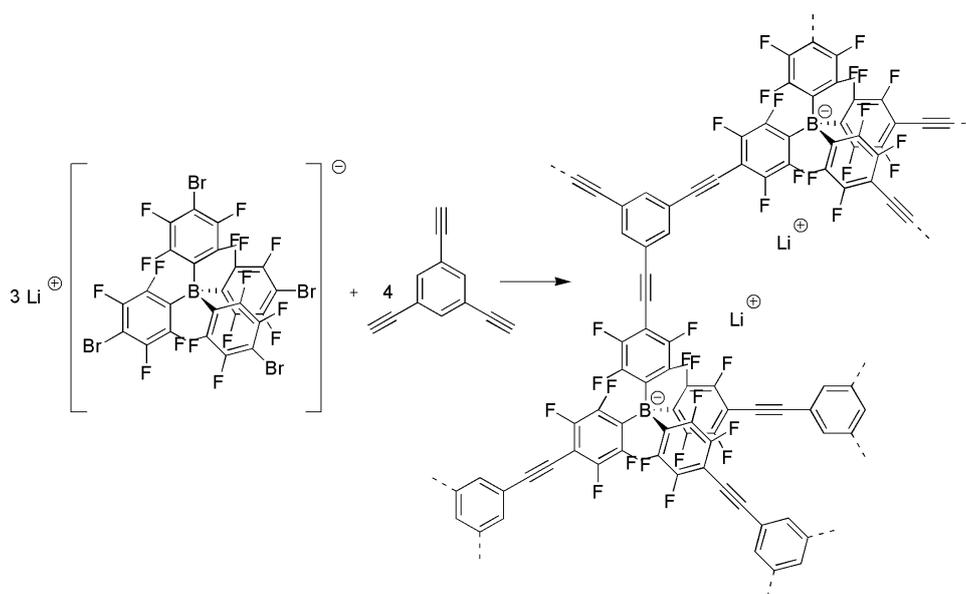
Wahl der Co-Monomere

Das Entscheidende zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes ist, dass eine der beiden eingesetzten Moleküle mehr als zwei Verknüpfungspunkte besitzen. Da die Monomere Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat und Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat jeweils vier Halogenidgruppen zum Kuppeln tragen, ist es nicht erforderlich, dass das Co-Monomer mehr als zwei terminale Alkylgruppen besitzt. Es ist aber auch möglich Co-Monomere zu verwenden, welche mehr als zwei terminale Alkylgruppen besitzen. Geeignete Co-Monomere zum Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat und Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat wären 1,4-Diethinylbenzol und 1,3,5-Triethinylbenzol.

Synthese eines anionischen Boratnetzwerks mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung

Im Folgenden werden das bromierte und das iodierte Tetrafluorophenylborat-Monomer jeweils mit 1,3,5-Triethinylbenzol und mit 1,4-Diethinylbenzol *via* selbstoptimierten Sonogashira-Hagihara-Kupplung umgesetzt.

Sonogashira-Kupplung von Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats mit 1,3,5-Triethinylbenzol:



Schema 6: Schematische Darstellung der Co-Polymerisation eines bromierten Tetraphenylborats mit Triethinylbenzol mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

In Schema 6 ist schematisch die Co-Polymerisation eines Lithium Tetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats mit 1,3,5-Triethinylbenzol mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung dargestellt. Im Allgemeinen kann für eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung verschiedene Palladiumkatalysatoren sowie Basen und auch unterschiedliche Lösungsmittel eingesetzt werden. Aber auch in der Mengenzugabe der Acetylenkomponenten gibt es Unterschiede. So verwendete z. B. Cooper *et al.* die Acetylenkomponente immer im Überschuss.^[13] Um die effektivste Methode zu finden, bromierte Tetrafluorophenylborate und Triethinylbenzole mit größtmöglicher Ausbeute zu polymerisieren, ohne die Bindung zwischen Bor und Kohlenstoff innerhalb des Monomers zu brechen, wurden Polymerisationsversuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen unternommen. Im Folgenden werden Versuchsreihen gezeigt, in denen verschiedene Reaktionsparameter variiert wurden, um die Synthese zu optimieren.

Als erstes wurde ein geeignetes Katalysatorsystem gewählt. Es wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und CuI als Katalysatorsystem gewählt. Zunächst wurden die Mengen des Katalysatorsystems und das Verhältnis von Katalysator zu Co-Katalysator variiert um den Einfluss auf die Netzwerkbildung zu untersuchen. Bei den Reaktionen A bis D wurden sowohl die Menge an Lösungsmittel (THF) und Base (Triethylamin), als auch Triethinylbenzol (1,5 Äq.) und die Reaktionszeit (24 Stunden) konstant gehalten (siehe Tabelle 3). Es wurde mit einer molaren Menge von 0,2 mmol gearbeitet.

Index	Pd(PPh ₃) ₄ [mol%]	CuI [mol%]	THF [ml]	Et ₃ N [ml]	co-Monomer [Äq.]	Zeit [Std.]
A	4	16	8	8	1,5	24
B	7	14	8	8	1,5	24
C	4	8	8	8	1,5	24
D	2	4	8	8	1,5	24

Tab. 3: Versuchsreihe mit verschiedenen Katalysatormengen bzw. Co-Katalysatormengen.

Bei der Reaktion (B) wurde dieselben molaren Mengen eingesetzt, welche Cooper *et al.* zur Herstellung von CMPs verwendet haben.^[30] Im ¹¹B-ssNMR-Spektrum des resultierenden Materials kann man drei Signale erkennen (siehe Abbildung 20). Das Spektrum zeigt ein recht breites Signal, dessen Maximum bei einer chemischen Verschiebung von 12,0 ppm liegt und zusätzlich zwei weitere Signale deren chemischen Verschiebung bei 23,9 ppm und -5,9 ppm liegen. Dies lässt darauf schließen, dass es während der Reaktion zu Bindungsbrüchen zwischen Bor und Kohlenstoff innerhalb des Monomers gekommen war, sodass aus einem Tetrafluorophenylborat teilweise ein Trifluorophenylboran entstanden war, an dem sich ein Tetrahydrofuran koordiniert hatte. Das Signal bei -5,9 ppm weist auf das Vorhandensein eines Borats hin. Durch die Intensität und der Breite der Signale bei 12 ppm und 23,9 ppm ist zu schließen, dass das Polymer hauptsächlich aus verknüpften Trifluorophenylboran-Einheiten besteht. Aus diesem Grund wurde versucht die Katalysatormenge zu reduzieren und die CuI-Menge wurde etwas erhöht (Reaktion A). Das ¹¹B-ssNMR-Spektrum (A) zeigt, dass kein Signal bei -5,9 ppm mehr zu beobachten ist. Dies deutet daraufhin, dass die Konzentration an

CuI eine entscheidende Rolle bei der Entstehung des Trifluorophenylboran spielt. In Vergleich zu Ansatz A wurde daher in einem weiteren Ansatz (C) die Konzentrationen des CuI um die Hälfte auf 8 mol% reduziert und die molare Menge an Pd(PPh₃)₄ wurde beibehalten. Im resultierenden ¹¹B-ssNMR-Spektrum (C) ist das Signal bei -5,9 ppm sehr viel intensiver, als bei den Spektren A und B, die anderen zwei Signale sind jedoch immer noch deutlich zu erkennen. Das bedeutet, dass es sich bei dem Produkt aus dem Ansatz C um ein Polymer handelt, welches einen höheren Anteil an Borat besitzt, jedoch kommt es immer noch zu Bindungsbrüchen innerhalb der Wiederholungseinheit. Aus diesem Grund wurde erneut die verwendete Menge des Katalysatorsystems weiter auf 4 mol% des CuI und 2% des Pd(PPh₃)₄ reduziert. Das Material zeigt im ¹¹B-ssNMR-Spektrum (D) nun hauptsächlich ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von -5,9 ppm.

Die Nebenreaktion, die Bildung von Triphenylboran, konnte durch die Optimierung der Katalysatorkonzentration unterbunden und ein reines Tetraphenylborat-Netzwerk erhalten werden. Allerdings sind die Ausbeuten unter diesen Bedingungen sehr gering.

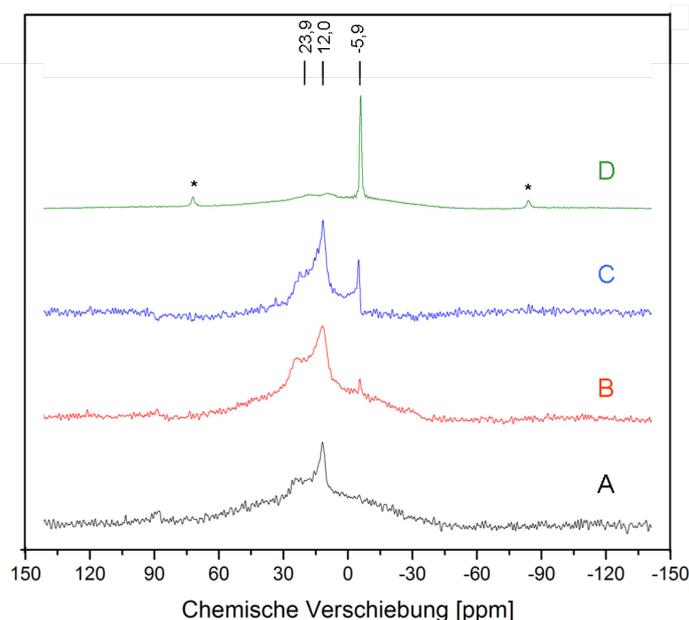


Abb. 20: ¹¹B-ssNMR-Spektren der einzelnen Reaktionen mit verschiedenen Katalysatormengen bzw. *co*-Katalysatormengen.

Aus diesem Grund wurden die Mengen der verwendeten Lösungsmittel und die Zeit, in der die Reaktionsmischung bei 90 °C rührt, verändert. Die Reaktionszeit wurde bei den folgenden Reaktionsansätzen auf 72 Stunden anstelle von 24 Stunden verlängert.

Index	Pd(PPh ₃) ₄ [mol%]	CuI [mol%]	THF [ml]	Et ₃ N [ml]	co-Monomer [Äq.]	Zeit [Std.]	Ausbeute [%]
E	2	4	8	8	1,5	72	10
F	2	4	4	4	1,5	72	50

Tab. 4: Versuchsreihe mit verschiedenen Mengen an Lösungsmitteln und unterschiedlicher Reaktionsdauer bei 0,2 mmol Tetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat.

Vergleicht man die zwei Ansätze in Tabelle 4 erkennt man, dass eine Erniedrigung der Lösungsmittelmenge zu einer Erhöhung der Ausbeuten führt. Jedoch ist es nicht möglich diese Menge weiter herabzusetzen, da sich das bromierte Tetrafluorophenylborat weniger Lösungsmittel nicht mehr lösbar ist.

Um die genaue Zusammensetzung des Netzwerkes zu bestimmen, wurde eine ICP-OES-Untersuchung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass der Bor- und Lithiumgehalt des Netzwerkes sehr viel niedriger ist als erwartet. Ebenso lassen sich noch Reste von Palladium im Netzwerk nachweisen.

Eine Erklärung für den zu geringen Gehalt an Bor und Lithium könnte das Auftreten von Nebenreaktionen sein. So ist es möglich, dass unter ähnlichen Reaktionsdingungen eine direkte Kupplung von 1,3,5-Triethinylbenzol auftritt.^[118,119] Diese Nebenreaktion würde dazu führen, dass der Anteil an 1,3,5-Triethinylbenzol im resultierenden Netzwerk größer ist als der aus dem Verhältnis der eingesetzten Monomere. Würde man davon ausgehen, dass es neben der Hauptreaktion zu einer vollständigen Homokupplung des überschüssigen 1,3,5-Triethinylbenzols gekommen war und diese Gewichtsmenge vom Gewicht des erhaltenen Netzwerkes abzieht, würde rein rechnerisch 33% des eingesetzten Boratmonomers eingebaut sein.

Um den Einfluss der Homokupplung des Co-Monomers, 1,3,5-Triethinylbenzol, auf die Reaktion zu minimieren, wurde die eingesetzte Menge des Co-Monomers variiert. In den bisherigen Versuchsansätzen wurde stets mit einer äquivalenten Menge von 1,5 gearbeitet, was einen Überschuss von 0,15% darstellt. Das stöchiometrisch korrekte Verhältnis wäre 1,3 Äquivalente des Triethinylbenzol zum Boratmonomer. Jedoch konnte gezeigt werden, dass bei eine Verwendung von 1,3 Äq. Triethinylbenzol zum Monomer (Reaktion G) nur jedes

fünfte Tetraphenylborat ins Netzwerk eingebaut wurde (siehe Tabelle 5). Wenn noch weniger Co-Monomer benutzt wurde (Reaktion H), war prozentual noch weniger Monomer im Netzwerk enthalten (nur jedes achte Molekül), als bei den anderen Netzwerken. Außerdem gingen die Ausbeuten bei den beiden Reaktionen stark zurück.

Index	Pd(PPh ₃) ₄ [mol%]	CuI [mol%]	THF [ml]	Et ₃ N [ml]	co-Monomer [Äq.]	Zeit [Std.]	Ausbeute [%]	Prozentualer Einbau des Borat-Monomers [%]
F	2	4	4	4	1,5	72	50	33
G	2	4	4	4	1,3	72	40	18
H	2	4	4	4	1,0	72	30	13

Tab. 5: Versuchsreihe mit verschiedenen Äquivalenten Mengen an Co-Monomer.

Somit ist die beste Reaktionsbedingung, welche sich experimentell aus den Versuchsreihen ergibt, die aus der Reaktion F mit einer molaren Masse von 0,2 mmol des Tetraphenyltetrafluorborats und 1,5 Äq. des 1,3,5-Triethinylbenzol unter Verwendung von 4 mol% CuI und 8 mol% Pd(PPh₃)₄ sowie 4 ml Triethylamin und 4 ml THF als Lösungsmittel. Eine Reaktionsdauer von 72 Stunden ist erforderlich und es ergeben sich Ausbeuten bis zu 50 %.

Dieses Netzwerk aus Reaktion F, im Folgenden als *Li-ABN-2* bezeichnet, wurde durch ¹³C-, ¹¹B- und ⁷Li-ssNMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ¹³C-ssNMR-Spektrum des Li-ABN-2 sind drei Signale unter 100 ppm zu erkennen (siehe Abb. 21 a). Es handelt sich hierbei um Acetylsignale. Nach einer Publikation von Cooper *et al.* können die Acetylsignale zugeordnet werden.^[119] Das Signal bei 75 ppm kann dem Kohlenstoff aus einer nicht reagierten Acetylengruppe des Co-Monomers ($-C \equiv \underline{C} - H$) zugeordnet werden. Die beiden Kohlenstoffe entstanden durch Homokupplung der Co-Monomere ($-C \equiv \underline{C} - \underline{C} \equiv C -$) besitzen eine chemischen Verschiebung von 80 ppm. Daraus ist zu schließen, dass es während der Reaktion zu Homokupplung der Co-Monomere gekommen war. Der Kohlenstoff in der ($-C_{Ar} - \underline{C} \equiv C -$)-Gruppe zeigt sich durch ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 90 ppm. Die Signale zwischen 122 ppm und 135 ppm werden den aromatischen Kohlenstoffen des Co-Monomers sowie dem aromatischen Kohlenstoff des Monomers, welches mit der Acetylengruppe verbunden ist, zugeordnet. Die anderen Kohlenstoffe der C-

F-Bindung, sowie der C_{ipso} -Kohlenstoff des iodierten Tetrakis(tetrafluorophenyl)borats sind anhand einer Schulter des breiten Signals bei einer chemischen Verschiebung von 146 ppm erkennbar.

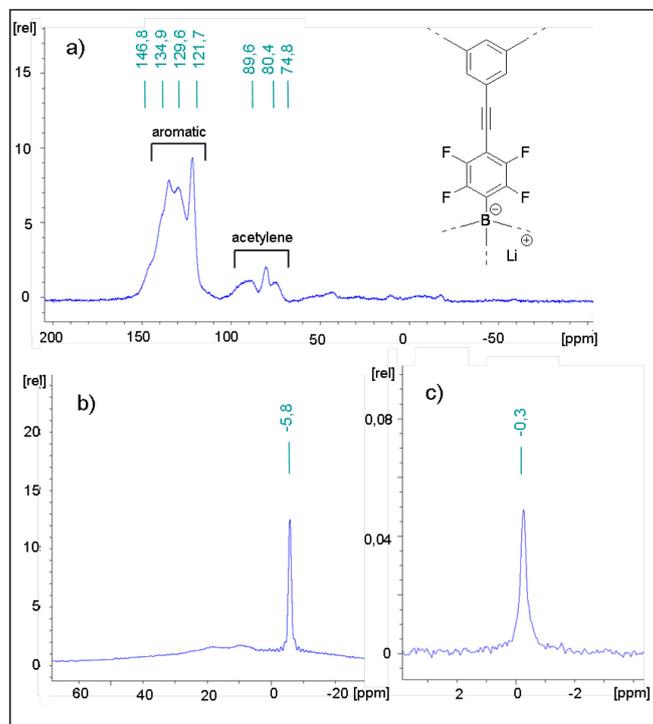


Abb. 21: a) ^{13}C -NMR, b) ^{11}B -NMR und c) ^7Li -NMR Spektrum des Li-ABN-2.

Das ^{11}B -ssNMR-Spektrum (siehe Abbildung 21b) enthält nur ein einziges intensives Signal bei -5,8 ppm, dessen Lage ähnlich ist zu der des ^{11}B -ssNMR-Signals des Monomers. Daraus lässt sich folgern, dass alle Boratome in Li-ABN-2 als Borat vorliegen und dass es zu keinen B-C-Bindungsbrüchen gekommen war. Außerdem ist kein Signal bei 59 ppm zu erkennen, das für das Vorhandensein eines Triphenylborans sprechen würde.^[117] Auch das ^7Li -ssNMR-Spektrum von Li-ABN-2 (siehe Abbildung 21 c) zeigt nur ein Signal, dessen chemische Verschiebung mit der des Lithiumkations im Monomer vergleichbar ist.

Durch Messung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen (siehe Abbildung 22) zeigt sich, dass das Netzwerk Li-ABN-2 eine hohe permanente Oberfläche von $890 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit einem Porenvolumen von $0,61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ besitzt.

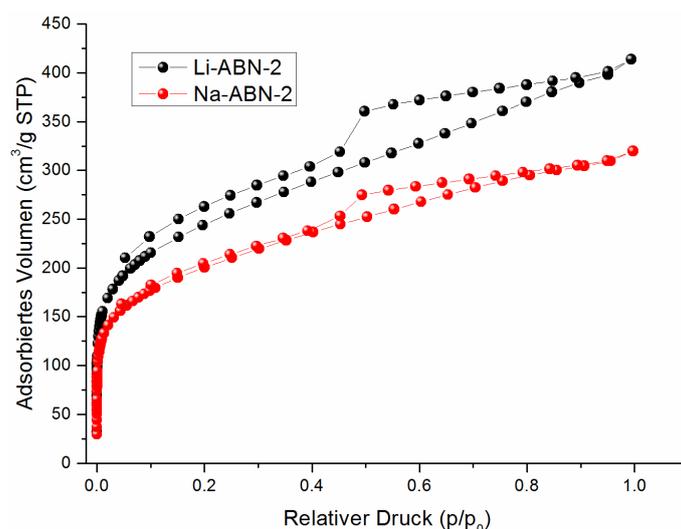


Abb. 22: N₂-Sorptionsisotherme bei 77 K des Li-ABN-2 und des Na-ABN-2.

Um die Eignung von Lithium Tetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat für die Bildung eines mikroporösen Netzwerks zu prüfen, wurde ein strukturell verwandtes, aber ungeladenes Monomer, Tetrakis(4-bromphenyl)methan, unter denselben Bedingungen in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 1,3,5-Triethinylbenzol umgesetzt. Das ungeladene Netzwerk hat eine ähnlich große Oberfläche ($761 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ siehe Abb. A15) und ein ähnliches Porenvolumen ($0,54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Das hier vorgestellte organische mikroporöse anionische Netzwerk hat einige chemische Gemeinsamkeiten mit anorganischen Zeolithen. Während im Gitter eines Zeoliths Si durch Al ersetzt ist, was eine anionische Gitterladung zur Folge hat, die durch Kationen in den Hohlräumen des Zeolithen kompensiert wird, entsteht im Fall von Li-ABN-2 das geladene Netzwerk durch den formalen Austausch von C gegen B. Um die Ähnlichkeit der beiden Materialien zu demonstrieren, wurden deshalb Ionenaustauschexperimente mit Li-ABN-2 durchgeführt. Fünfstündiges Rühren von Li-ABN-2 in einer gesättigten Natriumchloridlösung führt zum vollständigen Austausch von Lithium gegen Natrium, wie ein intensives Signal im ^{23}Na -ssNMR-Spektrum des Produkts (siehe Abbildung 23 a) und das Fehlen eines Signals im ^7Li -ssNMR-Spektrum (siehe Abbildung 23 b) belegen. Durch den Ionenaustausch reduziert sich die Oberfläche auf $731 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Porenvolumen auf $0,48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, ermittelt aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (siehe Abbildung 22). Dies lässt sich mit der höheren Atommasse und der Größe der Natriumionen erklären.

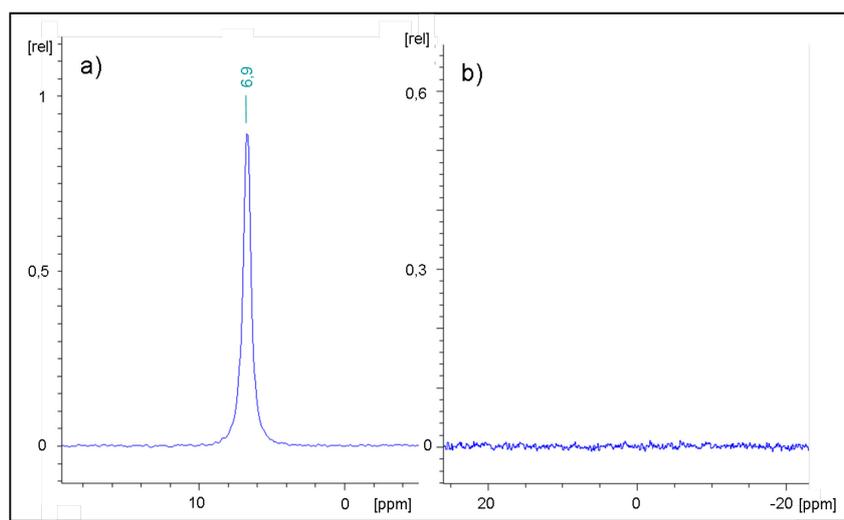
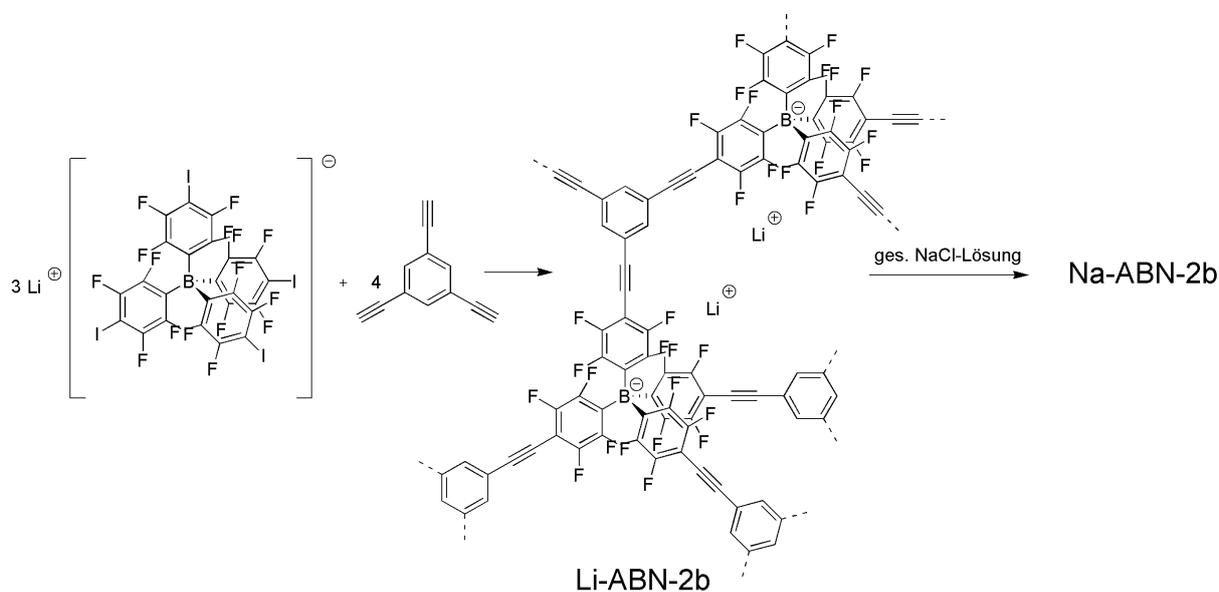


Abb. 23: NMR-Spektren des Na-ABN-2 hergestellt mittels Ionen-austausch des Li-ABN-2.
a) ^{23}Na -NMR und b) ^7Li -NMR Spektrum.

Sonogashira-Kupplung von Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borats mit 1,3,5-Triethinylbenzol:



Schema 7: Schematische Darstellung der Co-Polymerisation eines Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat mit 1,3,5-Triethinylbenzol mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

Es wird nun statt des bromierten Borat-Monomers das iodierte Borat-Monomer in einer Co-Polymerisation mit 1,3,5-Triethinylbenzol in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung verwendet (siehe Schema 7). Theoretisch sollte das entstehende Netzwerk strukturell identisch mit dem Polymernetzwerk Li-ABN-2 sein. Jedoch ging aus der Charakterisierung des Li-ABN-2 hervor, dass das Lithiumtetrakis(tetrafluorophenyl)borat nicht vollständig in das Netzwerk eingebaut wurde. Das Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat besitzt eine Iodidgruppe, welche im Gegensatz zur Bromidgruppe eine bessere Abgangsgruppe für eine Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion darstellt. Daher kann vermutet werden, dass das iodierte Borat-Monomer in der Kupplungsreaktion reaktiver ist als sein bromiertes Analogon und somit mehr Borat-Einheiten ins Polymernetzwerk eingebaut werden könnten.

Für den ersten Versuch der Synthese wurden die optimierten Reaktionsbedingungen (Reaktion F), die für die Polymerisation des bromierten Tetrakis(tetrafluorophenyl)borats mit dem Triethinylbenzol entwickelt wurden, verwendet. Nachfolgend wurde die Reaktion optimiert, indem mit größeren molaren Mengen des iodierten Monomers gearbeitet und die Lösungsmittelmenge leicht reduziert wurde. Es wurden 0,6 mmol des iodierten Tetraphenyltetrafluoroborat und 1,5 Äq. 1,3,5-Triethinylbenzol eingesetzt. Als Katalysatorsystem wurde 4 mol% CuI sowie 8 mol% Pd(PPh₃)₄ eingesetzt und 10 ml

Triethylamin und 10 ml THF verwendet. Eine Ausbeute von 75 % konnte durch diese Reaktionsführung erhalten werden (siehe Tab. 6, Reaktion I).

Durch eine Verringerung der Menge des Co-Monomers auf die stöchiometrisch korrekten Mengen von 1,3 Äquivalenten des Co-Monomers zum iodierten Tetrakis(tetrafluorophenyl)borat kann beinahe eine quantitative Umsetzung der Monomere beobachtet werden (siehe Tab. 6, Reaktion J). Für eine quantitative Umsetzung der Monomere sind keine 72 Stunden erforderlich, da das Polymer schon nach 24 Stunden aus der Lösung ausfällt. (siehe Tab. 8, Reaktion K).

Index	Pd(PPh ₃) ₄ [mol%]	CuI [mol%]	THF [ml]	Et ₃ N [ml]	co-Monomer [Äq.]	Zeit [Std.]	Ausbeute [%]
I	2	4	10	10	1,5	72	75
J	2	4	10	10	1,3	72	98
K	2	4	10	10	1,3	24	98

Tab. 6: Versuchsreihe mit verschiedenen Äquivalenten Mengen an Co-Monomer und unterschiedlicher Reaktionsdauer.

Bei der Aufarbeitung des Netzwerks ist zu erkennen, dass sich die verwendete Base schlecht aus den Poren des Netzwerks herauswaschen lässt. Aus diesem Grund wurde versucht unterschiedliche Basen zu verwenden, welche sich später unter Umständen leichter aus dem Netzwerk entfernen lassen.

Eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung kann unter Verwendung mit verschiedenen aminhaltigen Basen durchgeführt werden. Nach abnehmender Basenstärke aufgelistet, kommen folgende Basen in Betracht: Diisopropylamin ($pK_B = -22$), Triethylamin ($pK_S = 3,3$), Morpholin ($pK_S = 5,7$). Je kleiner der pK_B -Wert, desto grösser ist die Basizität des Amins. Diisopropylamin oder Triethylamin werden oft als Base in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung eingesetzt, Morpholin findet man eher selten.^[120,121]

Auch für diese drei Ansätze wurde 0,6 mmol Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat und 1,5 Äq. des 1,3,5-Triethinylbenzol eingesetzt. Als Katalysatorsystem wurden 4 mol% CuI sowie 8 mol% Pd(PPh₃)₄ eingesetzt und 10 ml THF verwendet. Triethylamin und Diisopropylamin besitzen dieselbe Dichte ($\delta = 0,7 \text{ g ml}^{-1}$) sowie molare Masse ($M = 101 \text{ g}$

mol⁻¹). Aus diesem Grund wird bei beiden Reaktionen 10 ml der Base eingesetzt. Die Ausbeuten sind mit 98 % und 97 % fast identisch (siehe Tab. 9, Reaktion L und Reaktion M). Das Morpholin mit einer höheren Dichte von 1 g ml⁻¹, jedoch geringeren molaren Massen ($M = 87 \text{ g mol}^{-1}$), wird ebenfalls mit einem Volumen von 10 ml eingesetzt. Auch nach fünf Tagen kann keine Polymerbildung festgestellt werden (siehe Tab. 7, Reaktion N)

Index	Pd(PPh ₃) ₄ [mol%]	CuI [mol%]	THF [ml]	Et ₃ N [ml]	co-Monomer [Äq.]	Zeit [Std.]	Base	Ausbeute [%]
L	2	4	10	10	1,5	24	Triethylamin	98
M	2	4	10	10	1,5	24	Diisopropylamin	97
N	2	4	10	10	1,5	120	Morpholin	0

Tab. 7: Versuchsreihe mit verschiedenen Aminbasen.

Nach der Aufarbeitung der Ansätze L bis N wurden die Produkte mittels ¹³C-ssNMR-Spektroskopie charakterisiert. In den Spektren sind Signale von der verwendeten Base Triethylamin bzw. Diisopropylamin neben den Signalen für das Netzwerk zu erkennen. Auch nach ausgiebigen Waschen mittels Soxhlet-Extraktion konnte die Base nicht entfernt werden. Die verwendete Base wird während der Reaktion protoniert und die Abgangsgruppe Bromid oder Iodid, welche vom Monomer kommt, bildet das Gegenion zum Ammoniumion. Die Ammoniumionen könnten auf Grund der positiven Ladung im negativ geladenen Netzwerk festsitzen. Auffällig ist, dass nur bei Netzwerken, die aus iodierten Monomer polymerisiert werden, dieses Phänomen auftritt. Um das Ammoniumion zu deprotonieren wird eine Base eingesetzt. Das LiOH ist eine starke Base ($pK_B = 0,18$), welche in der Lage ist ein protoniertes Diisopropylamin oder protoniertes Triethylamin zu deprotonieren. Indem das Netzwerk in einer Mischung aus gesättigter wässriger LiOH-Lösung und Methanol gerührt wurde, konnte diese Deprotonierung stattfinden. Anschließend wurde das Triethylamin bzw. Diisopropylamin mit Methanol mittels Soxhlet-Extraktion aus dem Netzwerk herausgewaschen. Positive Lithiumionen bleiben zum Ladungserhalt im Netzwerk. Das Netzwerk wurde in der besagten Mischung eine Nacht gerührt. Am darauffolgenden Tag wurde die Suspension abfiltriert. Dann wurde erneut eine Suspension mit dem Netzwerk und der LiOH-haltigen Mischung angesetzt und diese erneut über Nacht gerührt. Diese Prozedur

wurde mehrmals wiederholt. Ein Großteil der Base konnte durch dieses Verfahren entfernt werden, allerdings war keine vollständige Entfernung möglich (siehe ^{13}C -ssNMR des Produkts in Abbildung 24).

Eine Erklärung warum sich die Base immer noch im Netzwerk befindet, ergibt sich aus der Tatsache, dass sich auch das Lithiumion an das freie Elektronenpaar der Aminbase anlagern und eine positiv geladene Spezies mit der Base bilden kann.^[122] Aus diesem Grund wurde an dem Polymer Netzwerk, nach Behandlung mit der LiOH, ein Ionenaustausch in einer Mischung aus gesättigten wässrigen NaCl-Lösung und Methanol vollzogen. Um einen vollständigen Ionenaustausch zu gewährleisten, wurde das Netzwerk in der Mischung eine Nacht gerührt. Am darauffolgenden Tag wurde die Suspension abfiltriert. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt, so dass alle Lithiumionen gegen Natriumionen ausgetauscht wurden. Anschließend wurde die beiden Netzwerk mittels Soxhlet-Extraktion in Methanol gewaschen und bei erniedrigtem Druck und 50 °C getrocknet. Das Produkt mit Diisopropylamin als Base konnte als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 70 % erhalten werden. Das Produkt mit Triethylamin als Base konnte als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 67 % erhalten werden.

Um die genaue Zusammensetzung der beiden Netzwerke aus der Reaktion L und M zu bestimmen wird eine ICP-OES-Untersuchung durchgeführt (siehe Tabelle 8). Der Bor- wie auch der Natriumgehalt der beiden Netzwerke entspricht exakt den berechneten Werten.

	B [%]	Na [%]
berechnet	1,3	2,8
gemessen (Diisopropylamin)	1,2	2,6
gemessen (Triethylamin)	1,2	2,5

Tab. 8: ICP-OES-Untersuchung des resultierenden Netzwerkes aus Reaktion L und M.

Eine weitere Charakterisierung der Netzwerke, im Folgenden als *Li-ABN-2b* bzw. *Na-ABN-2b* bezeichnet, erfolgt über ^7Li -, ^{23}Na -, ^{11}B - und ^{13}C -ssNMR-Messungen. Die ^{11}B - und ^{13}C -ssNMR-Spektren des Li-ABN-2b weisen Signale mit denselben chemischen Verschiebungen auf, welche auch im Spektrum des Li-ABN-2 zu sehen waren. Bei den ^{13}C -ssNMR-Spektren

unterscheiden sich jedoch die Intensitäten einzelner Signale. In Abbildung 24 sind die ^{13}C -ssNMR-Spektren des Li-ABN-2 sowie des Li-ABN-2b abgebildet, um die Signale der beiden Materialien miteinander vergleichen zu können.

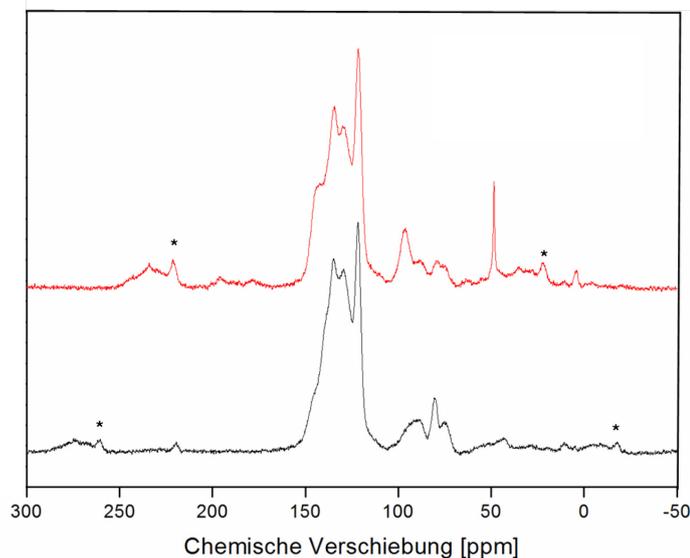


Abb. 24: ^{13}C -ssNMR des Li-ABN-2 (schwarz) und Li-ABN-2b (rot).

Wie bereits erläutert, ist im Li-ABN-2b noch Triethylamin vorhanden, welches im Spektrum anhand der Signale bei 46 ppm und 12 ppm zu erkennen ist. Im Spektrum des Li-ABN-2b ist das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 143,1 ppm sehr viel intensiver zu erkennen als im Spektrum des Li-ABN-2. Im Spektrum des Li-ABN-2 ist dieses Signal nur als Schulter zu sehen. Anhand des Spektrums des Monomers wird das Signal bei 143 ppm im Spektrum des Li-ABN-2b den Kohlenstoffen in der C-F-Bindung sowie dem C_{ipso} -Kohlenstoff des eingebauten Borat-Monomers zugeordnet. Das Li-ABN-2b besitzt im Vergleich zum Li-ABN-2 mehr Borat-Einheiten. Die Intensitäten der drei Acetylsignale sind ebenfalls in beiden Spektren unterschiedlich. Das Signal bei 77 ppm kann dem Kohlenstoff der $(-\text{C} \equiv \underline{\text{C}}-\text{H})$ -Gruppe des Co-Monomers zugeordnet werden. Wohingegen die beiden Kohlenstoffe entstanden durch Homokupplung $(-\text{C} \equiv \underline{\text{C}}-\underline{\text{C}} \equiv \text{C}-)$ bei einer chemischen Verschiebung von 80 ppm und der Kohlenstoff in der $(-\text{C}_{\text{Ar}}-\underline{\text{C}} \equiv \text{C}-)$ -Gruppe bei 90 ppm zu sehen sind. Das mittlere Signal der drei Acetylsignale, hervorgerufen durch Homokupplung, ist im Li-ABN-2b im Vergleich zum Li-ABN-2 wesentlich kleiner, wohingegen das intensivere Signal bei 96 ppm auf eine erfolgreiche Polymerisation hinweist.

Eine ^7Li -ssNMR-Messung wurde vor und nach dem Ionenaustausch durchgeführt. Durch das ^7Li -ssNMR-Messung vor dem Ionenaustausch kann nicht sicher nachweisen, ob sich das

Lithium an das Triethylamin koordiniert hat, da es keine Publikationen gibt, die ^7Li -ssNMR-Spektren an vergleichbaren Komplexen zeigen. Jedoch weist eine chemische Verschiebung von -2,0 ppm im ^7Li -ssNMR-Spektrum des Li-ABN-2b im Vergleich zur der chemischen Verschiebung von -0,3 ppm im ^7Li -ssNMR-Spektrum des Li-ABN-2 auf verschiedene Umgebungen der einzelnen Lithiumionen in den beiden Li-ABNs hin.

Nach dem Austausch der Lithiumionen durch Natriumionen kann durch die ^7Li -ssNMR-Messung keine Lithiumionen mehr nachgewiesen werden. Das Signal bei -26,6 ppm mit einer Linienbreite von 6 MHz (55 ppm) im ^{23}Na -ssNMR-Spektrum hingegen lässt auf einen erfolgreichen Austausch der Lithiumionen gegen Natriumionen schließen (siehe Abbildung 25). Allerdings unterscheidet sich das Signal des Na-ABN-2b deutlich von dem ^{23}Na -Signal des Na-ABN-2, welches eine chemische Verschiebung von -6,9 ppm besitzt. Entsprechend den ^{23}Na -ssNMR-Messungen an $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ von Wu *et al.* können Natriumionen durch die Anwesenheit eines WCAs, hier BPh_4^- , eine starke Hochfeldverschiebung erfahren und Werte von -46 ppm erzielen, sowie eine starke Linienverbreiterung.^[123] Durch die Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung kann es zu einer veränderten Form des Signals kommen, welches jedoch bei der NMR-Messung im Na-ABN-2 nicht aufgetreten war. Die Hochfeldverschiebung von -26,6 ppm weist auf ein relativ freies unkoordiniertes Natriumion hin, hervorgerufen durch die Anwesenheit eines WCA bzw. eines Polymers aus WCA-Einheiten. Die Diskrepanz zwischen den beiden Signalen in den ^{23}Na -ssNMR-Messungen des Na-ABN-2 und des Na-ABN-2b könnte hervorgerufen werden durch die Anwesenheit mehr WCA-Einheiten im dem Netzwerk, was wiederum mehr Natriumionen in den Poren zur Folge hat. Im Na-ABN-2b könnten sich die Natriumionen gegenseitig stärker beeinflussen und die Umgebung der einzelnen Ionen würde sich im Gegensatz zum Na-ABN-2 stärker verändern.

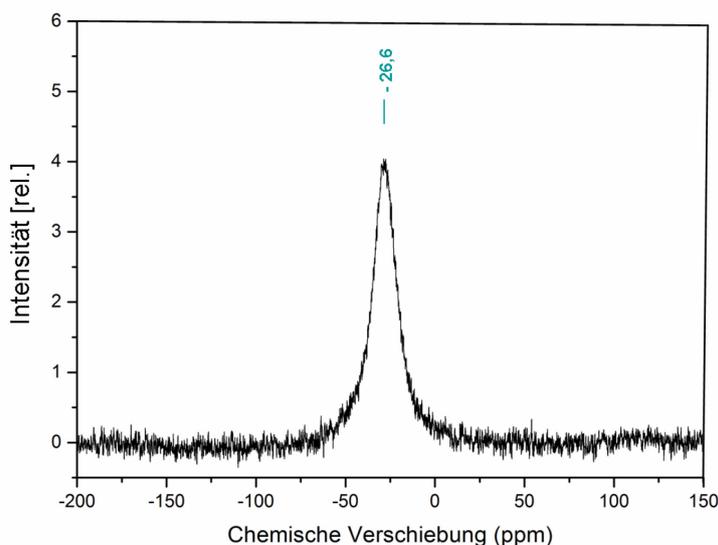


Abb. 25: ^{23}Na -ssNMR des Na-ABN-2b.

Das Polymernetzwerk Na-ABN-2b ist mikroporös und besitzt eine Oberfläche von $375,9 \text{ m}^2/\text{g}$ mit einem Porenvolumen von $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $0,99 \text{ p/p}_0$ (siehe Abbildung 26).

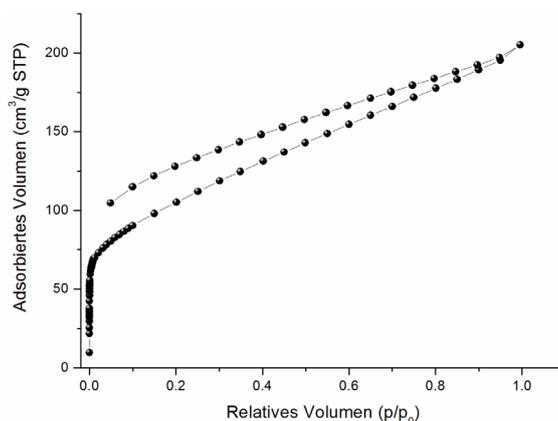


Abb. 26: N₂-Sorptionisotherme bei 77 K des Na-ABN-2b.

Um sicher zu stellen, dass das Polymernetzwerk kein Wasser aus der Umgebungsluft aufnimmt, wird das Na-ABN-2b unter Schutzgas gelagert. Lässt man das Polymernetzwerk an der Luft stehen, ist bereits nach einer Woche keine spezifische Oberfläche in einer N₂-Sorptionmessung mehr zu erkennen, da vermutlich Wasser die Poren verschiebt und sich auch durch Vakuumtrocknung bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht entfernt lässt. Das trockene Polymernetzwerk wird drei Tage an Luft stehen gelassen und anschließend durch eine TGA-Messung unter synthetischer Luft auf seine thermische Stabilität geprüft (siehe Abbildung 27). Bei Temperaturen unter $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erkennt man einen Massenverlust von 5% , welcher einen Verlust

an aufgenommenen Wasser bedeuten könnte. Ab einer Temperatur von 200 °C fängt das Polymernetzwerk an sich zu zersetzen. Ab einer Temperatur von 500 °C kann kein weiterer Massenverlust mehr beobachtet werden. Am Ende der Messung verbleiben 3,3 % der Masse im Messtiegel, vermutlich handelt es sich bei dem Rückstand um Natrium.

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, dass das Polymernetzwerk direkt nach der Synthese unter Schutzgas gelagert werden muss.

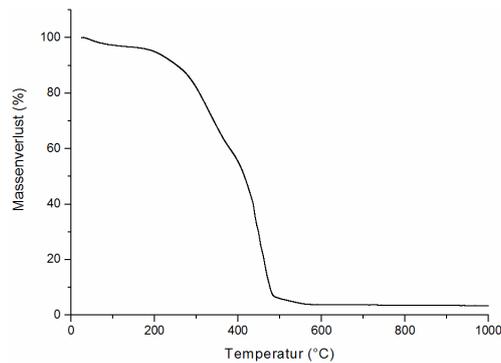
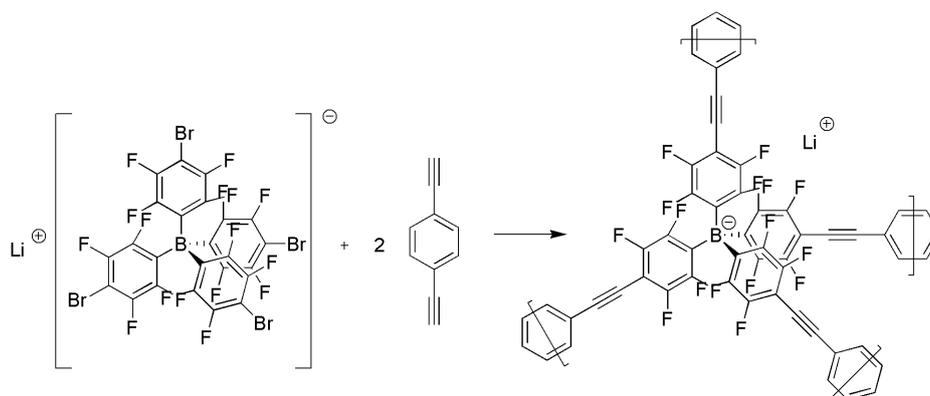


Abb. 27: TGA-Messung des Na-ABN-2b.

Sonogahira-Kupplung von Lithium Tetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats mit 1,4-Diethinylbenzol:

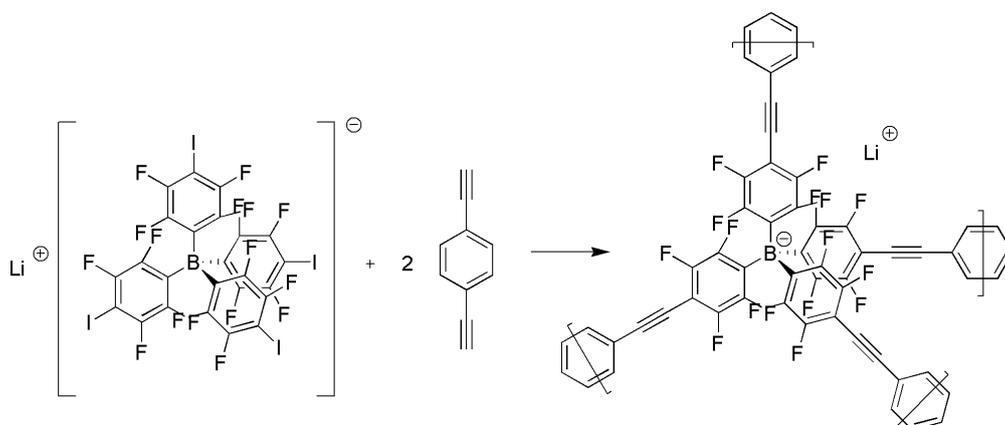


Schema 8: Schematische Darstellung der Co-Polymerisation eines Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat mit 1,4-Diethinylbenzol mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

An dieser Stelle soll nun die Rolle des Co-Monomers getestet werden. Statt eines 1,3,5-Triethinylbenzols wird nun ein 1,4-Diethinylbenzol in einer Co-Polymerisation mit Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat verwendet (siehe Schema 8). Die Bedingungen bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung die bereits zur Bildung des Li-ABN-2 benutzt wurden, werden auch hier verwendet. Das 1,4-Diethinylbenzol wurde in einem molaren Verhältnis von 2:1 zum bromierten Tetrafluorophenylborat-Monomer verwendet. Der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin) palladium(0) wurde mit 2 mol% und das CuI mit 4 mol% zum bromierten Tetrafluorophenylborat-Monomer eingesetzt. Triethylamin wurde sowohl als Base als auch als Lösungsmittel für die Reaktion genutzt. Zusätzlich wurde THF als Lösungsmittel verwendet. Nach der Aufarbeitung war die Ausbeute jedoch recht gering und das entstandene Produkt löste sich in DCM. Ein weiterer Versuch mit höherer Konzentration des Katalysators und des CuI wurde unternommen. Dazu wurden 4 mol% des $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ und 8 mol% des CuI eingesetzt, doch auch in diesem Fall löste sich der anfallende Feststoff wieder in DCM.

Da eine Erhöhung der Katalysatormenge nicht zu der Polymerisation des bromierten Monomers führte, wurde nun das iodierte Monomer mit 1,4-Diethinylbenzol verwendet, da das Iodid eine bessere Abgangsgruppe als das Bromid darstellt (siehe Schema 9).

Sonogahira-Kupplung von Lithium Tetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borats mit 1,4-Diethinylbenzol:



Schema 9: Schematische Darstellung der Co-Polymerisation eines iodierten Tetraphenylborats mit Diethinylbenzol mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

Das 1,4-Diethinylbenzol wird in einem molaren Verhältnis von 2,4:1 zum iodierten Tetrafluorophenylborat-Monomer verwendet. Die optimierten Reaktionsbedingungen für die Bildung von Li-ABN-2 und Li-ABN-2b wurden auch hier verwendet. Der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde mit 2 mol% und das CuI mit 4 mol% zum bromierten Tetrafluorophenylborat-Monomer eingesetzt. Triethylamin wird sowohl als Base als auch Lösungsmittel für die Reaktion benutzt. Zusätzlich wird THF als Lösungsmittel verwendet. Es entsteht ein orangen Feststoff mit einer Ausbeute von 90 %. Der Feststoff wurde mittels Soxhlet-Extraktion zwei Tage mit Methanol gewaschen und anschließend im HV-Ofen bei 50 °C getrocknet. Durch ^{13}C -ssNMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich im resultierten Feststoff noch Triethylamin als Verunreinigung befindet.

Vermutlich wird das Triethylamin, welches als Base fungieren soll, während der Reaktion protoniert und bleibt auf Grund der positiven Ladung in den Poren des negativ geladenen Netzwerkes. Auch das Lithiumion kann sich an das freie Elektronenpaar des Triethylamins anlagern. Am Netzwerk Na-ABN-2b, bei dem dasselbe Problem aufgetreten war, konnte gezeigt werden, dass sich durch Rühren des Netzwerkes in einer Mischung aus einer gesättigten LiOH-Lösung mit Methanol und nachfolgendem Waschen in reinem Methanol diese Verunreinigung minimieren lässt. Das protonierte Triethylamin wird durch LiOH deprotoniert und kann so aus dem Netzwerk ausgewaschen werden. Positive Lithiumionen bleiben zum Ladungserhalt im Netzwerk. Jedoch kann erst durch einen Ionenaustausch mit Natriumionen das restliche Triethylamin entfernt werden.

Aus diesem Grund wurde bei dem entstandenem Produkt ein Ionenaustausch in einer Mischung aus gesättigter NaCl-Lösung und Methanol vollzogen. Anschließend wird das

Netzwerk mittels Soxhlet-Extraktion in Methanol gewaschen und über Nacht bei 50 °C unter reduziertem Druck getrocknet.

Das ^{13}C -ssNMR-Spektroskopie an dem entstandenen Produkt zeigte ähnliche Kohlenstoffumgebungen wie auch schon das Na-ABN-2 und Na-ABN-2b, jedoch zeigte sich durch eine N_2 -Physisorptionsmessung, dass das Produkt keine Oberfläche und somit keine Porosität besitzt.

Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass das Co-Monomer bei der Synthese zu einem geladenen porösen Polymernetzwerk eine wichtige Rolle besitzt. Ein dreifach-funktionalisiertes Co-Monomer, das 1,3,5-Triethinylbenzol, polymerisiert mit dem Borat-Monomer zu einem porösen Polymernetzwerk, wohingegen ein zweifach-funktionalisiertes Co-Monomer, das 1,4-Diethinylbenzol, ein Polymer bildet, welches keine Porosität zeigt.

5.1.4 Anwendung des anionischen Borat-Netzwerk in der Katalyse

Es konnte gezeigt werden, dass im Material Li-ABN-2 Lithiumionen gegen Natriumionen ausgetauscht werden können. Dieser Austausch sollte sich auch auf andere Ionen oder auch auf geladene Komplexe übertragen lassen.

Für Zeolithe konnte gezeigt werden, dass durch Ionenaustausch katalytisch aktive Übergangsmetallionen in die Hohlräume eingelagert werden können. Wird ein organischer Ligand zugegeben, ist es dann sogar möglich im Zeolithkäfig einen metallorganischen Komplex aufzubauen. Diese Methode wurde als „Buddelschiff“-Ansatz bekannt und führte zur Immobilisierung eines molekularen Organometallkatalysators.^[124] Bei solchen Übergangsmetallkomplexe in Zeolithen sind vor allem enzyminspirierte, anorganische Katalysatoren von Interesse.^[125,126] Mangan(II)-bipyridin-Komplexe ($[\text{Mn}(\text{bpy})_2]\text{X}$) können als Katalysatoren für die Oxidation von Alkenen und Alkanen verwendet werden,^[127] aber ihre katalytische Aktivität ist unter anderem durch ihre Tendenz zur Selbstoxidation und zur Dimerisierung über μ -Oxo-Brücken eingeschränkt.^[128,129] Aus diesem Grund wurde in einer wegweisenden Arbeit $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ in einem Zeolithen immobilisiert und dadurch seine Stabilität in der Katalyse und seine Wiederverwendbarkeit verbessert (siehe Abb. 28).^[130,131,132,133,134]

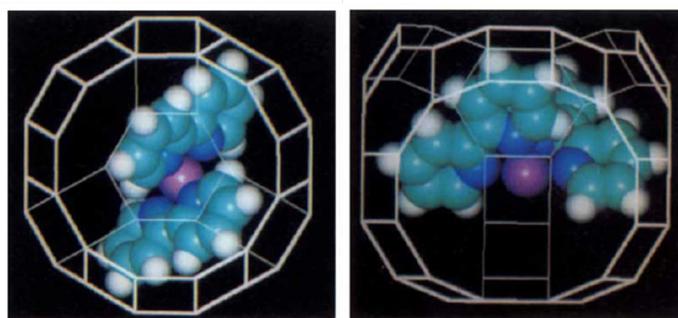
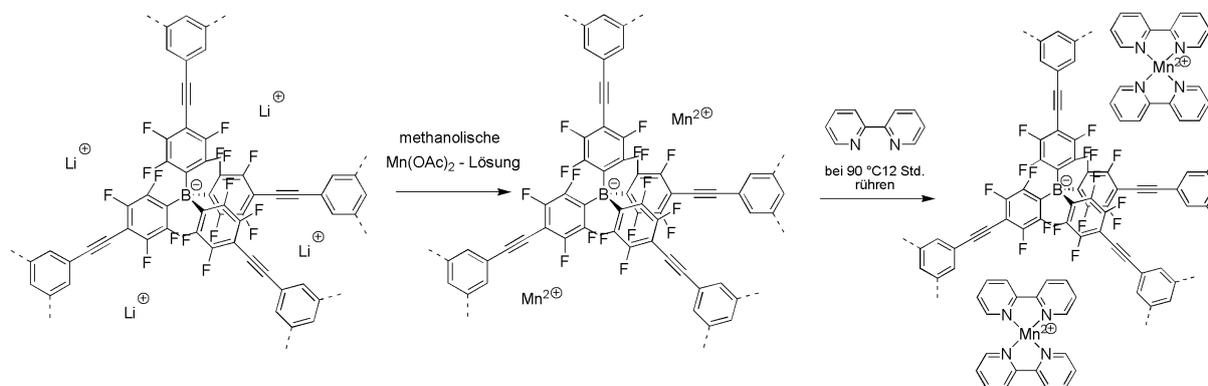


Abb. 28: Die schematische Darstellung eines im Supercäfig eines Zeolithen Y immobilisierten cis- $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$.^[130]

Mit einem ähnlichen Verfahren wird $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ im ABN immobilisiert, wobei dieselbe „Buddelschiff“-Strategie genutzt wurde, obwohl man vermuten kann, dass das weiche und amorphe ABN anders als die steifen Käfige, die man in Zeolithen findet, zur Immobilisierung des Komplexes allein durch sterische Hinderung nicht geeignet ist. Es darf jedoch angenommen werden, dass der kationische Komplex aufgrund der entgegengesetzten Ladung

des ABN im Netzwerk verbleiben müsste. Die offene Netzwerkstruktur des ABN mit einem mittleren Porendurchmesser von ungefähr 1,5 nm bietet genug Platz für $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ und es darf weiterhin angenommen werden, dass Substrat wie Produkt ohne größere Einschränkungen hinein und heraus diffundieren können.



Schema 10: Schema der Synthese eines immobilisierten MnL_2^{2+} -Komplex in einem ABN und die katalytische Oxidation von Styrol.

Der erste Schritt der Synthese eines ABN mit immobilisiertem $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (siehe Schema 10) war ein Austausch von Lithium gegen Mangan, indem Li-ABN-2 in einer Mangan(II)-acetat-Lösung gerührt wurde. Dabei müssen jeweils zwei Lithiumionen durch ein Manganion ersetzt werden, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten. Das resultierende Mn-ABN zeigte kein ^7Li -NMR-Signal. Seine Oberfläche war mit $499 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kleiner als die von Li-ABN-2 wie auch das Porenvolumen von $0,50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (siehe Abbildung 23). Um den immobilisierten Komplex zu bilden, wurde Mn-ABN in geschmolzenem 2,2'-Bipyridyl (Schmp.: $70 \text{ }^\circ\text{C}$) bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit Dichlormethan gewaschen, um überschüssigen Liganden zu entfernen. Die Oberfläche und das Porenvolumen erniedrigten sich dabei weiter auf $398 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (siehe Abbildung 28).

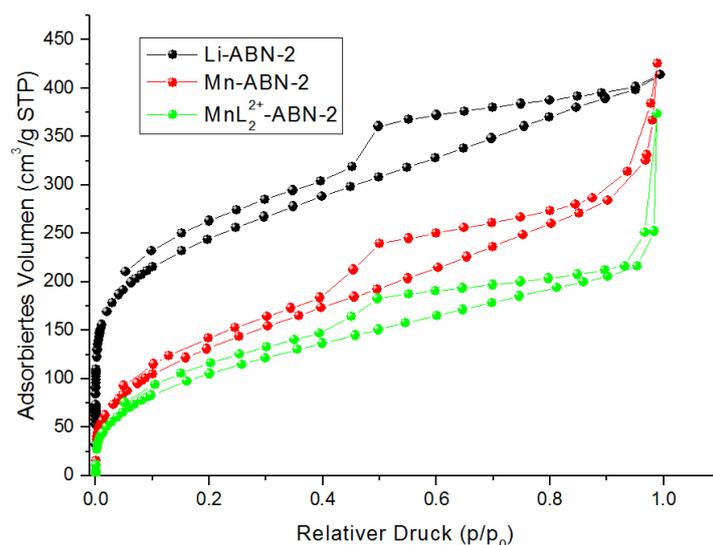


Abb. 28: N_2 -Sorption Isotherme bei 77 K von Li-ABN, Mn-ABN und MnL_2^{2+} -ABN.

Ein weiterer Hinweis auf die erfolgreiche Immobilisierung von $[Mn(bpy)_2]^{2+}$ waren zwei schwache Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum von $[Mn(bpy)_2]^{2+}$ -ABN bei 300 nm und 251 nm, die im Spektrum von Li-ABN fehlen und die auf einen p-p*-Übergang der Pyridinringe der Liganden zurückzuführen waren (siehe Abbildung 29).^[132]

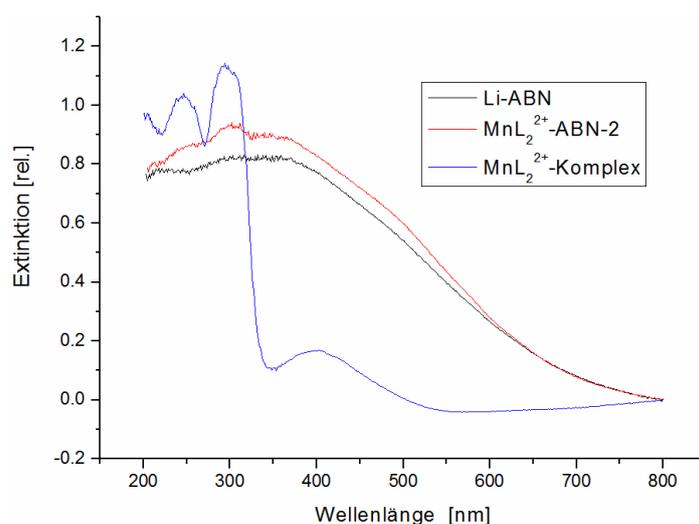


Abb. 29: UV-Vis-Spektrum des Li-ABN, des MnL_2^{2+} -ABN-2 und des MnL_2^{2+} -Komplexes.

Der Austausch von Lithium- gegen Manganionen wurde zudem ESR-spektroskopisch belegt. Das Spektrum des Mn-ABNs (siehe Abb. 30) wird durch ein intensives, unstrukturiertes Signal mit einem Landé-Faktor g von 2.00 dominiert, das stabilen Radikalen im Polymernetzwerk zugeordnet werden kann, was für große konjugierte, organische Materialien erwartet wird.^[135,136,137] Das Spektrum zeigt des Weiteren die typischen sechs Linien der Hyperfeinstruktur, die für $[Mn(bpy)_2]^{2+}$ charakteristisch ist und die gefundenen Werte liegen

sehr nahe am isotropen g - und A -Tensor. Zusätzlich wurde das im ABN immobilisierte $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ ESR-spektroskopisch untersucht (siehe Abb. 31). Das Muster des $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]$ -ABNs ist sehr ähnlich des Mn-ABNs, jedoch treten neben den erlaubten Übergängen die verbotenen Übergänge mehr in Erscheinung, möglicherweise hervorgerufen durch eine chemische Veränderung in der Manganumgebung. Zwischen jedem Paar der sechs erlaubten Übergänge ist ein teilweise aufgelöstes Paar von verbotenen Übergängen mit geringer Intensität zu erkennen.^[138,139] Wie zu erwarten ist eine mögliche Superhyperfinaufspaltung (neun Linien), zurückzuführen auf die Koordination durch vier Stickstoff-Donoratome der Bipyridinliganden, nicht aufgelöst, da sie vermutlich von den relativ breiten Linien der sechs erlaubten Übergänge überlagert wird. Die Intensitäten der Signale stimmen in allen Fällen gut mit der angenommenen Mn^{2+} -Konzentration des Netzwerks überein.

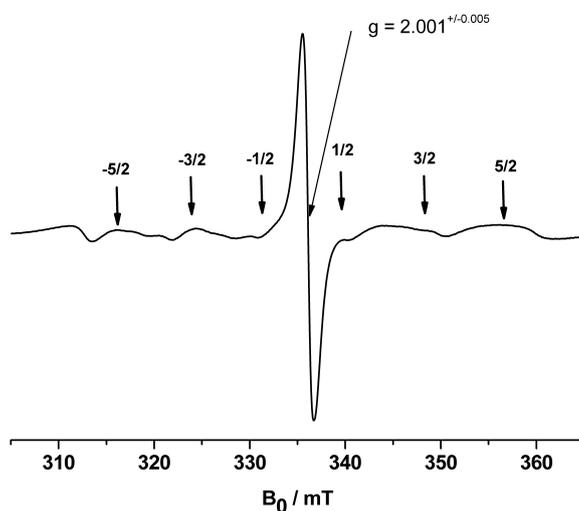


Abb. 30: X-Bande des ESR-Spektrum bei 120 K des Mn-ABN.

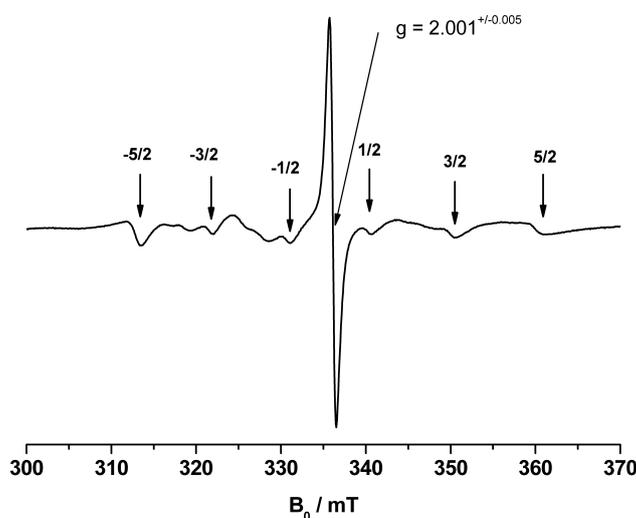


Abb. 31: X-Bande ESR Spektrum bei 120 K des MnL_2 -ABN.

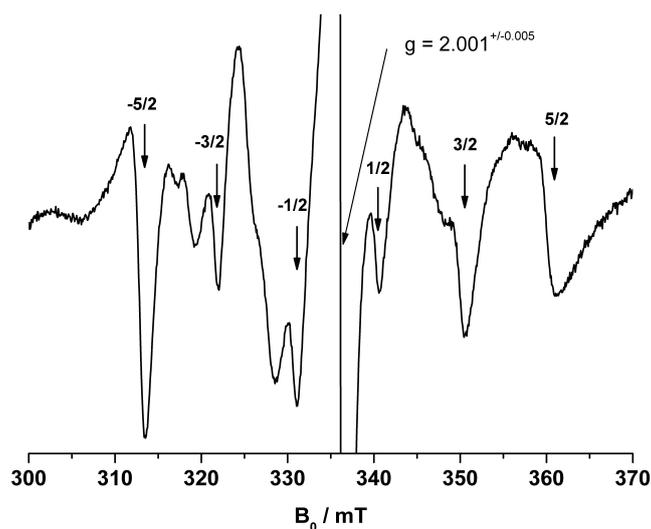


Abb. 31a: X-Bande ESR Spektrum bei 120 K des $\text{MnL}_2\text{-ABN}$ (um etwa 10x vergrößert).

Um die katalytische Aktivität des immobilisierten $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ im ABN zu testen, wurde eine Oxidation von Styrol zu Styroloxid (So) und Benzaldehyd (Bz) als Modellreaktion durchgeführt. Die Styroloxidation wurde mit $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}\text{-ABN-2}$ als Katalysator bei 80 °C in Acetonitril und mit Sauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt. Innerhalb einer Stunde kommt es zu einem vollständigen Umsatz und die Styroloxid-Selektivität beträgt 65%. Die Selektivität stieg in den zwei nachfolgenden Läufen sogar auf einen Wert von 81% (siehe Tabelle 11). Umsatz und Selektivität dieser Reaktion sind sehr viel höher als bei der Reaktion ohne Katalysator und auch höher als mit Mn-ABN und sogar mit dem reinen $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Komplex als Katalysator (siehe Tabelle 9). Allerdings ist die Löslichkeit des reinen Komplexes in Acetonitril gering, weshalb hier keine rein homogene Katalyse vorliegt und der Vergleich erschwert ist. $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}\text{-ABN}$ ist ein Katalysator, der in den ersten drei Durchläufen recycelbar und stabil war.

Katalysator	Styrol-umsatz [%]	Produktselektivität [%]		
		So	Bz	andere
$[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}\text{-ABN}$				
1. Lauf	100	65	8	27
2. Lauf	99	81	9	10
3. Lauf	98	81	9	10
$[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$	84	76	14	10
Mn-ABN-2	77	75	17	8
Referenzreaktion	39	71	24	5

Tab. 9: Katalytische Ergebnisse der Oxidation des Styrols mit $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}\text{-ABN-2}$.

Eine Kinetikstudie zeigte keine signifikante Änderung der Aktivität. Es wurde nach jeweils 15 Minuten eine Probe entnommen und mittels Gaschromatographen wurde der Verlauf der Oxidation verfolgt. Ebenfalls belegten Heißfiltrationsexperimente zudem, dass der Umsatz nach dem Entfernen des Netzwerks aus der Reaktionsmischung der der Referenzreaktion ohne Katalysator entspricht, was die Immobilisierung des Metallkomplexes im Netzwerk belegt (siehe Abb. 32).

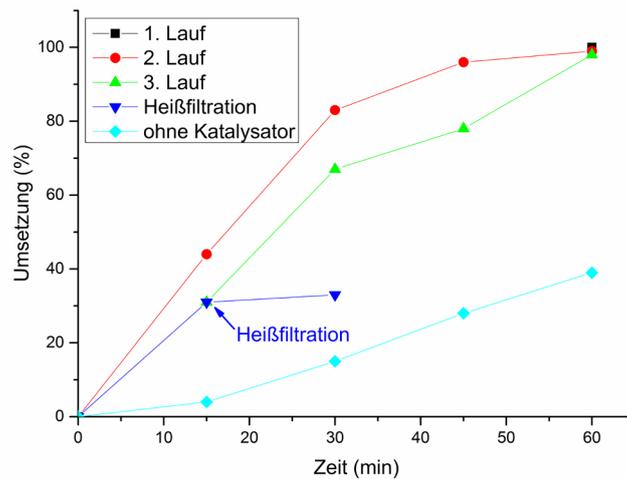


Abb. 32: Diagramm über die Umsetzung nach der Zeit. Zur besseren Verdeutlichung wurde bei dem Heißfiltrationsexperiment die Referenzreaktion ohne Katalysator subtrahiert.

5.2 Geladene poröse kationische Phosphonium-Netzwerke

Das positiv geladene Gegenstück zu einem negativ geladenen Tetraphenylborat als Wiederholungseinheit im Polymernetzwerk stellt in dieser Arbeit ein Tetraphenylphosphonium dar. Wie bereits im Kapitel „*Schwach koordinierende Kationen*“ besprochen, handelt es sich bei einem Tetraphenylphosphonium um ein schwach koordinierendes Kation. Durch die Einführung polymerisierbarer Gruppen an das Kation kann ein funktionalisiertes Tetraphenylphosphonium-Salz zu einem positiv geladenen Netzwerk polymerisiert werden, welches dann Anionen in den Poren tragen sollte.

Erste Arbeiten auf diesem Gebiet wurde 2012 von Zhang *et al.* vorgestellt (siehe „*Geladene organische Polymere*“). Wie bereits beschrieben wurde ein chloriertes Tetraphenylphosphonium als Monomer verwendet, das Bromidanionen als Gegenionen aufwies. Die Polymerisation dieses Monomers erfolgte über eine Yamamoto-Ullmann-Kreuzkupplung. Jedoch zeigte sich bei der Charakterisierung, dass es sich bei dem entstanden Produkt nicht um das gewünschte Material handelte, sondern es lag ein Polymer vor, welches sich aus verbrückten Triphenylphosphan- sowie Tetraphenylphosphonium-Einheiten zusammensetzte.

Die Synthesestrategie zu den hier vorgestellten positiv geladenen Polymernetzwerken ist ähnlich der Strategie, welche für die Bildung der anionischen Netzwerke verwendet wurde. Im Kapitel „*Anionisches Borat-Netzwerk mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplung*“ wird beschrieben, dass es zu C-B-Bindungsbrüchen innerhalb des Borat-Monomers kommt wenn eine Yamamoto-Ullmann-Kupplung als Polymerisationsreaktion mit ausschließlich dem geladenen Monomer angewendet wird. Zur Erklärung wurde die Löwenstein-Regel herangezogen, die besagt, dass sich bei der Bildung von Zeolithen nie zwei geladene aluminiumhaltige Tetraederbausteine miteinander verknüpfen. Somit wäre es bei einer Polymerisation ungünstig, wenn zwei geladene Borathaltige Tetraederbausteine miteinander verknüpfen würden ohne dass ein vermittelnder ungeladener Tetraederbaustein dazwischen eingebaut ist. Aus diesem Grund wird zur Synthese eines Li-ABN-1 ein Tetraphenylmethan als ungeladener vermittelnder organischer Tetraederbaustein verwendet. Diese Hypothese zur Anwendung der Löwenstein-Regel könnte der Grund sein, weshalb es auch bei der Polymerisation der chlorierten Tetraphenylphosphonium-Salze bei Zhang *et al.* zu P-C-Bindungsbrüchen kam.

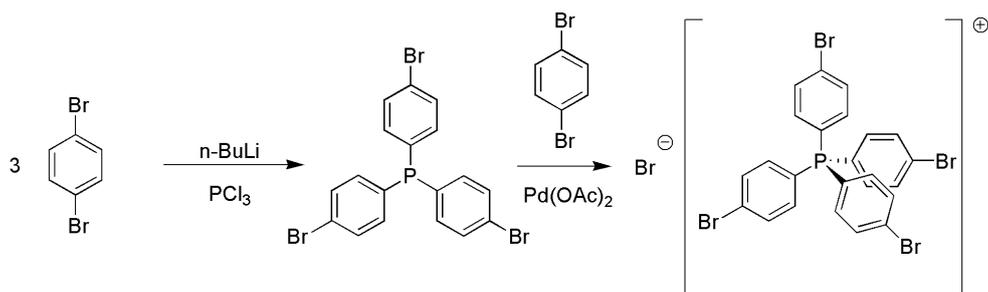
Aus diesem Grund führte eine Synthesestrategie über eine Co-Polymerisation eines funktionalisierten Tetraphenylphosphoniums mit einem funktionalisierten Tetraphenylmethans mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplung. Es wurde nur ein Monomer synthetisiert, welches als polymerisierbare Gruppe in *para*-Position zum Phosphor-Zentrum Bromidgruppen trägt. Das Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromid kann in zwei Schritten synthetisiert werden.

Ein weiterer Syntheseweg, welcher bereits zur Bildung eines anionischen Netzwerks führte, wird auch zur Synthese eines kationischen Netzwerkes benutzt. Es handelt sich dabei um die Sonogashira-Hagihara-Kupplung eines funktionalisierten, geladenen Tetraederbausteins mit einem ungeladenen vermittelnden Baustein einem Triethynylbenzol. Bei der Polymerisation des Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromids mit einem 1,3,5-Triethynylbenzol als Co-Monomer sollten die gleichen Reaktionsbedingungen verwendet werden, die bereits zur erfolgreichen Bildung des Li-ABN-2 und Li-ABN-2b führten.

Die folgenden Experimente wurden in Kooperation mit Aneta Schimanowitz durchgeführt, bzw. anknüpfend an ihre Arbeiten fortgeführt. Teile dieser gemeinsamen Arbeit sind in ihrer Masterarbeit zu finden.

5.2.1 Synthese des Monomers

Die Synthese des Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromids orientiert sich an der Masterarbeit von Aneta Schimanowitz, jedoch wird mit veränderten Reagenzienmengen bei der Bildung des Tris-4-bromophenylphosphans gearbeitet. Auf diesem Weg konnte die Aufarbeitung des Tris-4-bromophenylphosphans vereinfacht werden.



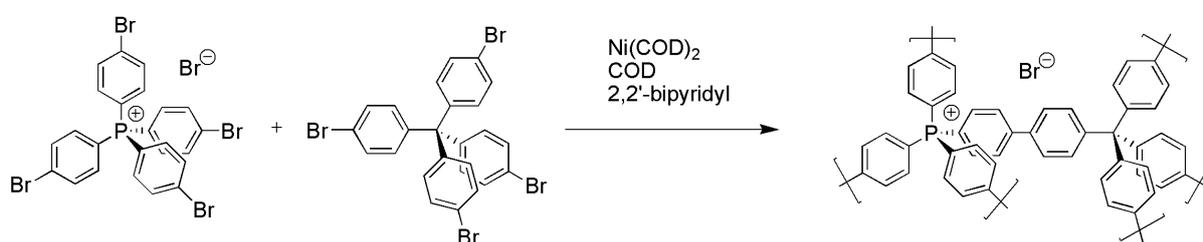
Schema 11: Schematische Darstellung der Reaktion zum Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromids.

Die Synthese eines Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromids geschieht in zwei Schritten (siehe Schema 11). Im ersten Schritt wurde 1,4-Dibrombenzol mit äquivalenten Mengen an $n\text{-BuLi}$ versetzt und darauffolgend mit Phosphortrichlorid zu einem Tris-4-bromphenylphosphan umgesetzt. Diese Syntheseroute, welche ein Lithiierung mit anschließender Metathesereaktion beinhaltet, wurde bereits ausführlich in Kapitel „*Geladene poröse anionische Boratnetzwerk; Synthese des Monomers*“ behandelt. Der Vorteil der Synthese des Tetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat oder auch Tetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat ist, dass durch eine elektrophile Substitution eines 1-Lithium-4-Halogen-Tetrafluorobenzols an ein *in situ* gebildetes Triphenylboran-Derivats die vierte Phenylgruppe an das Bor-Zentrum koordiniert wird. Im Falle des Tris-4-bromophenylphosphans kann erst mit Hilfe einer Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion die vierte Phenylgruppe eingeführt werden. Es entsteht ein Salz bestehend aus einem bromierte Tetraphenylphosphonium-Kation mit einem Bromid-Anion. Aus diesem Grund sind zwei Schritte erforderlich.

Im zweiten Schritt wurde das Tris-4-bromophenylphosphan in *o*-Xylol gelöst und 1,4-Dibrombenzol sowie 10 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Katalysator zugegeben und bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ 48 Stunden gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromids als weißes Produkt mit einer Ausbeute von 30 % erhalten. Die Charakterisierung und die Bestätigung der Reinheit des Produktes erfolgte über eine ^1H -, ^{31}P -, und ^{13}C -NMR-Messung (siehe Anhang).

5.2.2 Kationische Phosphonium-Netzwerke mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplung

In der Masterarbeit von Aneta Schimanowitz wird bei der Co-Polymerisation der Monomere Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromid und Tetrakis(4-bromophenyl)methan mit einem leichten Überschuss an Tetrakis(4-bromophenyl)methan gearbeitet. Es ergeben sich Ausbeuten von über 100 %, was darauf schließen lässt, dass überschüssiges Tetrakis(4-bromophenyl)methan eingebaut wurde. Anknüpfend an diese gemeinsame Arbeit wird im Folgenden mit dem Verhältnis von 1:1 gearbeitet, d. h. dass die beiden Monomere werden in denselben molaren Mengen eingesetzt.



Schema 12: Schematische Darstellung der Co-Polymerisation des Tetrakis(4-bromophenyl)phosphoniumbromids mit Tetra(4-bromophenyl)methan.

In Schema 12 ist die Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktion der beiden funktionalisierten Tetraederbausteine schematisch dargestellt. Die Reaktionsbedingungen zur Synthese von Li-ABN-1 wurden beibehalten. Es wurden 1,3 Äquivalente bezogen auf die Anzahl der funktionellen Bromid-Gruppen des 2,2'-Bipyridyl, des 1,5-Cyclooctadiens sowie des Ni(cod)₂ eingesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein gelber Feststoff erhalten, welcher unlöslich in den gängigen Lösungsmitteln war. Eine Ausbeute von 97 % wurde erreicht.

Die Charakterisierung des Materials erfolgt durch eine ¹³C- und ³¹P-ssNMR-Messung (siehe Abbildung 33). Die Signale bei $\delta = 143, 138, 129, 125$ und 63 ppm in der ¹³C-ssNMR-Spektrum zeigt fünf verschiedene Kohlenstoffumgebungen. Das Signal bei 63 ppm wird dem zentralen quartären C-Atom, welches mit vier Phenylgruppen verbunden ist, zugeordnet. Das Signal des C_{Ar}-H der Tetraphenylphosphonium-Einheit ist bei einer chemischen Verschiebung von 125 ppm zu erkennen. Das Signal bei 129 ppm kann dem C_{Ar}-H der Tetraphenylmethan-Einheit zugeordnet werden und das Signal bei 137 ppm entspricht der C_{Ar}-C_{Ar}-Atome, sowie die zum Phosphor verbundenen Kohlenstoffen. Die aromatischen Kohlenstoffe neben den zentralen Kohlenstoffen in der Tetraphenylmethan-Einheit besitzen eine chemische Verschiebung von 143 ppm.

Das ^{31}P -ssNMR-Spektrum des Materials zeigt ein intensives Signal bei etwa 24 ppm (siehe Abbildung 33). Diese Verschiebung ist vergleichbar mit der Verschiebung des Tetrakis(4-Bromphenyl)-phosphonium-bromids, welches als Monomer eingesetzt wurde. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Zhang^[85] ist hier im ^{31}P -ssNMR-Spektrum nur ein Signal zu erkennen. Daraus ist zu schließen, dass die zusätzlichen nicht-geladenen Monomeren in der Lage sind, die geladenen Phosphonium-Einheiten im Polymernetzwerk zu stabilisieren.

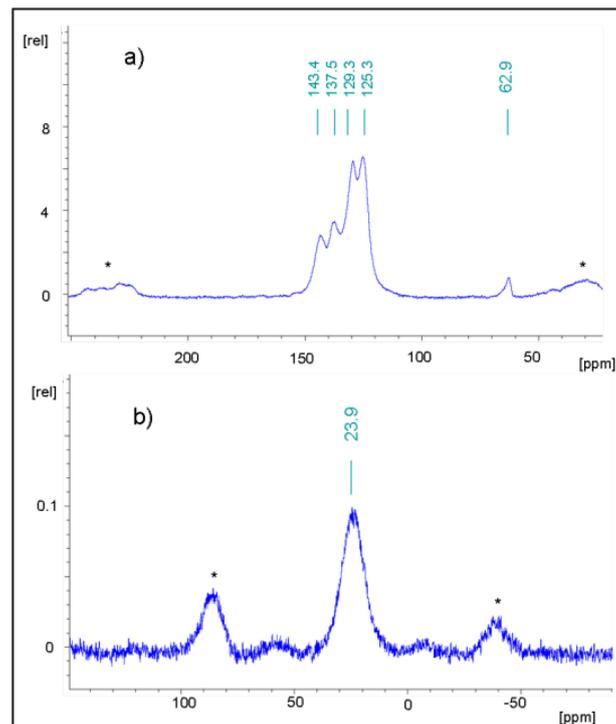


Abb. 33: a) ^{13}C -ssNMR-Messung des CPN-1-Br b) ^{31}P -ssNMR-Messung des CPN-1-Br.

Da das Netzwerk aus verbundenen Tetraphenylphosphonium-Einheiten besteht, kationisch geladen ist und in den Poren Bromidionen als Gegenion trägt, wurde dem Netzwerk der Name Kationisches (oder eng. *Cationic*) Phosphonium Netzwerk, kurz *CPN-1-Br*, gegeben.

Die Porosität von CPN-1-Br wird durch Messung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K charakterisiert (siehe Abbildung 34). Die Messung zeigt eine Typ-I-Isotherme, deren Hysteresekurve bei sehr kleinen Relativdrücken nicht vollständig schließt. Dieses Phänomen beobachtet man bei weiche Polymernetzwerken öfters.^[10] Eine BET-Oberfläche von 1455 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ wird bei einem relativen Druckbereich von 0,1 bis 1 P/P_0 für das Netzwerk berechnet. Das Gesamtporenvolumen beträgt 1,0 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ bei 0,99 P/P_0 .

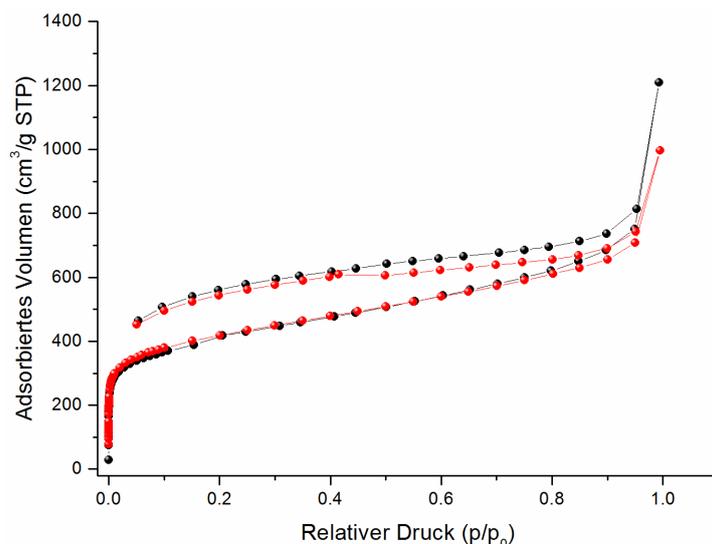


Abb. 34: N₂-Sorptionisotherme bei 77 K des CPN-1-Br (schwarz) und des CPN-1-Cl (rot).

Wie im Falle des Li-ABN-2 können die Gegenionen nach der Synthese ausgetauscht werden. Die Bromionen können einfach und vollständig durch Chloridionen (CPN-1-Cl) ausgetauscht werden, indem man das CPN-1-Br in einer Mischung aus gesättigter Natriumchlorid-Lösung und Methanol rührt. Nach dem Ionenaustausch besitzt das Polymer CPN-1-Cl eine größere Oberfläche von 1504 m² g⁻¹ mit einem Porenvolumen von 1,0 cm³ g⁻¹.

Zur Berechnung der Porengrößenverteilungen wurde eine „NLDFT-slit pores on carbon“-Methode verwendet (siehe Abbildung 35). Die Porengrößenverteilungen zeigen, dass die meisten Poren einen Durchmesser von unter 20 Å besitzen und somit ist das Material mikroporös. Berechnet nach dieser Methode konzentriert sich die Verteilung der Porendurchmesser in CPN-1-Br und CPN-1-Cl auf einen Wert von 16 Å, ähnlich wie für PPN-6.

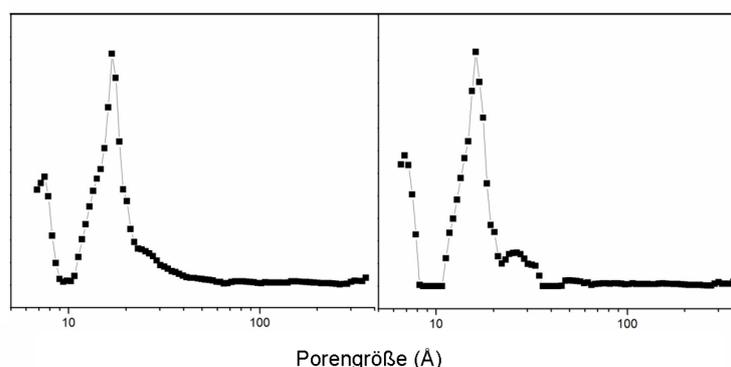


Abb. 35: Porengrößenverteilung des CPN-1-Br (links) und CPN-1-Cl (rechts).

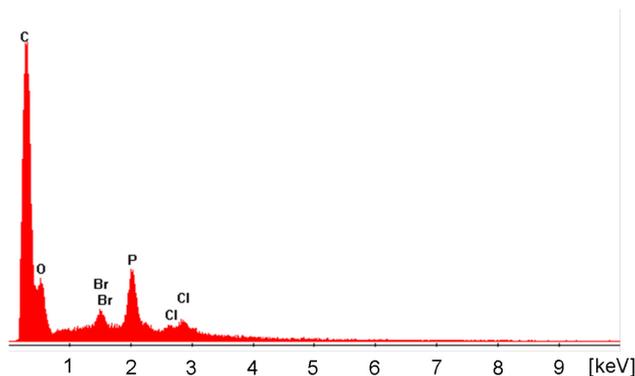


Abb. 36: EDX-Spektrum des CPN-1-Br.

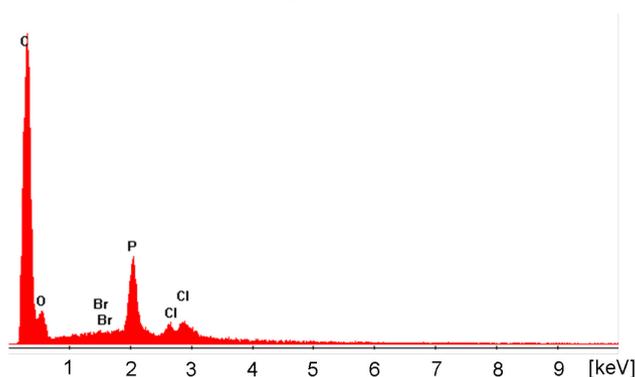


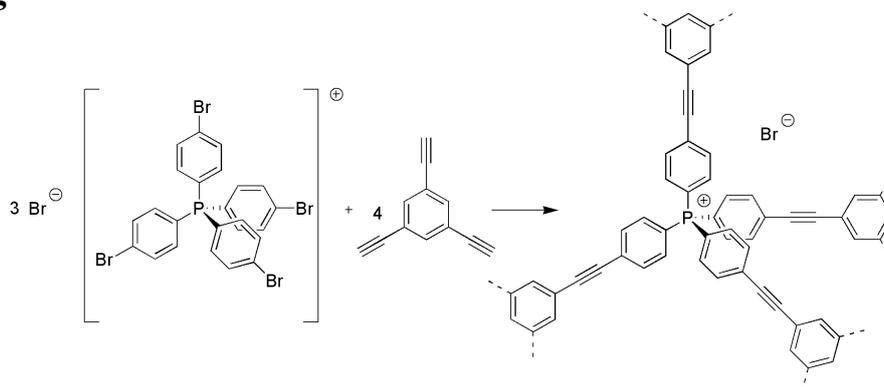
Abb. 37: EDX-Spektrum des CPN-1-Cl.

Ein EDX-Spektrum kann Aufschluss über die Elementzusammensetzung des Materials geben. Die Energie der emittierenden Röntgenstrahlung ist hierbei elementspezifisch. Das EDX-Spektrum des CPN-1-Br zeigte, dass das Material aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Brom, Phosphor und Chlor zusammengesetzt war (siehe Abbildung 36). Der Sauerstoff könnte aus eingebauten Triphenylphosphanoxid-Einheiten stammen, der Gehalt ist jedoch gering. Bei der Aufarbeitung des Yamamoto-Ansatzes wird eine konzentrierte HCl-Lösung zur Reaktionsmischung zugegeben. Durch das Rühren des ausgefallenen Netzwerkes in einer HCl-haltigen Reaktionsmischung kam es unwillkürlich zu einem Ionenaustausch von Bromid- zu Chloridionen. Im EDX-Spektrum des CPN-1-Cl kann keine Röntgenlinie erkannt werden, welche spezifisch für Brom ist (siehe Abbildung 37). Somit kann auf einen erfolgreichen Ionenaustausch geschlossen werden.

Erfolgreich konnte ein poröses kationisch-geladenes Polymernetzwerk synthetisiert werden, welches fortan mit CPN-1-Br bezeichnet wird. Die zusätzlichen nicht-geladenen Tetraphenylmethan-Einheiten sind in der Lage, die geladenen Phosphonium-Einheiten im Polymernetzwerk zu stabilisieren. Anhand der Struktur von alternierenden geladenen und

ungeladenen Einheiten im molekularen Gerüst des Polymers mit Gegenionen in den Poren, kann dieses Polymernetzwerk als „organischer Zeolith“ bezeichnet werden.

5.2.3 Kationische Phosphonium-Netzwerke mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung



Schema 13: Schematische Darstellung der Co-Polymerisation eines Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromid mit 1,3,5-Triethynylbenzol mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

Ein weiterer Syntheseweg zur Synthese eines kationischen Netzwerkes ist die Co-Polymerisation des Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromids mit 1,3,5-Triethynylbenzol unter Verwendung einer Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion (siehe Schema 13). Die Reaktionsbedingungen wurden gemeinsam mit Aneta Schimanowitz optimiert. Anfänglich wurden dieselben Reaktionsbedingungen verwendet, welche bereits zur erfolgreichen Bildung des Li-ABN-2 und Li-ABN-2b führten. Später wurde anstelle von THF DMF genutzt, da das Monomer in DMF besser löslich ist als in THF. Des Weiteren wurde die Katalysatormenge auf das Doppelte erhöhte und einen Überschuss an Co-Monomer verwendeten.

Die Synthesemethode des Materials wurde gemäß der gemeinsamen Arbeit mit Aneta Schimanowitz wiederholt, jedoch wurde das Material länger bzw. in verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen und zusätzlich länger getrocknet.

In der IR-Messung des Produktes im Vergleich zu der IR-Messung des Monomers, kann durch das Verschwinden der charakteristischen Arylbromid Bindung bei 1065 cm^{-1} auf eine hohe Vernetzung schließen.

Ein ^{13}C -ssNMR-Spektrum des Produkts zeigen sich sechs verschiedene Signale (siehe Abbildung 38). Die chemische Verschiebung bei 89 ppm kann den Acetylen-Gruppen zugeordnet werden. Das Signal der aromatischen Kohlenstoffatome der beiden Monomere, welche direkt mit der Acetylengruppe verbunden sind, erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 122 ppm. Die intensiven Signale bei 126 ppm und 130 ppm können dem

C_{Ar-H} der Tetraphenylphosphonium-Einheit sowie der 1,3,5-Triethinylbenzol zugeordnet werden. Das Signal der C_{Ar-P} -Atome kann nur als Schulter des breiten Signals im Bereich zwischen 133 ppm auf 143 ppm beobachtet werden.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Materials zeigt ein intensives Signal bei 25 ppm (siehe Abbildung 38b). Diese Verschiebung ist vergleichbar mit der Verschiebung für das Tetrakis(4-Bromophenyl)phosphonium-bromid, welches als Monomer eingesetzt wurde. Kein weiteres Signal ist zu erkennen, das auf einen P-C-Bindungsbruch während der Polymerisation hinweisen würde. Daraus lässt sich schließen, dass die zusätzlichen nicht-geladenen Monomeren in der Lage sind die geladenen Phosphonium-Einheiten im Polymernetzwerk zu stabilisieren.

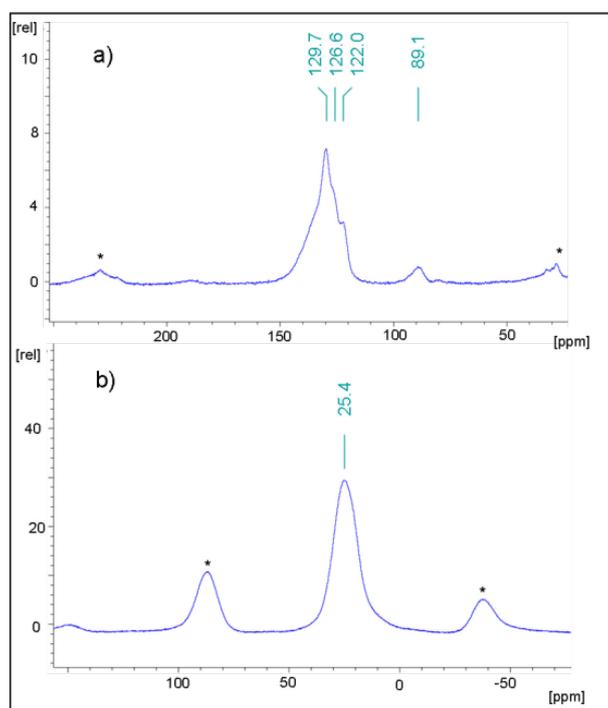


Abb. 38: a) ^{13}C -ssNMR-Messung des CPN-2-Br b) ^{31}P -ssNMR-Messung des CPN-2-Br.

Das Produkt, im Folgenden als CPN-2-Br, wird mittels einer Messung der Stickstoff-Physisorption (siehe Abbildung 39) charakterisiert. Es kann eine BET-Oberfläche von $540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ berechnet werden, mit einem Porenvolumen von $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Das CPN-2-Br besitzt somit eine höhere Oberfläche als das Produkt, welches Aneta Schimanowitz in ihrer Masterarbeit publizierte und als CPN-Br bezeichnet wurde. Für CPN-Br wurde eine Oberfläche von $329 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ angegeben, es zeigte sich aber, dass sich diese durch gründliches Aufarbeiten auf einen Wert von $540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhöhen lässt. Diese höhere Oberfläche ist zurückzuführen auf die hier verwendete ausgedehnte Aufarbeitung des Polymernetzwerks.

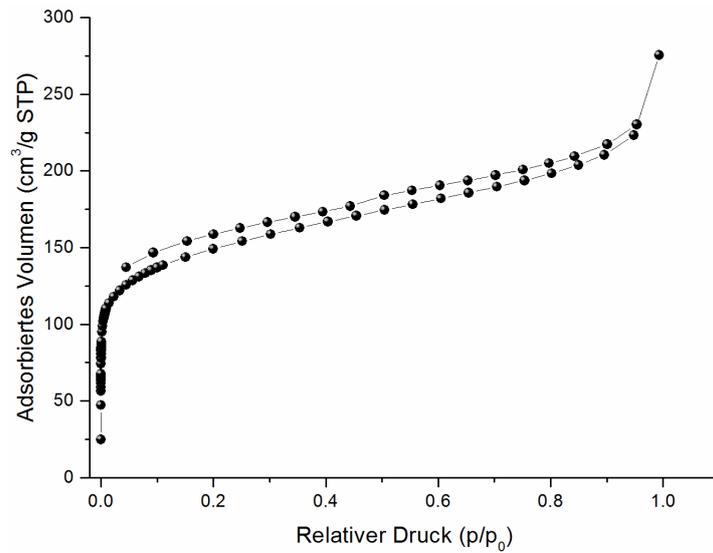


Abb. 39: N₂-Sorptionisotherme bei 77 K des CPN-2-Br.

Erfolgreich konnte ein zweites poröses kationisch-geladenes Polymernetzwerk synthetisiert werden, welches fortan mit CPN-2-Br bezeichnet wird. Auch bei diesem Polymer kann anhand der Struktur von alternierenden geladenen und ungeladenen Einheiten im molekularen Gerüst des Polymers mit Gegenionen in den Poren, das Polymernetzwerk als „organischer Zeolith“ bezeichnet werden.

5.2.4 Anwendung der kationische Phosphonium-Netzwerke als CO₂-Speichermaterial

Ein Quadrupol kann aufgefasst werden als vier gleich große Ladungen (zwei positive und zwei negative), die jeweils an den Ecken eines Quadrats angebracht sind. Die Ladungsvektoren addieren sich zu null, aus diesem Grund besitzt ein Quadrupol kein Dipolmoment. Durch die elektrische Polarisierbarkeit des von Molekülen mit Quadrupolmoment kann unter den Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes ein Dipolmoment induziert werden, welches mit dem elektrischen Feld in Wechselwirkung tritt. CO₂ besitzt ein starkes elektrisches Quadrupolmoment.

Um in einem Netzwerk eine große Menge an Gas speichern zu können, muss eine hohe Wechselwirkung zwischen Adsorbent und Adsorbat vorliegen. Durch das Einführen von Ladungen in ein Polymernetzwerk kann sich ein elektrisches Feld zwischen Netzwerk und den Ionen in den Poren aufbauen, welches mit CO₂ in Wechselwirkung treten kann. Dies könnte zu einer erhöhten Aufnahme von CO₂ im Vergleich zu einem ungeladenen Netzwerk führen. Des Weiteren ist es interessant zu untersuchen, ob ein Ionenaustausch innerhalb eines solchen Netzwerks die Sorptionseigenschaften beeinflusst. Die unterschiedlichen Größe der Gegenionen oder deren Lewis-Säurestärke können hier einen erheblichen Einfluss haben.

CO₂-Sorptionmessungen wurden für alle drei Netzwerke (CPN-1-Br, CPN-1-Cl und CPN-2-Br) bei 273 K und 195 K bis zu einem Druck von 1 bar durchgeführt (siehe Abbildung 40 und Abb. A27 und A28 im Anhang).

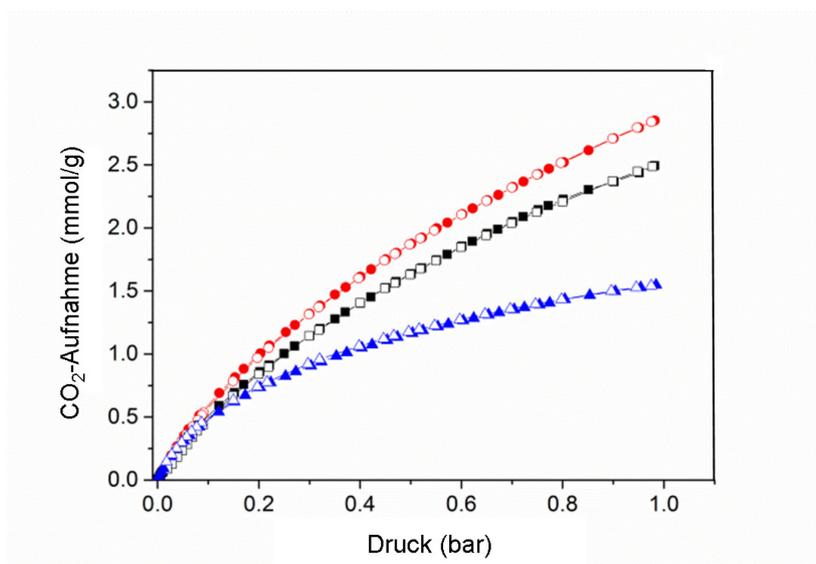


Abb. 40: CO₂-Sorptionisotherme des CPN-1-Cl (rot), CPN-1-Br (schwarz) und CPN-2-Br (blau) bei 273 K.

CPN-1-Br zeigt eine Aufnahmekapazität von 2,49 mmol/g bei 273 K, während das Netzwerk nach einem Anionenaustausch zum CPN-1-Cl eine erhöhte CO₂-Aufnahme von 2,85 mmol/g bei 273 K und 1 bar zeigte. Diese Erhöhung der CO₂-Aufnahme von rund 40 % im Vergleich zu dem nicht-geladenen Netzwerk (PAF-1/PPN-6) trotz einer viel geringeren Oberfläche (1504 m²g⁻¹ gegen 5600 m²g⁻¹) kann somit auf die Ladungen in dem Netzwerk zurückgeführt werden. Das durch Sonogshira-Hagihara-Kupplung hergestellte Netzwerk (CPN-2-Br) zeigt eine geringere CO₂-Aufnahme als das durch Yamamoto-Ullmann-Reaktion hergestellte Netzwerk (1,55 mmol/g), was im Einklang mit den unterschiedlichen Oberflächen steht. Mit Hilfe der beiden Adsorptionsisothermen bei 195 K und 273 K wurden unter Verwendung der Clausius-Claperon-Gleichung die isosterischen Adsorptionseenthalpien bestimmt (siehe Abb. A29 im Anhang). Die Adsorptionseenthalpie des CPN-1-Cl mit einem errechneten Wert von 31,0 kJ mol⁻¹ ist somit einer der höchsten Werte von Adsorptionseenthalpien, welche für mikroporöse Polymernetzwerke berichtet wurden. Darüber hinaus ist die berechnete Adsorptionseenthalpie fast doppelt so groß wie sie für das ungeladene PAF-1/PPN-6 (15,6 bis 17 kJ mol⁻¹) berichtet wurde. Aus diesem Grund haben diese Netzwerke erhöhte Werte der Adsorptionseenthalpie, welche mit dem Wert des CPN-1-Cl vergleichbar ist. Höhere Adsorptionseenthalpien wurden nur für aminfunktionalisierte PPN-6-Netzwerke gefunden (z. B. PPN-6-DETA). CPN-1-Cl zeigt eine ähnliche Adsorptionseenthalpien wie CPN-1-Br. Das CPN-2-Br besitzt einen geringfügig niedrigeren Wert für die Adsorptionseenthalpie, welcher sich bei einer theoretischen Bedeckung von 0 auf 28,2 kJ mol⁻¹ berechnen lässt. Jedoch steigt bei einer Bedeckung von 7 cm³ g⁻¹ der Wert auf 31,8 kJ mol⁻¹ an.

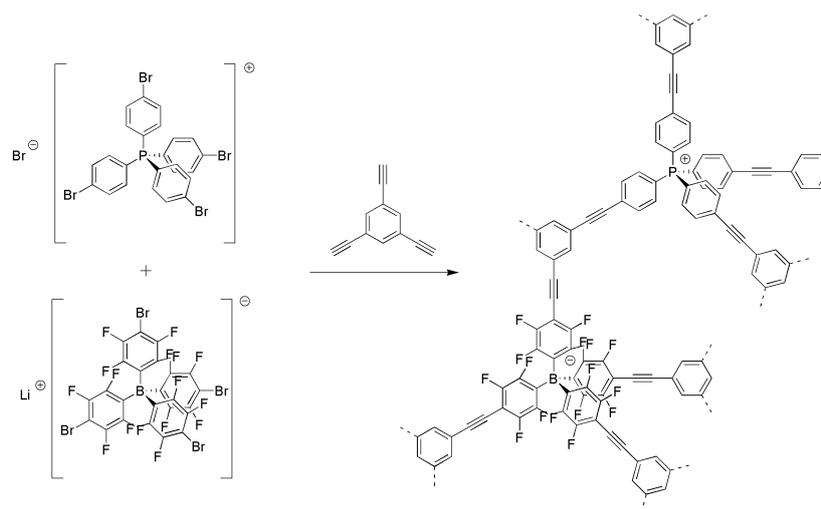
Die Poren von CPN-1-Br und CPN-1-Cl besitzen einen ähnlichen Durchmesser, wie auch die des PPN-6 (16 Å). Aus diesem Grund wird angenommen, dass es aufgrund der Ladungen und nicht der Porengrößen zu einer Erhöhung der CO₂-Aufnahme gekommen ist.

5.3 Ein ungeladenes poröses Borat-Phosphonium-Netzwerk

Die bereits vorgestellten geladenen porösen Netzwerke bestehen aus einem geladenen Polymernetzwerk und in ihren Poren befinden sich Gegenionen die die intrinsische Ladung des Netzwerkes ausgleicht. Als positiv geladener Baustein wurde ein funktionalisiertes Tetraphenylphosphonium-Salz verwendet und als negativ geladenes Analogon ein funktionalisiertes Tetrakis(tetrafluorophenyl)borat. Würde man nun eine Polymerisation von positiv wie auch negativ geladenen Bausteinen vornehmen, sollte man ein nach aussen hin neutrales Netzwerk erhalten in dessen Poren sich keine Ionen mehr befinden. Da die Poren frei von Gegenionen sind, müsste das resultierende Polymernetzwerk eine höhere Oberfläche besitzen. Darüber hinaus könnte die abwechselnde positive und negative Ladung innerhalb des Netzwerkes einen Einfluss auf Gasspeicherung haben, wie bereits anhand des kationischen Netzwerkes im Kapitel „*Anwendung der kationische Phosphonium-Netzwerke als CO₂-Speichermaterial*“ gezeigt wurde.

Aus den bisherigen Ergebnissen ist ersichtlich, dass zur Bildung eines geladenen porösen Netzwerkes zusätzliche ungeladene vermittelnde Bausteine vorhanden sein müssen, die als Co-Monomere bei der Synthese zugegeben wurden. Es wurden Co-Monomere wie das funktionalisierte Tetraphenylmethan, 1,4-Diethynylbenzol und das 1,3,5-Triethynylbenzol verwendet. Aus diesem Grund findend die Bildung eines ungeladenen Phosphonium-Borat-Netzwerk ebenfalls unter Zugaben eines zusätzlichen vermittelnden Bausteins statt. Es wird als vermittelnden Bausteins bzw. als Co-Monomer das 1,3,5-Triethynylbenzol verwendet.

Die folgenden Experimente wurden in Kooperation mit Aneta Schimanowitz durchgeführt. Teile dieser gemeinsamen Arbeit sind in ihrer Masterarbeit zu finden.



Schema 14: Schematische Darstellung der Co-Polymerisation funktionalisierten Phosphonium- und eines Borat-Monomers mit 1,3,5-Triethynylbenzol mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

Die Reaktionsbedingung zur Synthese des ungeladenen Phosphonium-Borat-Netzwerks entspricht der Reaktionsbedingung zur Bildung des CPN-2. Tetrakis(4-Bromophenyl)-phosphonium-bromid und Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat werden in äquimolaren Mengen eingesetzt (siehe Schema 14). Nach der Aufarbeitung kann das Produkt mit einer Ausbeute von 64 % erhalten werden.

Die Charakterisierung des Produkts, im Folgenden BPN-2 genannt, erfolgt über eine ^{31}P -, ^{11}B - und ^{13}C -ssNMR-Messung (siehe Abbildung 41). Im ^{31}P -ssNMR-Spektrum ist nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 23 ppm zu erkennen. Diese Verschiebung ist vergleichbar mit der Verschiebung für das Tetrakis(4-bromophenyl)-phosphonium-bromid, welches als Monomer eingesetzt wurde. Das ^{11}B -ssNMR-Spektrum zeigt den charakteristischen Peak bei -6,1 ppm, der auf die Anwesenheit eines Borats hinweist. Ein ^{13}C -ssNMR-Spektrum des Produkts zeigen sich fünf verschiedene Signale. Die chemische Verschiebung bei 88,5 ppm kann den Acetylen-Gruppen zugeordnet werden. Die beiden Kohlenstoffe, entstanden durch Homokupplung des Triethynylbenzols, ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$) besitzen eine chemische Verschiebung von 80,6 ppm. Das Signal der aromatischen Kohlenstoffatome aller drei Monomere, welche direkt mit der Acetylen-Gruppe verbunden sind, erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 122,0 ppm. Die anderen Kohlenstoffe der C-F-Bindung, sowie der C_{ipso} -Kohlenstoff der Tetrakis(tetrafluorophenyl)borat-Einheit sind anhand einer Schulter mit einer chemischen Verschiebung von 134,0 ppm zu erkennen. Die intensiven Signale bei 129,5 ppm können dem $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ der Tetraphenylphosphonium-

Einheit sowie der 1,3,5-Triethinylbenzol zugeordnet werden. Das Signal der C_{Ar}-P-Atome kann nur als Schulter des breiten Signals bei ca. 134 ppm beobachtet werden.

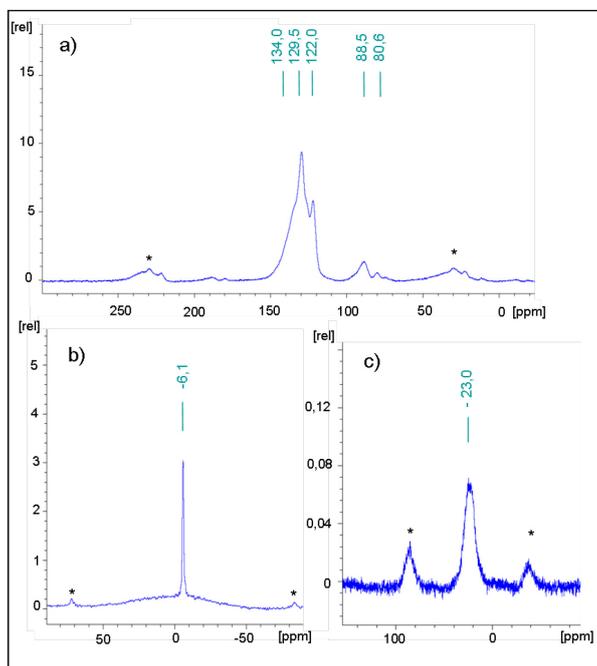


Abb. 41: a) ¹³C-NMR, b) ¹¹B-NMR und c) ³¹P-NMR Spektrum des BPN-2.

Das BPN-2 wurde durch Messung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K charakterisiert (siehe Abbildung 42). Eine BET-Oberfläche von 523,7 m² g⁻¹ für das Netzwerk wurde bei einem relativen Druckbereich von 0,1 bis 1 P/P₀ berechnet. Das Gesamtporenvolumen beträgt 0,46 cm³ g⁻¹ bei 0,99 P/P₀. Das Na-ABN-2b besitzt mit 375,9 m² g⁻¹ eine geringere Oberfläche als das CPN-2-Br, welches eine Oberfläche von 540 m² g⁻¹ besitzt. Somit liegt die Oberfläche des BPN-2 zwischen der des Na-ABN-2b und des CPN-2-Br.

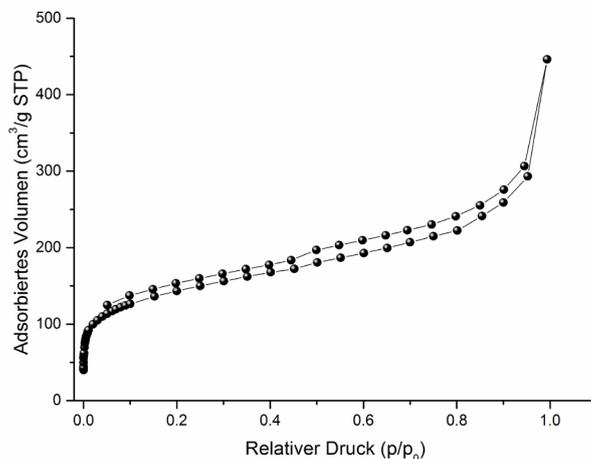


Abb. 42: N₂-Sorptionsisotherme bei 77 K des BPN.

5.4 Ein ungeladenes poröses Lewis-saures Boran-Netzwerk

Alternativ zu den bereits besprochenen negativ geladenen Boratbasierten porösen Netzwerken, gibt es auch die Möglichkeit, andere strukturgebende borhaltige Monomere zur Bildung eines Polymernetzwerkes zu nutzen. Wird auf eine vierte Phenylgruppe am Bor-Zentrum verzichtet, erhält man keinen dreidimensional tetraedrischen, sondern einen zweidimensionalen trigonalen Baustein, welcher nicht mehr negativ geladen ist. Bei einem Triphenylboran handelt es sich um eine Elektronenmangelverbindung. Verbindungen mit freien Elektronenpaaren können an das Bor-Zentrum koordinieren. Aus diesem Grund bezeichnet man ein Triphenylboran auch als Lewis-saure Verbindung. Triphenylboran ist erstmals 1922 beschrieben worden, ist höchst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich schnell zu Benzol und Triphenylboroxin.^[140] Werden die Phenylgruppen am Bor-Zentrum durch stark elektronenziehende perfluorierte Phenylgruppen ersetzt, kann die Säurestärke des Moleküls merklich erhöht werden, ebenso wie dessen chemische Stabilität.^[90,141] Das Tris(pentafluorophenyl)boran ist hygroskopisch und es bildet Addukte mit Lösungsmitteln, welche Lewis-Basen sind. Diese Addukte sind luft- und feuchtigkeitsunempfindlich und sind in organischen Lösungsmitteln löslich.^[90] Tris(pentafluorophenyl)borane können in katalytischen Prozessen eingesetzt werden, z. B. verwendete Marks *et al.* 1991 Tris(pentafluorophenyl)boran als Co-Katalysator in einer homogenen Olefinpolymerisation in Kombination mit Gruppe-4-Metallocenalkylen.^[142,100]

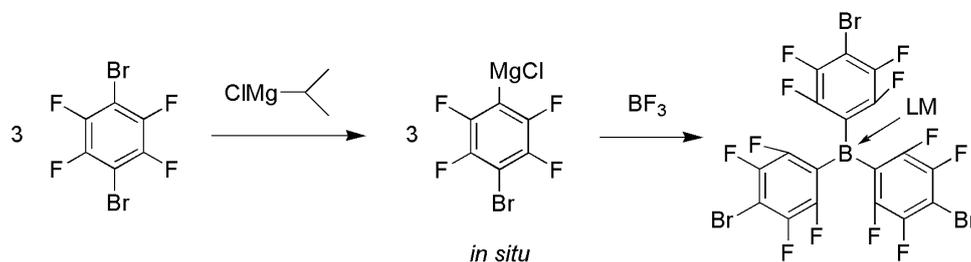
Für die heterogene Katalyse sind unlösliche Katalysatoren interessant, da sie sich nach Ende der Katalysereaktionen von der Reaktionsmischung gut abzutrennen lassen und nachfolgend für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Somit wäre es erstrebenswert, ein poröses Polymernetzwerk aus Tris(pentafluorophenyl)boran-Monomeren zu synthetisieren. Reaktanten könnten während einer Katalysereaktion in das poröse Polymernetzwerk eindringen und an den in den Porenwänden eingebauten Boran-Zentren zur Reaktion gebracht werden.

Eine mögliche Syntheseroute zu diesem Funktionsmaterial ist der Synthesestrategie zu den bereits beschriebenen geladenen Netzwerken ähnlich. Zuerst wird ein funktionalisiertes fluoriertes Triphenylboran als Monomer synthetisiert. Da dieses Monomer später einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung zugänglich sein sollte, wird als funktionelle Gruppe eine Bromidgruppe gewählt. Die Synthese des Tri(4-bromotetrafluorophenyl)boran sollte in einem

Lösungsmittel erfolgen, welches freie Elektronenpaare besitzt, so dass das Lösungsmittel koordinieren kann. Diese Koordination gewährleistet eine erhöhte Stabilität an der Luft im Vergleich zum unkoordinierten Monomer. Der zweite Schritt ist die Polymerisation des Monomers durch eine Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion. Aus den Ergebnissen der geladenen Netzwerke ist es erfolgsversprechender, das 1,3,5-Triethynylbenzol als Co-Monomer zu benutzen. Zum Schluss wird durch Zugabe eines Silans oder durch Sublimation das koordinierte Lösungsmittel am Boran abgespalten werden.

Die folgenden Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Benjamin Rudolph in Folge einer Bachelorarbeit durchgeführt. Teile dieser gemeinsamen Arbeit sind in der Bachelorarbeit von Benjamin Rudolph zu finden.

5.4.1 Synthese des Monomers

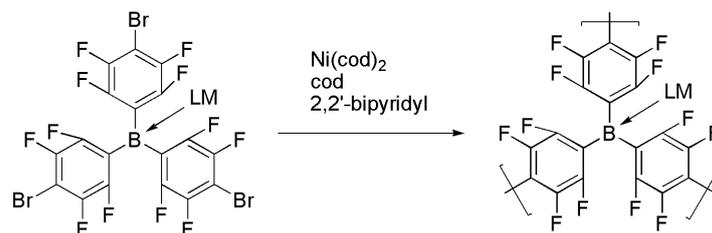


Schema 15: Schematische Darstellung der Synthese zum Tri(4-bromotetrafluorophenyl)boran.

Das Monomer wurde in zwei Schritten synthetisiert (siehe Schema 15). Das eingesetzte 1,4-Dibromotetrafluorobenzol wurde in einer Metathesereaktion mit Isopropylmagnesiumchlorid zu einer Grignard-Verbindung umgesetzt, dafür wurde das 1,4-Dibromotetrafluorobenzol in Diethylether gelöst und äquivalente Mengen an Isopropylmagnesiumchlorid zugegeben. Es kommt zu einer Umpolung des Kohlenstoffs durch die Einlagerung von Magnesium in die C-Br-Bindung. Durch Zugabe von $(\text{Et}_2\text{O})\text{BF}_3$ greift der partiell negativ geladene Kohlenstoff der Grignard-Verbindung am elektrophilen Boratom des Bortrifluorids an. Fluor spaltet sich ab und bildet das Nebenprodukt MgBrF , welches sich als weißer Niederschlag am Boden des Kolbens absetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein braunes Öl erhalten. Durch ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich um ein Edukt-Produkt-Gemisch handelt. Durch eine Chromatographiesäule mit einem Laufmittelgemisch von Chloroform/Methanol (10:1) konnte ein Boran-Addukt als viskose Flüssigkeit erhalten werden. Es handelt sich hierbei aufgrund des verwendeten Methanols um ein Boran-Methanol-Addukt. Daraufhin wurde das Produkt im Vakuum auf ein kleines Volumen reduziert. Es wurde wasserfreies Chloroform zugegeben und im Hochvakuum wieder entfernt um das restlich vorhandene Toluol oder Hexan durch das tiefer siedende Chloroform mittels Hochvakuum zu entfernen. Dabei entstand ein weißer Schaum, der bei Raumtemperatur schmilzt. Das Produkt war hygroskopisch.

Das Produkt wird in THF gerührt, um THF gegen Methanol auszutauschen, da sowohl bei der Sonogashira-Hagihara-, als auch bei der Yamamoto-Ullmann-Kupplung in diesem Lösungsmittel gearbeitet wird. Die Charakterisierung und die Bestätigung der Reinheit des Produktes erfolgte über eine ^1H -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Messung sowie durch eine ^{11}B -ssNMR-Messung.

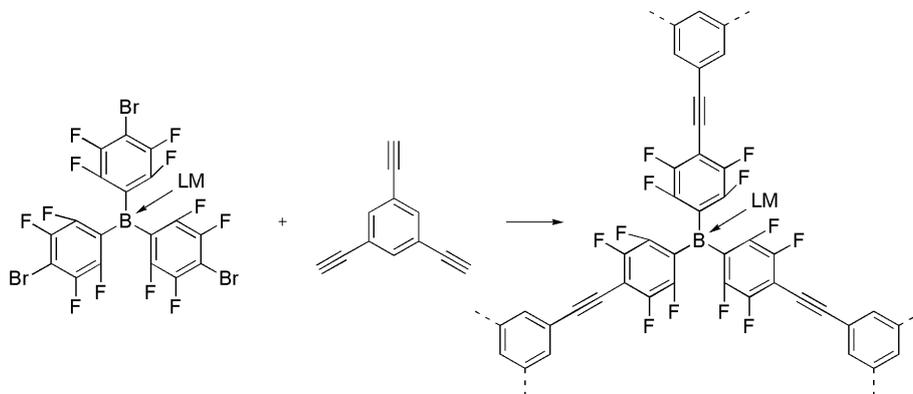
5.4.2 Ungeladenes Boran-Netzwerk mittels Yamamoto-Ullmann-Kupplung



Schema 16: Schematische Darstellung der Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktion von Tri(4-bromotetrafluorophenyl)boran.

Die Polymerisation des Tri(4-bromotetrafluorophenyl)boran via Yamamoto-Ullmann-Kupplung (siehe Schema 16) erfolgte unter denselben Bedingungen, die bereits bei der Synthese zu Li-ABN-1 und CPN-1-Br verwendet wurden, sowie zur Darstellung von PAF-1. Nach der Aufarbeitung war jedoch kein Produkt zu erkennen.

5.4.3 Ungeladenes Boran-Netzwerk mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung



Schema 17: Schematische Darstellung der Co-Polymerisation des Tri(4-bromotetrafluorophenyl)boran und 1,3,5-Triethinylbenzols.

Alternativ zu der Yamamoto-Ullmann-Kupplung wurde eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 1,3,5-Triethinylbenzol zur Polymerisation des Tri(4-bromotetrafluorophenyl)boran verwendet (siehe Schema 17). Es wurde mit den Reaktionsbedingungen gearbeitet, welche bereits zur Synthese von Na-ABN-2b genutzt wurden. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 34 % erhalten.

Die Charakterisierung des Produktes erfolgte über ^{11}B - und ^{13}C -ssNMR-Messungen. Das ^{11}B -ssNMR-Spektrum zeigte ein Signal, welche eine chemische Verschiebung von 6 ppm besitzt. Das ^{11}B -ssNMR-Spektren des Boran-Monomeres vor und nach der Polymerisation besitzen ähnliche chemische Verschiebungen, somit ist davon auszugehen, dass es zu einer erfolgreichen Co-Polymerisation des Triethynylbenzol und des Tri(4-Bromotetrafluorophenyl)boran-Tetrahydrofuran-Adduktes gekommen ist. Das ^{13}C -ssNMR-Spektrum des Boran-Netzwerks ist ähnlich dem des ^{13}C -ssNMR-Spektrum des Li-ABN-2. Das Signal bei 146 ppm ist nur als Schulter zu sehen, was darauf schließen lässt, dass im Vergleich zu den Triethynylbenzol-Bausteinen weniger Boran-Einheiten im Netzwerk vorhanden sind. Das es zu keiner vollständigen Co-Polymerisation gekommen war, war ebenfalls anhand der geringen Ausbeute ersichtlich.

Durch eine Stickstoff-Physisorptions-Messung des CPN-2-Br kann eine BET-Oberfläche von $746,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ berechnet werden, mit einem Porenvolumen von $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (siehe Abbildung 43).

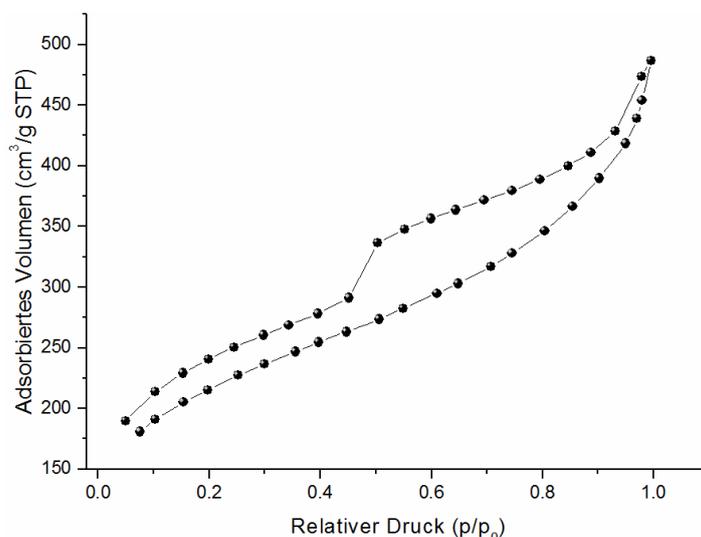


Abb. 43: N_2 -Sorptionsisotherme bei 77 K des Boran-Netzwerks.

Um ein freies unkoordiniertes und somit Lewis-saures Boran-Netzwerk zu bilden ist es erforderlich, dass das Lösungsmittel, welches am Boran koordiniert ist, abzuspalten. Es gibt verschiedene Ansätze hierzu. Eine Möglichkeit um das koordinierte Lösungsmittel zu Entfernen ist eine borankatalysierte Silylierung der C-O-Bindung des Ethers mittels Me_2SiHCl .^[143] Nach Behandlung des Netzwerks mit Me_2SiHCl wurde am Produkt eine ^{11}B -ssNMR-Messung vorgenommen. Laut Literatur besitzt Tri(pentafluorophenyl)boran eine chemische Verschiebung von 55 ppm.^[144] Das Spektrum zeigte keine signifikante Änderung

in der Verschiebung des Signals, was darauf schließen lässt, dass eine Abspaltung des koordinierten Lösungsmittels nicht erfolgte.

Eine Alternative um das koordinierte Lösungsmittel zu entfernen verläuft über eine Sublimation. Dabei wurde das Produkt im Hochvakuum auf 120 °C erhitzt.

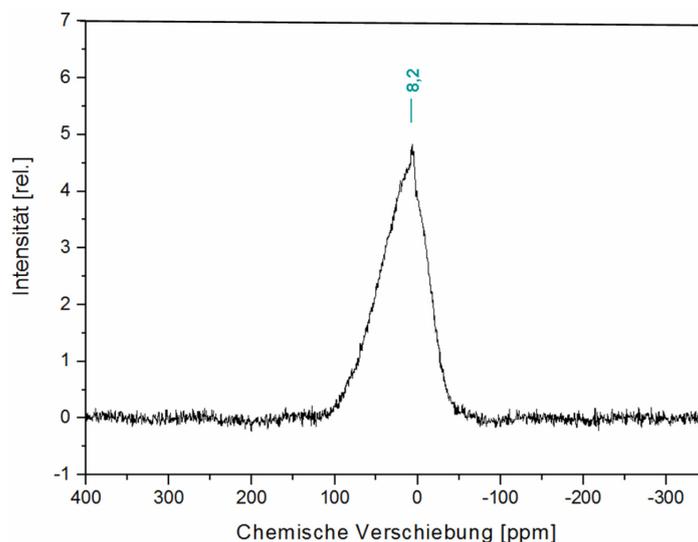


Abb. 44: ^{11}B -ssNMR-Spektrum des Boran-Netzwerks nach Hitzeeinwirkung.

Im ^{11}B -ssNMR-Spektrum des Produkts ist ein äußerst breites Signal zu erkennen, welches eine Linienbreite von 20 MHz besitzt (siehe Abbildung 44). Das Maximum des Signals besitzt eine chemische Verschiebung von ca. 8,2 ppm, jedoch durch die Breite des Signals kann auf die Anwesenheit mehrerer Bor-Verbindungen geschlossen werden.

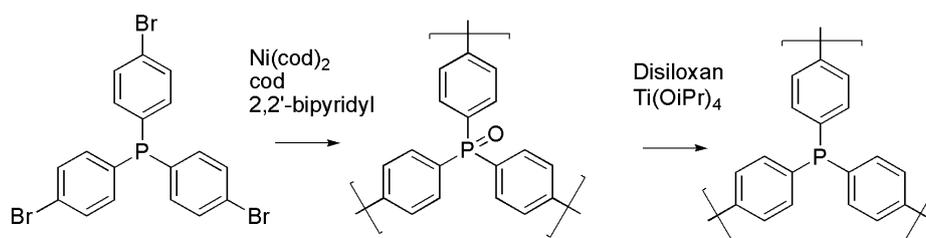
Abschließend ist zu sagen, dass das Ziel, ein Lewis-saures Boran-Netzwerk zu synthetisieren, nicht vollständig erreicht wurde, da der letzte Schritt, die Abspaltung des koordinierten Lösungsmittels, nicht erzielt werden konnte.

5.5 Ein ungeladenes poröses Lewis-basisches Phosphan-Netzwerk

Das Konzept zur Synthesestrategie des ungeladenen Boran-Netzwerks kann ebenfalls auf ein Phosphor-funktionalisiertes Netzwerk übertragen werden. Jedoch gelangt man durch den Verzicht einer Phenylgruppe von dem dreidimensionalen tetraedrischen phosphorhaltigen Baustein zu einem trigonalen Baustein mit anderer Geometrie als es beim Boran-Monomer der Fall war. Ein Triphenylphosphan besitzt eine pyramidale Geometrie. Das Triphenylphosphan besitzt ein freies Elektronenpaar und ist somit eine Lewis-Base, d. h. es ist in der Lage als Elektronenpaardonor zu fungieren. Triphenylphosphan ist ein begehrter Ligand und ist in der Lage sich an Übergangsmetallen der Gruppe 7-10 zu koordinieren. Diese Liganden können niedrige Oxidationsstufen der Übergangsmetalle gut stabilisieren. Bekannt sind unter anderem Palladium-Triphenylphosphan-Komplexe, welche häufig in Kreuzkupplungsreaktionen als Katalysator verwendet werden (siehe „*Polymerisationsmethoden*“), aber auch Katalysatoren wie der Wilkinson-Katalystor ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) besitzt Triphenylphosphan als Liganden. Der Wilkinson-Katalystor ist ein quadratisch planarer Rh(I) Komplex, der in der Lage ist, die Hydrierung der Alkene zu katalysieren.^[145]

Es wurden bereits Polymernetzwerke von Kaskel *et al.* und Zhang *et al.* publiziert, welche Triphenylphosphan als Wiederholungseinheit besitzen.^[146,147] Jedoch ist zu erwähnen, dass beide Netzwerke nicht nur aus Triphenylphosphan-Wiederholungseinheiten bestehen, sondern auch Triphenylphosphanoxid-Wiederholungseinheiten aufweisen. Die Syntheseroute von Kaskel führte über ein 4,4'-Dibromobiphenyl, das lithiiert und nachfolgend mit Phosphortrichlorid versetzt wurde. Das entstandene Netzwerk wurde EOF-17 genannt und besitzt eine Oberfläche von $646 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ein Rhodiumkomplex, bekannt als Wilkinson-Katalysator, welcher eine hohe Affinität zum Phosphan besitzt, wurde ins Netzwerk infiltriert. Das entstandene Netzwerk wurde zu katalytischen Zwecken in einer Hydrierung eines Cyclohexanons verwendet. Zhang *et al.* benutzten als Monomer ein Triphenylphosphan, welches in *para*-Position zur Phosphor-Zentrum eine Chloridgruppe besitzt. Zur Polymerisation wurde eine Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktion verwendet. Im Netzwerk PP-P, mit einer spezifischen Oberfläche von $1284 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, wurden Palladiumnanopartikel immobilisiert. Zhang verwendete dieses Netzwerk als Katalysator in einer Suzuki-Kupplung eines Arylchlorids und einer *p*-Tolylboronsäure.

Der hier durchgeführte Versuch ein Triphenylphosphan-Netzwerk zu bilden, erfolgte nach einer ähnlichen Syntheseroute, jedoch wurde ein bromiertes Triphenylphosphan als Monomer verwendet. Die Darstellung des bromierten Triphenylphosphan wurde bereits in dem Kapitel „*Geladene poröse kationische Phosphoniumnetzwerke*“ erläutert.



Schema 18: Schematische Darstellung der Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktion von Tri-4-bromophosphan und nachfolgender Reduktion zum Phosphan-Netzwerk.

Die Bildung des Phosphan-Netzwerks erfolgte über zwei Schritte (siehe Schema 18). Beim ersten Schritt handelte es sich um eine Yamamoto-Ullmann-Kupplung des Tri-4-bromophosphans zu einem Polymernetzwerk. Im zweiten Schritt wurden die entstanden Triphenylphosphanoxid-Einheiten zu Triphenylphosphan-Einheiten im Netzwerk reduziert. Der erste Schritt erfolgte unter denselben Bedingungen der Yamamoto-Ullmann-Kupplung, die bereits bei der Synthese zu Li-ABN-1 und CPN-1-Br verwendet wurde, sowie zur Darstellung von PAF-1. Die Ausbeute lag bei 99 %.

Bei der Charakterisierung des Produkts durch eine ^{31}P -ssNMR-Messung konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem entstandenen Produkt um eine Mischung aus Phosphan- und Phosphanoxid-Einheiten handelt. Das EOF-17 und auch das PP-P bestehen ebenfalls aus Phosphan- und Phosphanoxid-Einheiten.

Um ein Netzwerk zu erhalten, welches rein aus Triphenylphosphan-Einheiten besteht, wurde das Netzwerk bzw. die Phosphanoxid-Einheiten im Netzwerk reduzieren. Zur Reduktion der entstanden Phosphanoxid-Einheiten im Produkt wurde Tetramethyldisiloxan als Reduktionsmittel und Titanium(IV)isopropoxid als Katalysator verwendet. Das Produkt aus der Yamaomto-Kupplung wurde in Methylcyclohexan gelöst und zusammen mit Reduktionsmittel und Katalysator 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Um eine fast vollständige Reduktion zu erreichen, musste die Reaktion noch einmal mit 72 Stunden durchgeführt werden. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 75 % erhalten.

Die Charakterisierung des Produkts erfolgt über ^{13}C - und ^{31}P -ssNMR-Spektrum. Im Spektrum der ^{13}C -ssNMR-Messung sind drei Signale bei 124 ppm, 131 ppm und 138 ppm zu erkennen

und entsprechen den chemischen Verschiebungen des Tetraphenylphosphin-Monomers. Direkt nach der Polymerisation sind zwei Signale im ^{31}P -ssNMR-Spektrum zu erkennen, was auf die Anwesenheit zweier Phosphor-Spezies zurückzuführen ist (siehe Abbildung 45). Das Signal mit einer chemischen Verschiebung bei -8 ppm wird dem Phosphor der Phosphan-Einheit zugeordnet, wohingegen das Signal bei 25 ppm auf die Anwesenheit einer oxidierten Spezies hindeutet. Nach der Reduktion reduzierte sich die Intensität des Signals bei 25 ppm merklich, so dass man auf eine fast vollständige Reduktion einer Tetraphenylphosphanoxid-Einheit schließen kann.

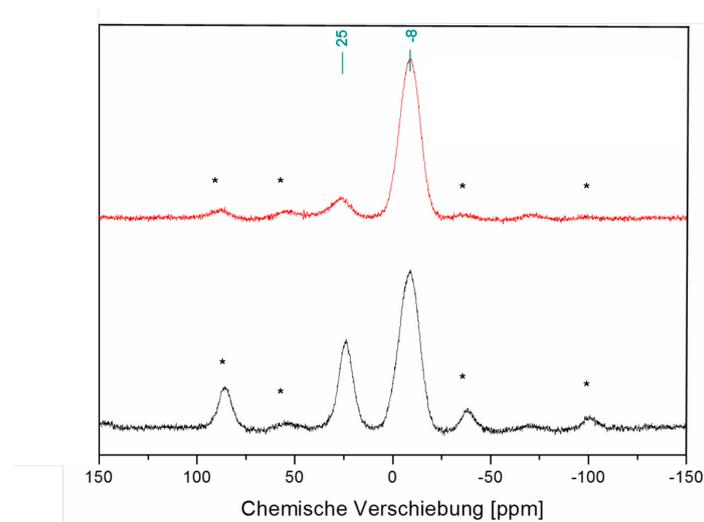


Abb. 45: ^{31}P -ssNMR-Spektren des Phosphan-Netzwerks vor (schwarz) und nach (rot) der Reduktion.

Eine BET-Oberfläche von $723,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für das Netzwerk wird bei einem relativen Druckbereich von 0,994 P/P_0 berechnet (siehe Abbildung 46). Das Gesamtporenvolumen wird auf $0,88 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ berechnet.

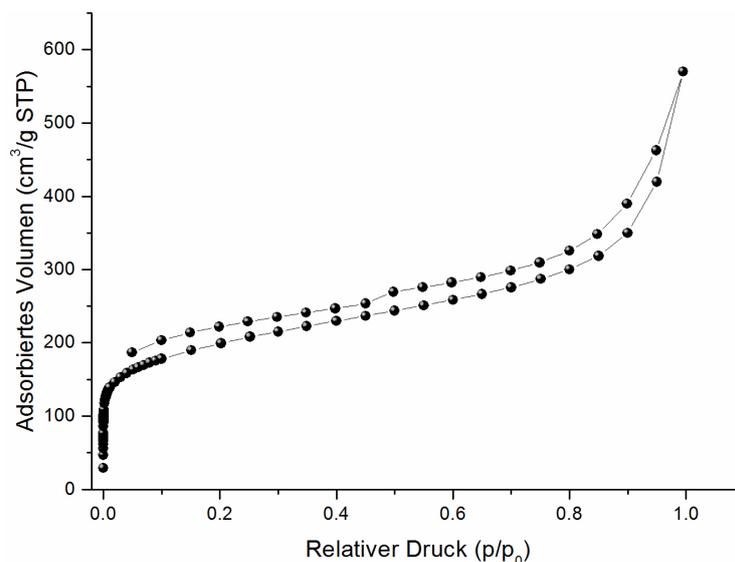


Abb. 46: N_2 -Sorptionisotherme bei 77 K des Phosphan-Netzwerks.

Im Vergleich des EOF-17 von Kaskel et al. zu dem Phosphannetzwerk hier, kann eine Erhöhung der Oberfläche von $646 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zu $723,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ festgestellt werden, erreicht durch die Reduktion der Triphenylphosphanoxid-Einheiten im Netzwerk. Eine Oberfläche von $1284 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für das PP-P, welche von Zhang *et al.* publiziert wurde, kann nicht nachvollzogen werden.

6. Zusammenfassung

Wie Eingangs besprochen, verhalten sich Zeolithe und organische Netzwerke wie zwei Antipoden im Bereich der mikroporösen Materialien, da sie sehr unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Um die Vorteile dieser beiden Systeme zu vereinen, wurde in dieser Arbeit ein Material entwickelt, welches eine Brücke zwischen diesen beiden Substanzklassen schlägt. Dieses Material ist ein Polymernetzwerk, welches aus organischen ionischen Monomeren aufgebaut ist und daher im Rückrat Ladungen trägt, welche durch entsprechende Gegenionen in den Poren ausgeglichen wird. Somit könnte man solch ein Polymernetzwerk als „organischen Zeolithen“ bezeichnen.

Zur Synthese wurden die ionischen Monomere durch verschiedene Kreuzkupplungsreaktionen polymerisiert. Als anionischer also negativ geladener Baustein, wurde ein funktionalisiertes Tetrakis(tetrafluorophenyl)borat als Monomer verwendet, was zur Bildung eines mikroporösen, anionischen Borat-Netzwerks (ABN) führte. Es wurden zwei Monomere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen synthetisiert, zum einem Bromid-, zum anderen Iodidgruppen. Als kationisches Gegenstück zum anionischen Baustein wurde Tetraphenylphosphonium als positiv geladene Wiederholungseinheit verwendet und so ein mikroporöses, kationisches Phosphonium-Netzwerk (CPN) synthetisiert. In diesem Fall wurde nur ein Monomer hergestellt, nämlich das Tetrakis(4-Bromophenyl)phosphonium-Bromid.

Die Polymerisation dieser Monomere *via* Yamamoto-Ullmann-Kupplung und Sonogashira-Hagihara-Kupplung gelang erst durch die Einführung zusätzlicher ungeladener Bausteine, die als Co-Monomere bei der Synthese zugegeben wurden. Als Co-Monomere wurden entweder ein funktionalisiertes Tetraphenylmethan oder ein 1,3,5-Triethynylbenzol verwendet. Die Tatsache, dass ungeladene vermittelnde Bausteine eingeführt werden müssen, damit anionische wie auch kationische Netzwerke gebildet werden können, unterstützt die Theorie über die Einhaltung der Löwenstein Regel für geladene organische Polymernetzwerke. Mit diesen Monomeren und Co-Monomeren konnten insgesamt fünf ionische Netzwerke synthetisiert werden. Zudem gelang auch die Synthese eines Netzwerks, in dem sowohl anionische als auch kationische Bausteine polymerisiert wurden, was zu einem nach außen hin ungeladenen Netzwerk führte.

Wie im Kapitel „*Poröse kovalente organische Netzwerke*“ beschrieben, besitzen Netzwerke, die aus tetraedrigen Wiederholungseinheiten aufgebaut sind und durch Yamamoto-Ullmann-Kupplung polymerisiert wurden, die bisher höchsten beschriebenen Oberflächen für

mikroporöse Polymere. Auch in dieser Arbeit erzielten Netzwerke, welche ausschließlich aus tetraedrischen Einheiten bestehen und mittels einer Yamamoto-Ullmann-Kupplung polymerisiert wurden, die höchsten Oberflächen. Die Polymernetzwerke Li-ABN-1 und CPN-1-Br haben strukturell denselben Aufbau (siehe Abbildung 47) und weisen Oberflächen von $790 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $1455 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf.

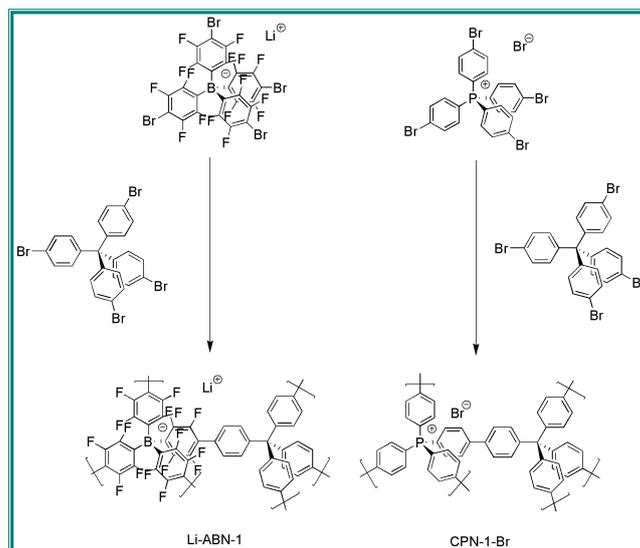


Abb. 47: Die Netzwerke, die aus den Yamamoto-Ullmann-Kupplungsreaktionen entstanden sind.

Die geringere Oberfläche des Li-ABN-1 kann durch das relativ hohe Molekulargewicht der anionischen Monomereinheit erklärt werden, die geringere Oberflächen beider Netzwerke im Vergleich zum ungeladenen Netzwerk (PAF-1) zudem durch die Anwesenheit von Gegenionen in den Poren. Für CPN-1-Br konnte durch einen Austausch der Bromidionen durch Chloridionen eine geringfügige Erhöhung der Oberfläche auf $1504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erzielt werden.

Es war anzunehmen, dass durch die Einführung von Netzwerkladung die Sorptionseigenschaften der Netzwerke beeinflusst werden. Um dies zu überprüfen wurde an CPN-1-Br und CPN-1-Cl eine CO_2 -Sorptionsmessung vorgenommen. Das CPN-1-Br hat bei einer Temperatur von 273 K eine CO_2 -Aufnahmekapazität von 2,49 mmol/g. Bei derselben Temperatur wies CPN-1-Cl eine erhöhte CO_2 -Aufnahme von 2,85 mmol/g auf. Die unpolaren, nicht geladenen, aber strukturell ähnlichen Netzwerke PAF-1 oder PPN-6 zeigen trotz höherer Oberfläche ($1504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gegen $5600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) eine geringere Aufnahmekapazität. Diese Erhöhung der Aufnahmekapazität ist somit auf die Ladungen in den Netzwerken zurückzuführen. Die Adsorptionsenthalpie des CPN-1-Cl mit einem Wert von $31,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist einer der höchsten Werte, welche für mikroporöse Polymernetzwerke berichtet wurden.

Die besten Ergebnisse für Polymernetzwerke, die mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung hergestellt wurden, wurden mit dem 1,3,5-Triethynylbenzol als Co-Monomer erzielt. Im Falle der anionischen Borat-Netzwerke konnte gezeigt werden, dass das Netzwerk Li-ABN-2b, synthetisiert aus dem Monomer Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat, einen höheren Polymerisationsgrad besitzt, als das, dass durch die Polymerisation des bromierten Borat-Monomers gebildet wurde Li-ABN-2 (siehe Abbildung 48). Anhand der ssNMR-Ergebnisse und der Ausbeute des Produkts war zu erkennen, dass das Li-ABN-2b mehr Borat-Wiederholungseinheiten besaß, als das Li-ABN-2. Darüber hinaus kam es zu weniger Homokupplung des Co-Monomers bei der Synthese des Li-ABN-2b. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen konnte ein kationisches Phosphonium-Netzwerk (CPN-2-Br) und unter Verwendung äquivalenter Menge an Borat- und Phosphonium-Monomer ein gemischt-geladenes Netzwerk (BPN-2) synthetisiert werden (siehe Abbildung 48).

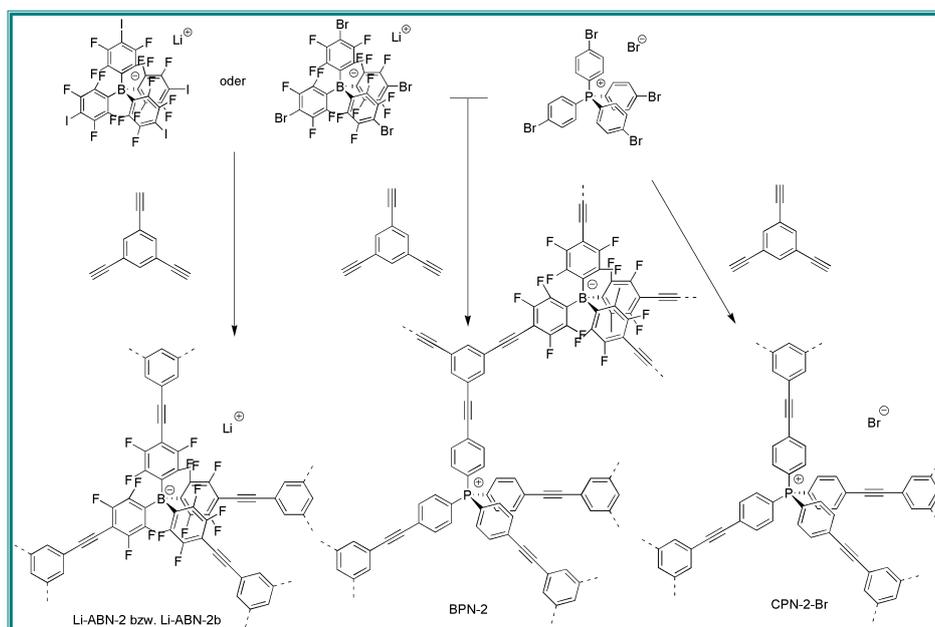


Abb. 48: Die Netzwerke, die aus den Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktionen entstanden sind.

Das Na-ABN-2 besitzt mit $375,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine vergleichbar geringere Oberfläche als das CPN-2-Br, welches eine Oberfläche von $540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besitzt. BPN-2 besitzt eine Oberfläche von $523,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und liegt somit zwischen der des Na-ABN-2b und des CPN-2-Br, obwohl keine Gegenionen vorhanden sind.

Li-ABN-2 wurde als Ausgangsmaterial in einem „Buddelschiff“-Ansatz, welcher als erstes an Zeolithen erprobt wurde, gewählt, um einen molekularen Organometallkatalysator zu immobilisieren. Durch Ionenaustausch des Lithiums durch Manganionen konnte Mn-ABN-2 gebildet werden. Die Manganionen in den Poren sind in der Lage organische Liganden, wie

2,2'-Bipyridyl zu komplexieren. Um die katalytische Aktivität des immobilisierten $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ im ABN zu testen, wurde eine Oxidation von Styrol zu Styroloxid als Modellreaktion durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde eine neue Klasse von mikroporösen Polymernetzwerken entwickelt, poröse geladene organische Polymernetzwerke oder auch „organische Zeolithe“. Diese Materialien haben vielversprechende Eigenschaften in der Gassorption. Zudem können die Sorptionseigenschaften durch einen einfachen Ionenaustausch verändert werden. Durch den Austausch von Bromidionen im CPN-1 gegen Chloridionen konnte eine Erhöhung der Adsorptionswärme bei einer CO_2 -Sorption erzielt werden. Anlehnend an diese Idee des Ionenaustausches in solchen Materialien zur Erhöhung der Adsorptionswärme von bestimmten Gasen und anknüpfend an die Arbeiten geladene MOFs,^[78] wäre es sinnvoll, die Gegenionen Lithium oder Natrium in einem ABN gegen Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} oder Cu^+ auszutauschen. In MOFs kommt es dabei zu einer Korrelation zwischen der Wasserstoff-Adsorptionenthalpie und dem im MOF vorkommenden freien Kation. Es wäre interessant in wie weit sich die H_2 -Adsorptionenthalpie in einem ABN durch den Ersatz der Ionen verändern lässt und ob solche Materialien ebenfalls hohe H_2 -Aufnahmekapazitäten aufweisen. Durch die Möglichkeit der Immobilisierung geladener metallorganischer Komplexe in solchen Materialien erschließt sich ein weiteres neues Forschungsfeld. Immobilisierte geladene metallorganischer Komplexe können eine veränderte, vermutlich erhöhte Aktivität in katalytischen Reaktionen aufweisen. Darüber hinaus liegen diese Komplexe durch die Immobilisierung in fester Form vor. Die immobilisierten Komplexe könnte als heterogener Katalysator verwendet werden. Zur Immobilisierung ist eine ganze Bandbreite an verschiedenen geladenen metallorganischen Komplexen denkbar.

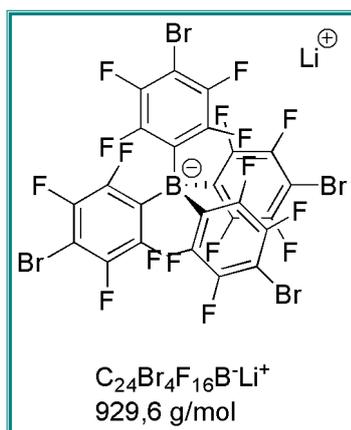
Mit dieser Art von organischen Zeoliten eröffnet sich ein weites Forschungsfeld mit einer großen Bandbreite an verschiedenen Anwendungen.

7. Anhang

7.1 Experimenteller Teil

7.1.1 Syntheseweg den anionischen Borat-Netzwerken

Synthese eines Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat (Reaktion F):



Unter Schutzgasatmosphäre wird in einem Schlenkkolben 1,4-dibromotetrafluorobenzol (16,25 mmol, 5 g) vorgelegt und in wasserfreiem Diethylether (75 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf -78 °C gekühlt und *n*-BuLi (2,5 M Lösung in Hexane, 16,25 mmol, 6,5 ml) wird mittels Spritze tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 60 min gerührt. BCl_3 (1 M Lösung, 3,83 mmol, 4,25 ml) wird mittels Spritze tropfenweise bei -78 °C zu Reaktionsmischung hinzugegeben und daraufhin für 45 min

gerührt. Das Kühlbad wird entfernt und die Mischung wird bei RT für 20 Stunden gerührt. Eine weiße Suspension entsteht, H_2O (30 ml) wird zugegeben und die Mischung wird bei -78 °C für 60 min gerührt. Die wässrige Phase wird von der organischen Phase getrennt und zwei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird mittels erniedrigten Drucks entfernt und das Produkt wird im Hochvakuum bei 170 °C für 16 Stunden getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (2,88 g, 3,09 mmol, 80 %).

^{13}C -NMR (200 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 148,6 (d, $^1J_{CF} = 245$ Hz, 8 $C_{Ar-F_{ortho}}$), 143,9 (d, $^1J_{CF} = 244$ Hz, 8 $C_{Ar-F_{meta}}$), 141,1 (4 x C_{ipso}), 94,1 (dd, $^2J_{CF} = 23$ Hz, 4C-Br), 65,3 + 14,7 (Diethylether).

^{19}F -NMR (200 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = - 131,0 (8 CF_{ortho}), - 140.1 (8 CF_{meta}).

^{11}B -NMR (200 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = - 15,9

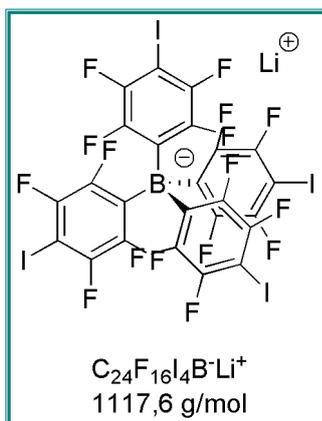
7Li -NMR (200 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 1,53

^{11}B -ssNMR: δ [ppm] = - 5,9

^7Li -ssNMR: δ [ppm] = - 0,6

Siehe Abb. A1-A6 im Teil: Analyseresultate.

Synthese eines Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat:



Unter Schutzgasatmosphäre wird in einem Schlenkkolben 1,4-dibromotetrafluorobenzol (4,98 mmol, 2 g) vorgelegt und in wasserfreiem Diethylether (30 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und *n*-BuLi (2,5 M Lösung in Hexane, 5 mmol, 2 ml) wird mittels Spritze tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 60 min gerührt. BCl_3 (1 M Lösung, 1,15 mmol, 1,15 ml) wird mittels Spritze tropfenweise bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu Reaktionsmischung hinzugegeben und

daraufhin für 45 min gerührt. Das Kühlbad wird entfernt und die Mischung wird bei RT für 20 Stunden gerührt. Eine weiße Suspension entsteht, H_2O (30 ml) wird zugegeben und die Mischung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 60 min gerührt. Die wässrige Phase wird von der organischen Phase getrennt und zwei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird mittels erniedrigten Drucks entfernt und das Produkt wird im Hochvakuum bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 Stunden getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (2,455 g, 1,01 mmol, 88 %).

^{13}C -NMR (200 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 149,0 (d, $^1J_{\text{CF}} = 245\text{ Hz}$, 8 $\text{C}_{\text{Ar-F}_{\text{ortho}}}$), 147,1 (d, $^1J_{\text{CF}} = 243\text{ Hz}$, 8 $\text{C}_{\text{Ar-F}_{\text{meta}}}$), 145,7 (4 x C_{ipso}), 67,4 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 27\text{ Hz}$, 4 $\text{C}_{\text{Ar-Br}}$), 60,6 + 14,6 (Diethylether).

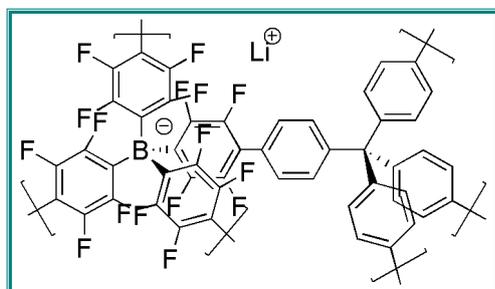
^{19}F -NMR (200 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = - 127,6 (8 CF_{ortho}), - 130,3 (8 CF_{meta}).

^{11}B -NMR (200 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = - 15,9

^7Li -NMR (200 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 1,23

Siehe Abb. A7-A10 im Teil: Analyseresultate.

Die Polymerisation des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat zum anionischen Borat-Methan-Netzwerkes (Li-ABN-1):



In einem ausgeheizten 50 mL-Schlenk-Kolben wurden $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (313,6 mg, 1,14 mmol, 8,14 Äq.) und 2,2'-Bipyridyl (178,0 mg, 1,14 mmol, 8,14 Äq.) in der Glove-Box abgewogen und in DMF (10 mL) gelöst. Danach wurde 1,5-Cyclooctadien (139 μL , 1,14 mmol, 8,14 Äq.) zugegeben. Anschließend

wurde der Reaktionsansatz 1 h bei 80 °C gerührt. Dann wurden Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat (130,1 mg, 0,14 mmol, 1 Äq.) und Tetrakis(4-bromophenyl)methan (95,5 mg, 0,15 mmol, 1,1 Äq.) in DMF (6 mL) gelöst und zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Danach wurden 10 mL konz. HCl zugegeben, der Niederschlag abfiltriert. Mit DMF, H_2O , THF und CHCl_3 gewaschen und anschließend erfolgte eine Soxleth-Extraktion mit THF und DCM über drei Tag. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (120 mg, 98 %) erhalten.

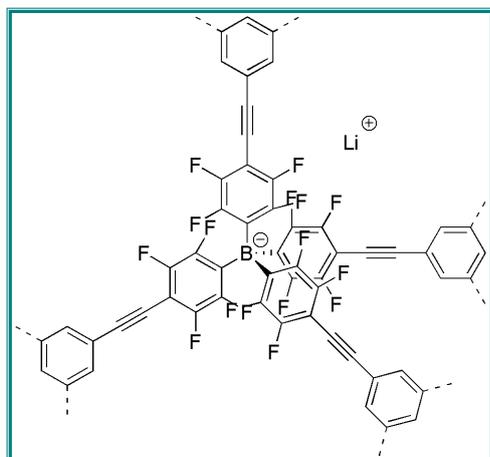
^{13}C -ssNMR: δ [ppm] = 144,1 ($\text{C}_{\text{Ar-F}}$ und C_{ipso} des Tetraphenylmethans), 137,0 (C_{ipso} des Bromomonomers und $\text{C}_{\text{Ar-C}_{\text{Ar}}}$ des Tetraphenylmethans), 128,6 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 125,5 ($\text{C}_{\text{Ar-C}_{\text{Ar}}}$ des Bromomonomers), 62,8 ($\text{C}_{\text{quartär}}$).

^{11}B -ssNMR: δ [ppm] = - 6,0

^7Li -ssNMR: δ [ppm] = -2,4 (spektrale Breite 6,0 ppm)

Siehe Abb. 18 und A11-A12 im Teil: Analyseresultate.

Die Polymerisation des Lithium Tetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borat zum anionischen Borat-Netzwerkes (Li-ABN-2):



In einer Glovebox wird in einem Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre Lithium Tetrakis (4-bromotetrafluorophenyl)borat (0,2 mmol, 185,9 mg), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%, 0,004 mmol, 4,62 mg) and CuI (4 mol%, 0,008 mmol, 1,52 mg) vorgelegt und in wasserfreiem Tetrahydrofuran (4 ml) und Triethylamine (4 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 5 min gerührt und 1,3,5-Triethynylbenzene (0,3 mmol, 45,05 mg) wird hinzugegeben und bei 90

°C für 72 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung getrennt und mit H₂O, Methanol und Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wird durch eine Soxhletextraktion mit Dichlormethan gewaschen und unter Hochvakuum 60 min getrocknet. Das Produkt wird als dunkelbrauner Feststoff erhalten (82 mg, 50 %).

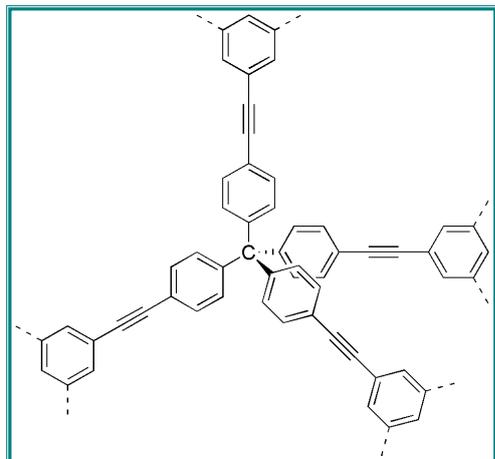
¹³C-ssNMR: δ [ppm] = 134.9, 129.6, 121.7, 89.6, 80.4, 74.8.

¹¹B-ssNMR: δ [ppm] = - 5.8

⁷Li-ssNMR: δ [ppm] = - 0.3 (spektrale Breite 3,2 ppm)

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3295 (m, Acetylene), 1577 (s), 1450 (s), 1226 (w, aryl-F), 1016 (w), 981(w), 935 (m), 879 (vs), 752 (w), 649 (s), 617 (s), 460 (m).

Siehe Abb. 21 und A13 im Teil: Analysresultate.

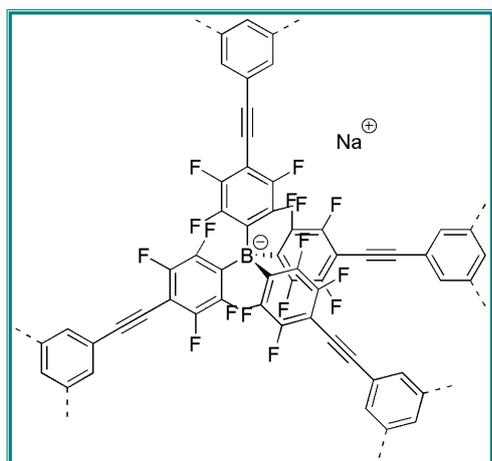
Die Polymerisation eines funktionalisierten Tetraphenylmethan:

In einer Glovebox wird in einem Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre Tetrakis(4-bromotphenyl)methan (0,4 mmol, 254,4 mg), Pd(PPh₃)₄ (0,04 mmol, 46,2 mg) and CuI (0,08 mmol, 15,2 mg) vorgelegt und in wasserfreiem Dimethylformamid (7 ml) und Diisopropylamine (7 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 5 min gerührt und 1,3,5-Triethynylbenzene (0,8 mmol, 117,1 mg) wird hinzugegeben und bei 90 °C für 120

Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung getrennt und mit H₂O, Methanol und Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wird durch eine Soxhletextraktion mit Dichlormethan gewaschen und unter Hochvakuum 60 min getrocknet. Das Produkt wird als dunkelbrauner Feststoff erhalten (238 mg, 99 %).

¹³C-ssNMR: δ [ppm] = 143.7, 129.9, 122.8, 90.6, 81.3, 63.6.

Siehe Abb. A14 im Teil: Analyseresultate

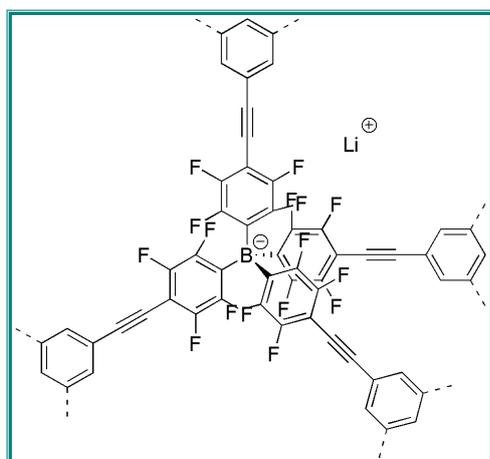
Synthese eines Natrium anionischen Borat-Netzwerkes (Na-ABN-2):

Der Ionenaustausch wird durchgeführt indem 30 mg polymerisiertes Lithium Tetrakis (tetrafluorophenyl)borat für 3 Stunden und für zwei Mal für 1 Stunde in gesättigter Natriumchlorid-Lösung gerührt wird. Diese Prozedur wiederholt sich drei Mal. Der Feststoff wird abfiltriert mit 100 ml deionisiertes H₂O und mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird für 1 Stunde im Hochvakuum getrocknet und als einen beige Feststoff erhalten.

²³Na-ssNMR: δ [ppm] = 6,7 ppm

Siehe Abb. 23

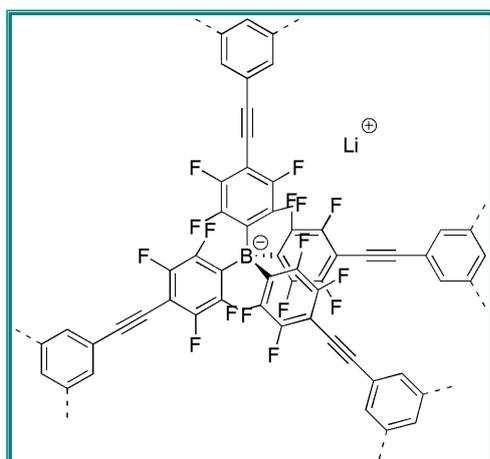
Die Polymerisation des Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat zum anionischen Borat-Netzwerkes (Na-ABN-2b) mit Diisopropylamin als Base:



In einer Glovebox wird in einem Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat (0,2 mmol, 223 mg), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%, 0,004 mmol, 4,6 mg) and CuI (4 mol%, 0,008 mmol, 4,8 mg) vorgelegt und in wasserfreiem Tetrahydrofuran (4 ml) und Diisopropylamin (4 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 5 min gerührt und 1,3,5-Triethynylbenzene (0,3 mmol, 45,05 mg) wird

hinzugegeben und bei 90 °C über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung getrennt und mit H₂O, Methanol und Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wird in einer Lösung aus gesättigter NaCl-Lösung, Methanol und Wasser über Nacht gerührt und abfiltriert. Diese Prozedur wird 3 Mal wiederholt. Das Produkt wird mittels einer Soxhlet-Extraktion mit Methanol über Nacht gewaschen und bei 50 °C im Vakkumofen eine Nacht getrocknet. Das Produkt wird als beiger Feststoff erhalten (111 mg, 70 % Ausbeute).

Die Polymerisation des Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat zum anionischen Borat-Netzwerkes (Na-ABN-2b) mit Triethylamin als Base:



In einer Glovebox wird in einem Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre Lithium Tetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat (0,2 mmol, 223 mg), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%, 0,004 mmol, 4,6 mg) and CuI (4 mol%, 0,008 mmol, 4,8 mg) vorgelegt und in wasserfreiem Tetrahydrofuran (4 ml) und Triethylamin (4 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 5 min gerührt und 1,3,5-Triethynylbenzene (0,3 mmol, 45,05 mg) wird hinzugegeben und bei 90

°C über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung getrennt und mit H₂O, Methanol und Dichlormethan gewaschen. Es wird eine ⁷Li-¹¹B- und ssNMR-Spektrum aufgenommen. Das Produkt wird in einer Lösung aus gesättigter NaCl-Lösung, Methanol und

Wasser über Nacht gerührt und abfiltriert. Diese Prozedur wird 3 Mal wiederholt. Das Produkt wird mittels einer Soxhlet-Extraktion mit Methanol über Nacht gewaschen und bei 50 °C im Vakkumofen eine Nacht getrocknet. Das Produkt wird als beiger Feststoff erhalten (104 mg, 67 % Ausbeute).

Li-ABN-2b:

^{11}B -ssNMR: δ [ppm] = - 6,0

^7Li -ssNMR: δ [ppm] = - 2,3 (spektrale Breite 4,4 ppm)

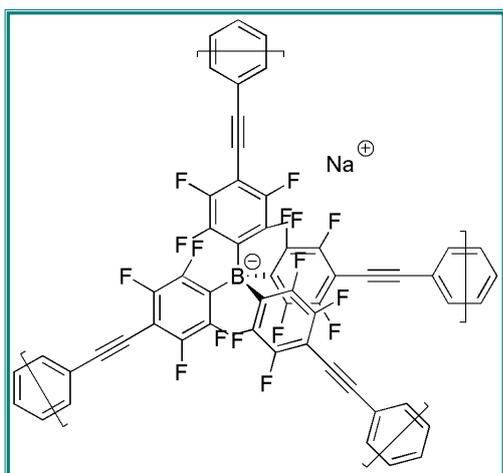
Na-ABN-2b:

^{13}C -ssNMR: δ [ppm] = 143.1, 134.3, 129.6, 121.5, 96.1, 87.0, 77.3.

^{23}Na -ssNMR: δ [ppm] = -26,3 (spektrale Breite 55 ppm)

Siehe Abb. 24 - 25 und A16 – A19 im Teil: Analyseresultate.

Die Co-Polymerisation des Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat mit 1,4-Diethynylbenzol:



In einer Glovebox wird in einem Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre

Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borat (0,2 mmol, 223,5 mg), Pd(PPh₃)₄ (2 mol%, 0,004 mmol, 4,62 mg) and CuI (4 mol%, 0,008 mmol, 1,52 mg) vorgelegt und in wasserfreiem Tetrahydrofuran (4 ml) und Triethylamin (4 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 5 min gerührt und 1,4-Diethynylbenzene (0,4 mmol, 50,4 mg) wird hinzugegeben und bei 90

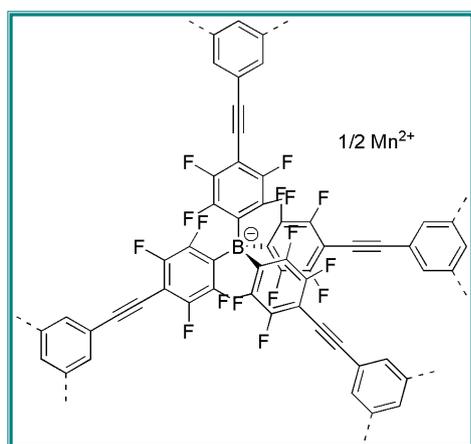
°C für 72 Std. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung getrennt und mit H₂O, Methanol und Dichlormethan gewaschen. Es wird eine ^7Li - ^{11}B - und ssNMR-Spektrum aufgenommen. Das Produkt wird in einer Lösung aus gesättigter NaCl-Lösung, Methanol und

Wasser über Nacht gerührt und abfiltriert. Diese Prozedur wird 3 Mal wiederholt. Das Produkt wird mittels einer Soxhlet-Extraktion mit Methanol über Nacht gewaschen und bei 50 °C im Vakkumofen eine Nacht getrocknet. Das Produkt wird als brauner Feststoff erhalten (124 mg, 70 % Ausbeute).

^{13}C -ssNMR: δ [ppm] = 144.9, 128.7, 122.4, 98.1.

Siehe Abb. A20 in Analyseresultate.

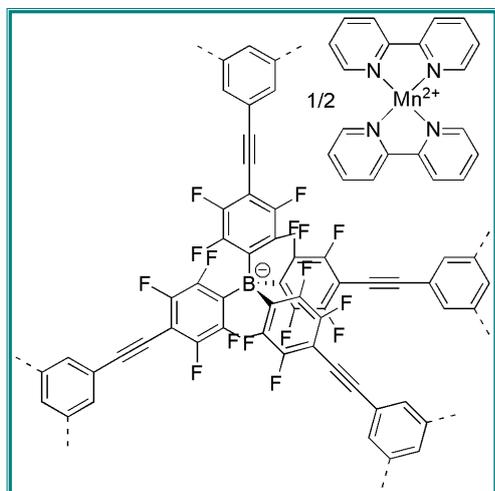
Synthese eines Mangan anionischen Borat-Netzwerkes (Mn-ABN):



Der Ionenaustausch wird durchgeführt indem 175 mg polymerisiertes Lithium tetrakis(tetrafluorophenyl)borat über Nacht in 50 ml of a methanolischen 0,1 molaren Mangan(II)acetat-Lösung gerührt, filtriert und wieder über Nacht in 50 ml of a methanolischen 0,1 molaren Mangan(II)acetat-Lösung gerührt. Diese Prozedur wiederholt sich drei Mal. Der Feststoff wird abfiltriert und mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird für 2 Stunde im

Hochvakuum getrocknet und als einen beige Feststoff erhalten.

Immobilisierung des Mangan (II) bipyridin-Komplex (MnL_2^{2+}) in eine Mangan anionischen Borat-Netzwerk zu einem MnL_2^{2+} -ABN:



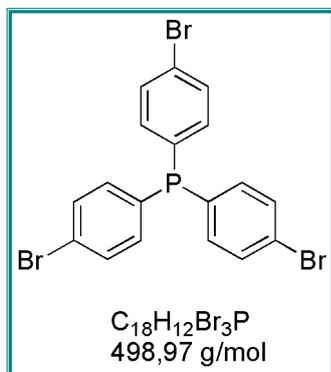
In einer Glovebox wird in einem 10 ml Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre 100 mg Mn-ABN und 2,2'-bipyridin (0,4 g, 2,5 mmol) gegeben. Die Mischung wird bei 90 °C über Nacht gerührt. Danach wird 5 ml wasserfreies Dichloromethan zugegeben und die Mischung wird für zwei Stunden bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Nach einer Soxhletextraktion mit Dichlormethan und Trocknung im Hochvakuum für 2 Stunden wird ein beiger Feststoff erhalten.

Die katalytische Oxidation von Styrol mit MnL_2^{2+} -ABN als Katalysator:

In einem typischen Durchlauf wird Styrol (1,14 ml, 10 mmol) zusammen mit 10 ml CH_3CN , Isobutyraldehyd (2,28 ml, 25 mmol) und 50 mg MnL_2^{2+} -ABN in einen 100 ml Zweihalskolben, welcher mit einem Rückflusskühler und einer Gaseinlass ausgestattet ist, vereinigt und bei 80°C gerührt. Die Reaktion beginnt sobald Sauerstoff mit einer stabilen Flussrate von 200 ml min^{-1} (konrolliert mittels Flowmeter) durch die Lösung blubbert. Nachdem die Reaktion gelaufen ist, wird der Katalysator abfiltriert, mit CH_3CN und Dichloromethan gewaschen und unter Hochvakuum für 2 Stunden getrocknet.

7.1.2 Syntheseweg zu den kationischen Phosphonium-Netzwerken

Die Synthese eines Tris(4-bromophenyl)phosphin:



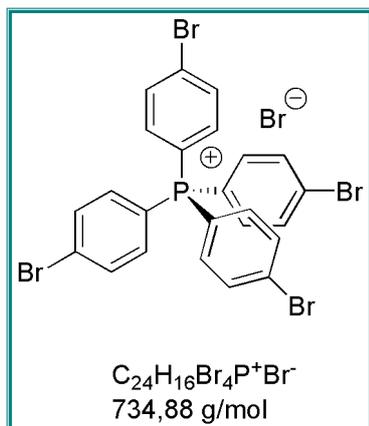
Unter Schutzgas wird zu einer Lösung aus 1,4-Dibromobenzol (3,51 g, 15 mmol) und THF (30 ml) *n*-BuLi (2,5 Molare Lösung in Hexane, 6,60 ml, 16,5 mmol) über einer Zeit von 30 Minuten und bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und unter Rühren tropfenweise zugegeben. Die resultierende farblose Suspension wird für weitere 90 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Phosphortrichlorid (0,48 ml, 5,50 mmol) wird unter Rühren über eine Zeit von 45 Minuten tropfenweise zu der Suspension gegeben. Danach wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung erwärmt sich innerhalb von 2 Stunden langsam auf RT. Eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung (20 ml) wird zugegeben. Die organische und die wässrige Phase wird getrennt und die wässrige Phase wird noch mit Diethylether gewaschen (3 x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (1:1 CH_2Cl_2 /Hexane) aufgereinigt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhielt man eine farbloses Produkt (1,472 g, 60 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.5 (*d*, $J = 8.1$ Hz, 6H, Ar), 7.1 (*dd*, $J = 8.1$, $J = 7.5$, Hz, 6H, Ar).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -8.4

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 135.4, 135.1, 132.1, 124.2.

Siehe Abb. A21 - A23 im Teil: Analyseresultate

Die Synthese eines Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromid:

In inerter Atmosphäre der Glove-Box wird das Tris(4-bromophenyl)phosphin (100 mg, 200 μ mol) in *o*-xylol (0.4 mL) gelöst und 1,4-Dibromobenzol (47 mg, 200 μ mol) and Pd(OAc)₂ 84.5 mg, 20 μ mol, 10 mol%) werden zur Mischung hinzugegeben. Unter N₂-Atmosphäre wird die Reaktionsmischung bei 160° C für 48 Stunden gerührt. Sobald die Reaktionsmischung auf RT gekühlt ist, kann Diethylether zugefügt werden. Nachdem die Mischung 5 min gerührt hat

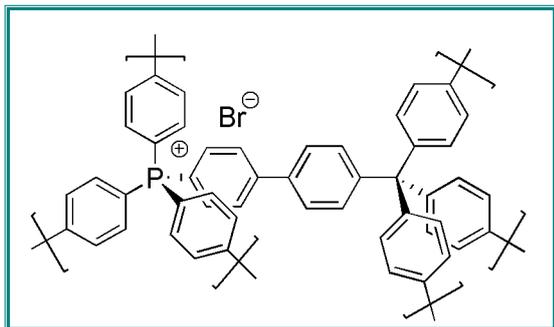
wird der Niederschlag abgefiltert werden, welcher mit Diethylether mehrmals gewaschen wird. Es wird das Produkt als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 60 mg erhalten (81.6 μ mol, 41% Ausbeute).

¹H-NMR (200 MHz, DMSO): δ [ppm] = 8.0 (*m*, 8H, Ar), 7.7 (*m*, 8H, Ar), 7.5.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, DMSO): δ [ppm] = 23.5

¹³C{¹H, ¹³C}-NMR (50 MHz, DMSO): δ [ppm] = 137.1, 134.2, 133.9.

Siehe Abb. A24 - A26 im Teil: Analysresultate

Die Synthese eines kationischen Phosphonium-Methan-Netzwerkes (CPN-1-Br):

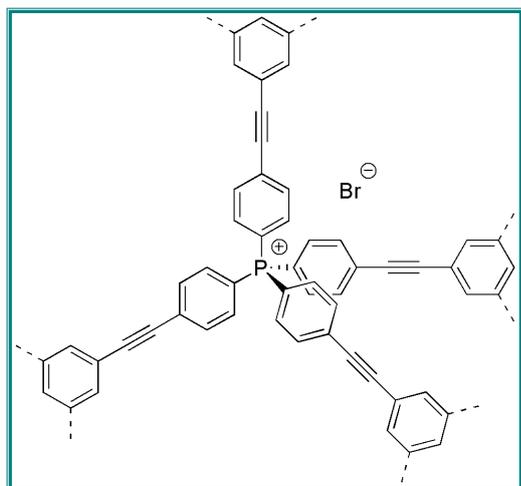
In einem ausgeheizten 50 mL-Schlenk Kolben wurden $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (514,4 mg, 1.87 mmol, 8.14 Äq.) und 2,2'-Bipyridyl (156,2 mg, 1.87 mmol) in der Glove-Box abgewogen und in DMF (18 mL) gelöst. Danach wurde 1,5-Cyclooctadien (0,23 mL, 1.87 mmol) zugegeben. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 1 Std. bei 80 °C

gerührt. Dann wurden Tetrakis(4-bromophenyl)-phosphonium bromid (170 mg, 0,23 mmol) und Tetrakis(4-bromophenyl)methan (147,1 mg, 0,23 mol) in DMF (10 mL) gelöst und zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Danach wurde 10 mL konz. HCl zugegeben, der Niederschlag abfiltriert mit DMF, H_2O und DCM und zusätzlich mittels einer Soxhlet-Extraktion mit MeOH über einen Tag gewaschen. Anschließend wurde das Produkt bei 50 °C im HV-Ofen getrocknet. Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff (156 mg, 93 %) erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -ssNMR (161 MHz): δ [ppm] = 23.9

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ -ssNMR (100 MHz): δ [ppm] = 143.4, 137.5, 129.3, 125.3, 62.9.

Siehe Abb. 33.

Synthese eines kationischen Phosphonium-Netzwerkes (CPN-2-Br):

In einem ausgeheizten 50 mL-Schlenk-Kolben wurden Pd(PPh₃)₄ (14,0 mg, 12 μmol, 4,5 mol%) und CuI (4,4 mg, 23 μmol, 8,5 mol%) in der Glove-Box abgewogen. Danach wurden DMF (4 mL) und Et₃N (4 mL) zugegeben. Anschließend wurde 1,3,5-Triethinylbenzol (52,4 mg, 0,35 mmol) hinzugegeben. Zuletzt wurde Tetrakis(4-bromophenyl)phosphosphoniumbromid (500 mg, 0,27 mmol) zugegeben. Der Ansatz wurde 3 Tage

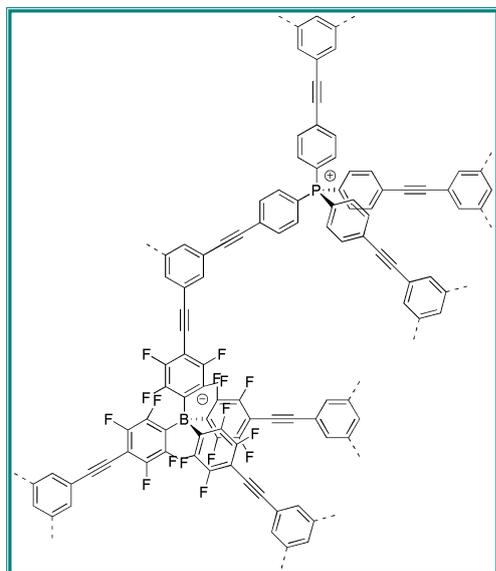
bei 100 °C gerührt. Danach wurde das ausgefallene Polymer abfiltriert und mit DMF, H₂O, MeOH und DCM gewaschen. Anschließend erfolgte eine Soxleth-Extraktion mit MeOH über 3 Tage. Das Produkt wird einen Tag bei 50 °C im HV-Ofen getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff (180 mg, 90 %) erhalten.

³¹P{¹H}-ssNMR (161 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 22.3

¹³C{¹H, ¹³C}-ssNMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.7, 126.4, 122.0, 89.1.

Siehe Abb. 38.

7.1.3 Syntheseweg zum ungeladenen Borat-Phosphonium-Netzwerk



In einem ausgeheizten 50 mL Schlenk-Kolben wurden Pd(PPh₃)₄ (16.0 mg, 13.7 μmol, 8.8 mol%) und CuI (5.20 mg, 26.7 μmol, 16.9 mol%) in der Glove-Box abgewogen. Danach wurden DMF (3 mL) und Et₃N (3 mL) zugegeben. Anschließend wurde 1,3,5-Triethinylbenzol (86.0 mg, 572 μmol, 3.6 Äq.) hinzu gegeben. Zuletzt wurde Tetrakis(4-bromophenyl)phosphosponiumbromid (115 mg, 156 μmol, 1.0 Äq.) und Lithiumtetrakis (4-bromophenyl)borat (147 mg, 159 μmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Der Ansatz wurde 3 Tage bei 90 °C gerührt. Danach wurde das ausgefallene Polymer abfiltriert und mit DMF, H₂O, MeOH und DCM gewaschen. Anschließend erfolgte eine Soxhlet-Extraktion mit DCM über 3 Tage. Das Produkt wurde als brauner Feststoff (160 mg, 64 %) erhalten.

¹¹B-ssNMR: δ [ppm] = - 6,1

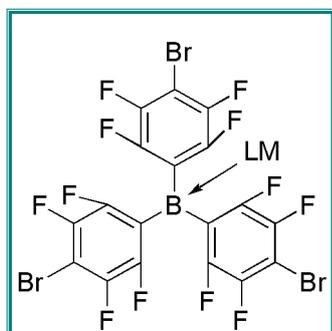
³¹P{¹H}-ssNMR (161 MHz): δ [ppm] = +23,0 (br).

¹³C{¹H, ¹³C}-ssNMR (100 MHz): δ [ppm] = 134.0, 129.5, 122.0, 88.5, 80.6.

Siehe Abb. 41.

7.1.4 Syntheseweg zum ungeladenen Boran-Netzwerk

Die Synthese eines Tris(4-bromophenyl)borans:



In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wurde eine Lösung aus 1,4-Dibromotetrafluorobenzol (5,17 g, 16,8 mmol) in Diethylether (50 mL) vorgelegt. Durch tropfenweise Zugabe von iso-Propylmagnesiumchlorid (8 mL, einer 2,0 M Lösung in Et₂O, 16 mmol, 0,95 Äq.) wurde das Grignard-Reagenz (*p*-C₆F₄Br)MgBr erhalten. Die entstandene, leicht trübe Lösung wurde 1 Std bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zügig mit (Et₂O)BF₃ (5,05 mL, 1,0 M Lösung in Et₂O, 5,05 mmol, 0,30 Äq.) versetzt. Nach einigen Minuten setzte sich in der trüben Lösung ein weißer Niederschlag ab. Nach weiteren 2 Std. Rühren wurde die Lösung auf ca. ein Viertel des Volumens im Vakuum eingeeengt. Im Anschluss kam es durch die Zugabe von Hexan (15 mL) zur Ausbildung eines gelblich öligen Niederschlags. Die überstehende Flüssigkeit wurde durch einen Celite Filter (5 cm) filtriert. Der Niederschlag wurde in Toluol (50 mL) gelöst und mit Hexan (15 mL) erneut ausgefällt. Die überstehenden Flüssigkeiten wurden durch den gleichen Celite Filter filtriert. Die gesammelten Filtrate wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein braunes Öl erhalten, welche am Hochvakuum getrocknet wurde. Das Öl wurde mit Et₂O (2 x 50 mL und 2 x 15 mL) extrahiert und ein weiteres Mal durch den Celite Filter gefiltert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten. Das Öl wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Chloroform/Methanol, 10:1). Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet und als weißer Feststoff erhalten. Das Produkt muss bei 0 °C und unter Schutzgas gelagert werden. Die Ausbeute betrug 1,5339 g (2 mmol, 19,8%).

¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148,1 (d, ¹J_{CF} = 247 Hz, 6 C_{Ar}-F_{ortho}), 144,7 (d, ¹J_{CF} = 248 Hz, 6 C_{Ar}-F_{meta}), 141,9 (4 x C_{ipso}), 97,8 (dd, ²J_{CF} = 23 Hz, 4C-Br), 65,3 + 14,7 (Diethylether).

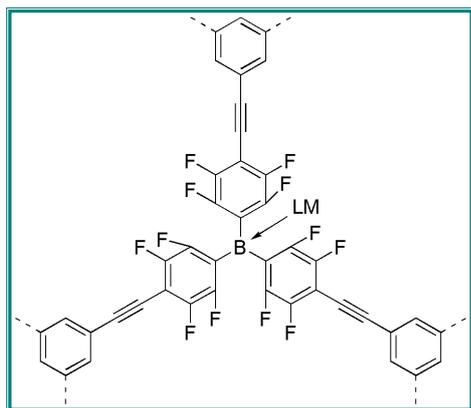
¹¹B-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,9

¹¹B-ssNMR: δ [ppm] = - 6,1

^{19}F -NMR (200 MHz, Chloroform-d): δ [ppm] = 133.4, 135.3.

Siehe Abb. A30 – A33 im Teil: Analyseresultate.

Die Polymerisation eines Tris(4-bromophenyl)borans und eines 1,3,5-Triethenylbenzol:



In der Glovebox wurden in einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4,62 mg, 4 μmol , 2 mol-%) und CuI (1,52 mg, 8 μg , 4 mol-%) vorgelegt und THF (8 mL) und Et_3N (8 mL) gelöst. Anschließend wurde 1,3,5-Triethynylbenzol (0,23 mmol, 34,54 mg, 1,15 Äq.) hinzugegeben. Zuletzt wurde Tri(4-bromo-2,3,5,6-fluorophenyl)boran-Tetrahydrofuranaddukt (153,4 mg, 0,2 mmol) in den Reaktionskolben gegeben

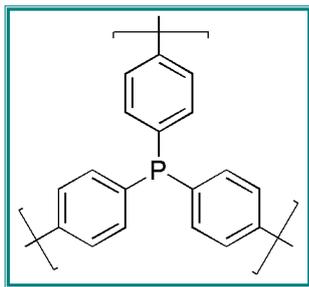
und das Reaktionsgemisch 72 Std, bei 90 °C gerührt. Danach wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit H_2O , Methanol und Dichlormethan gewaschen. Im Anschluss wurde das Produkt mittels einer Soxlet-Extraktion in Methanol über 24 Std. gewaschen und 1 Std. im Hochvakuum, bei 60 °C getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff (46 mg, 34,1%) erhalten.

^{11}B -ssNMR: δ [ppm] = 8,2

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ -ssNMR: δ [ppm] = 75.78, 80.10, 88.21, 121.55, 129.24, 134.52

Siehe Abb. A34 und A35 im Teil: Analyseresultate.

7.1.5 Syntheseweg zum ungeladenen Phosphan-Netzwerk



In einem ausgeheizten 100 mL-Schlenk-Kolben wurden Ni(cod)₂ (843,8 mg, 3,1 mmol) und 2,2'-Bipyridyl (480 mg, 3,1 mmol) in der Glove-Box abgewogen und in DMF (60 mL) gelöst. Danach wurde 1,5-Cyclooctadien (0,37 mL, 3,1 mmol) zugegeben. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 1 Std. bei 80 °C gerührt. Dann wurden

Tris(4-bromophenyl)phosphin (391,7 mg, 0,79 mmol) zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Danach wurden 10 mL konz. HCl zugegeben, der Niederschlag abfiltriert. Mit DMF, H₂O, THF und CHCl₃ gewaschen und anschließend erfolgte eine Soxleth-Extraktion mit CHCl₃ über einen Tag und bei 50 °C im HV-Ofen getrocknet. Das teilweise oxidierte Produkt wurde als beiger Feststoff (199 mg, 99 %) erhalten.

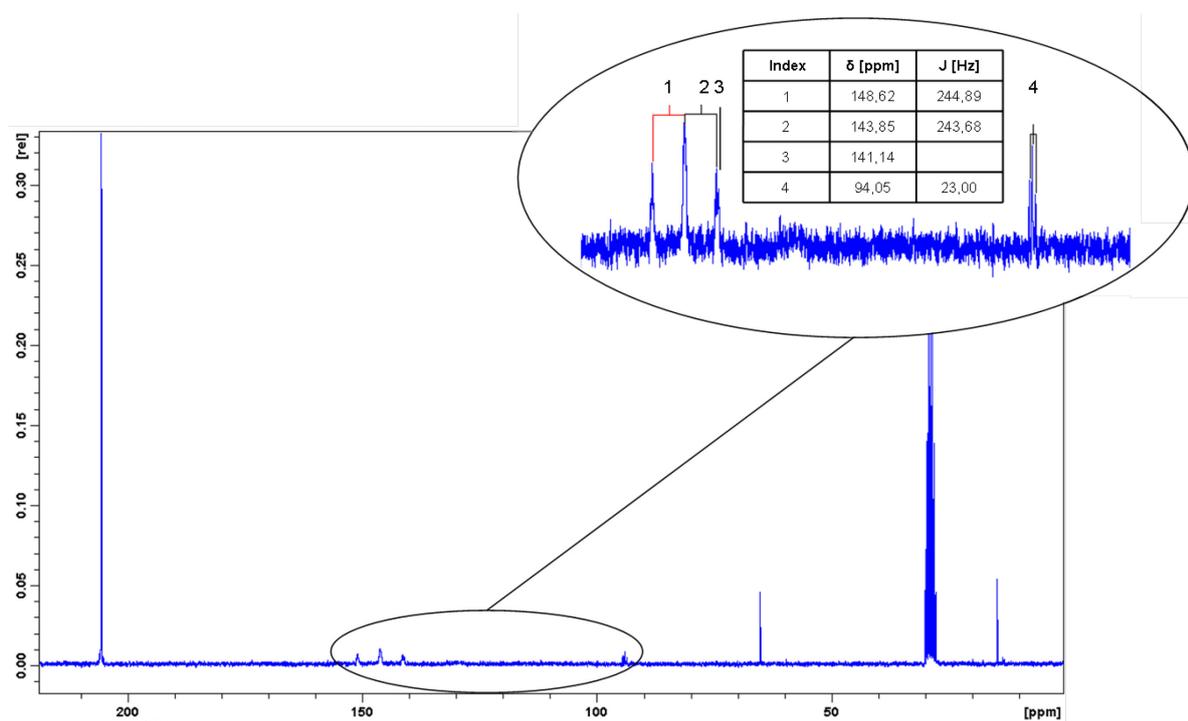
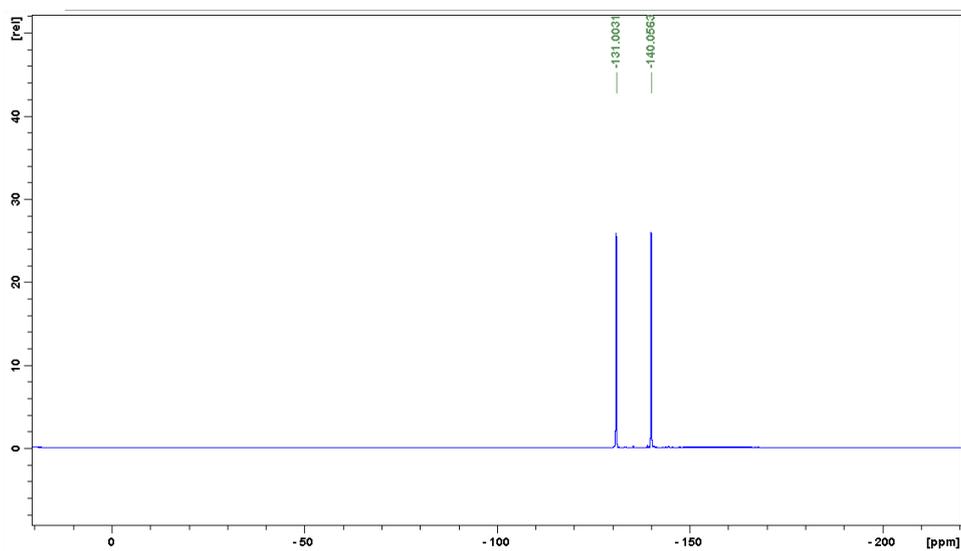
Das Produkt aus der vorangegangenen Yamamoto-Kupplung (199 mg, 0,78 mmol) wird in 2 ml Methylcyclohexan gelöst. 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (0,35 mL, 1,96 mmol) und Titanium(IV) isopropoxid (0,05 mL, 0,16 mmol) wird unter Schutzgas in der Glovebox zur Reaktionsmischung zugegeben und bei 80 °C zwei Tage gerührt. Die entstandene schwarze Lösung wird abgekühlt, abfiltriert und mit Toluol und Pentan gewaschen und anschließend erfolgte eine Soxleth-Extraktion mit Pentan über einen Tag und bei 50 °C im HV-Ofen getrocknet. Diese Reduktion wird dreimal wiederholt. Das Produkt wurde als beiger Feststoff (150 mg, 75 % Ausbeute).

³¹P{¹H}-ssNMR (161 MHz): δ [ppm] = -8 (br).

¹³C{¹H, ¹³C}-ssNMR (100 MHz): δ [ppm] = 138, 131, 124.

Siehe Abb. 46 und A36 im Teil: Analyseresultate.

7.2 Analyseresultate

**Abb. A1:** ^{13}C -NMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats.**Abb. A2:** ^{19}F -NMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats.

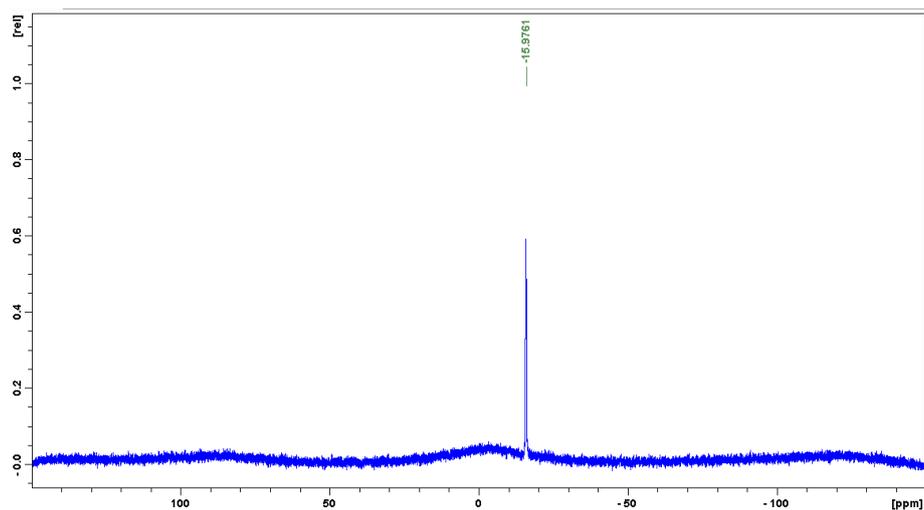


Abb. A3: ^{11}B -NMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats.

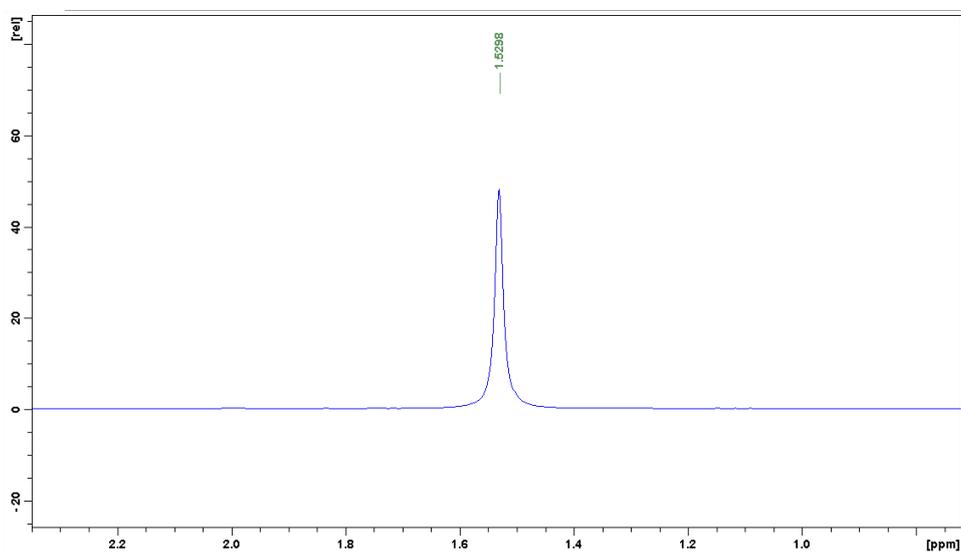


Abb. A4: ^7Li -NMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats.

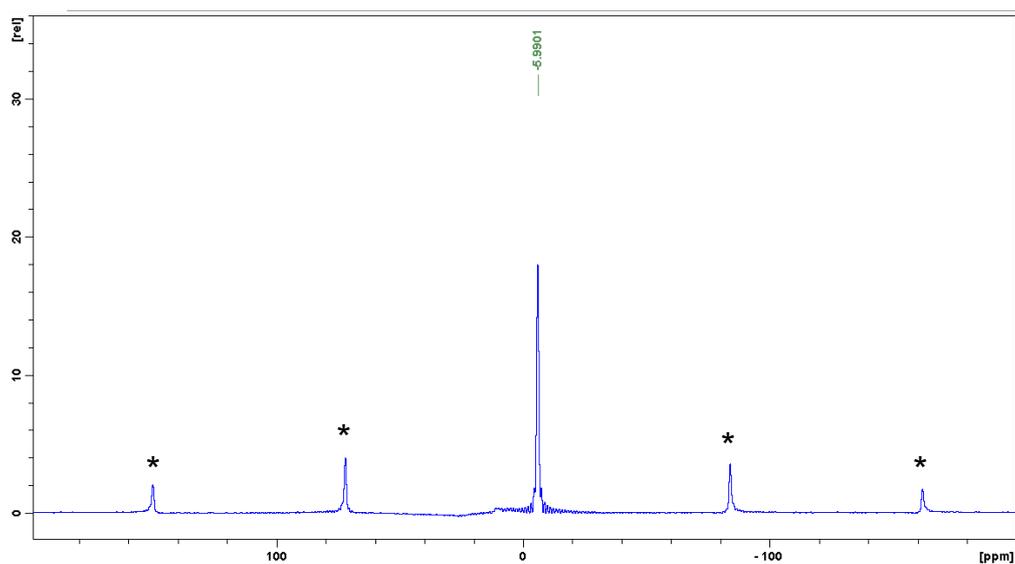


Abb. A5: ^{11}B -ssNMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats.

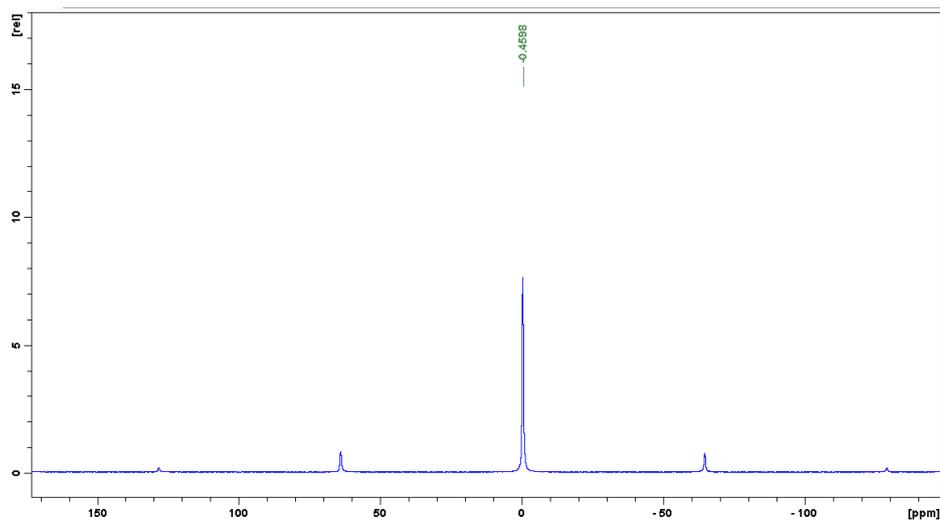


Abb. A6: ^7Li -ssNMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-bromotetrafluorophenyl)borats.

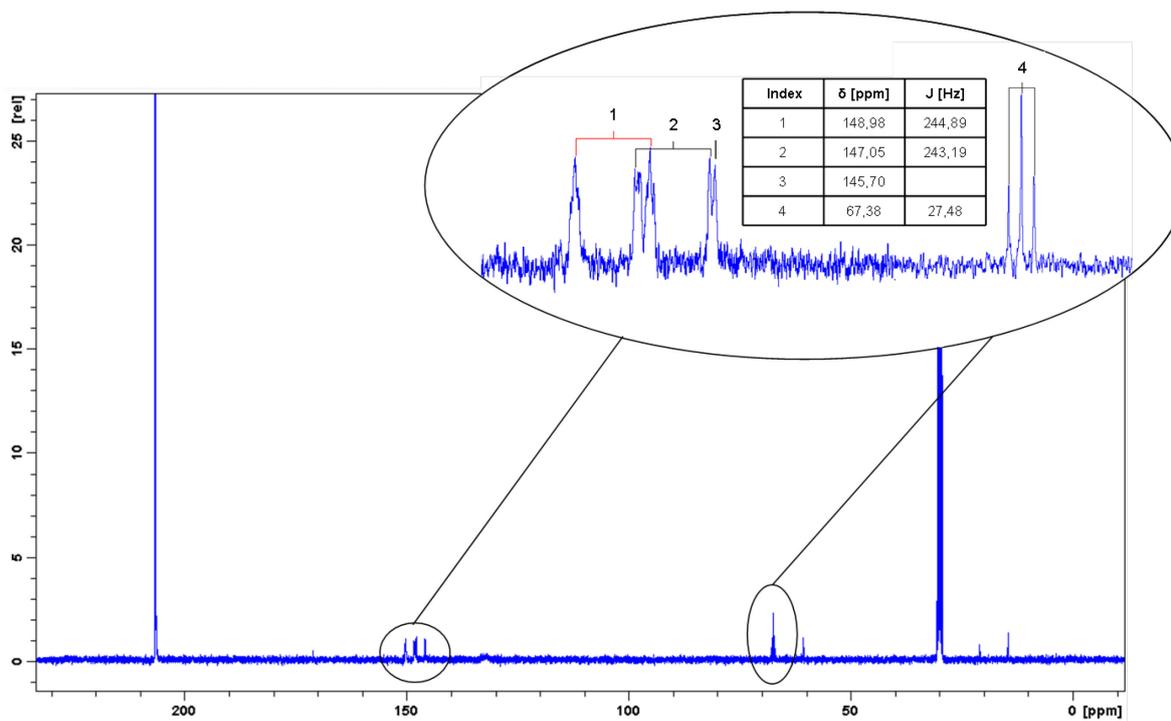


Abb. A7: ^{13}C -NMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borats.

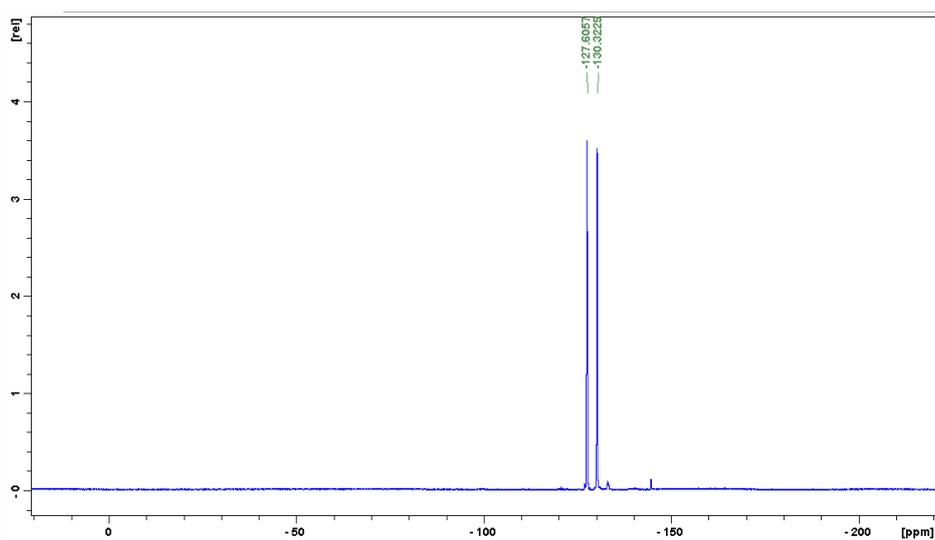


Abb. A8: ^{19}F -NMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borats.

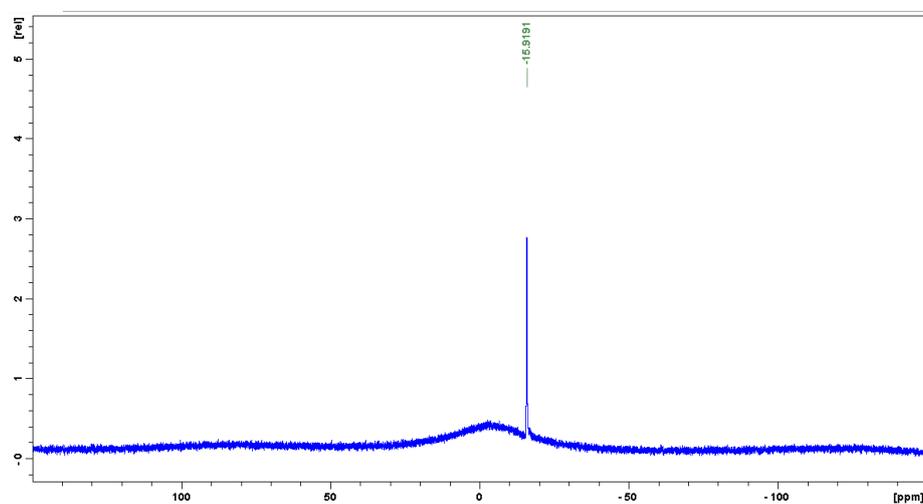


Abb. A9: ^{11}B -NMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borats.

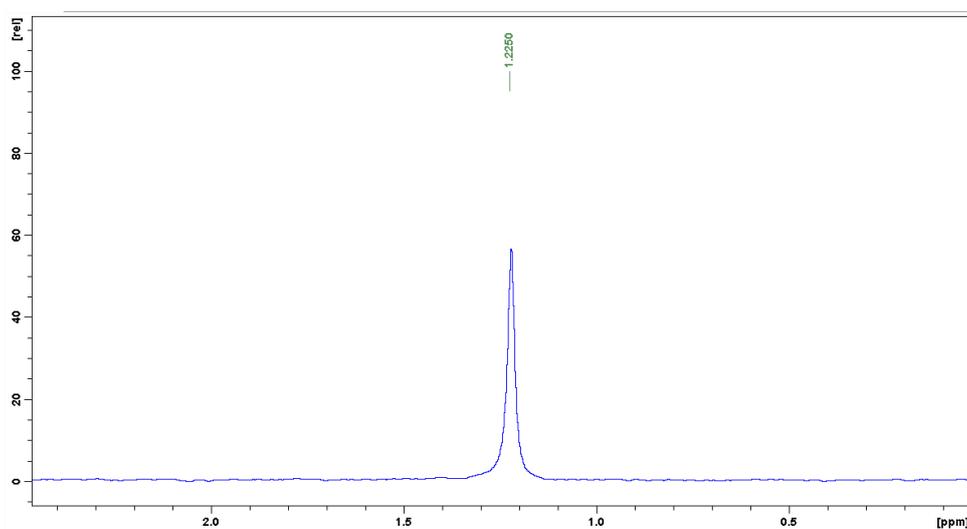


Abb. A10: ^7Li -NMR Spektrum des Lithiumtetrakis(4-iodotetrafluorophenyl)borats.

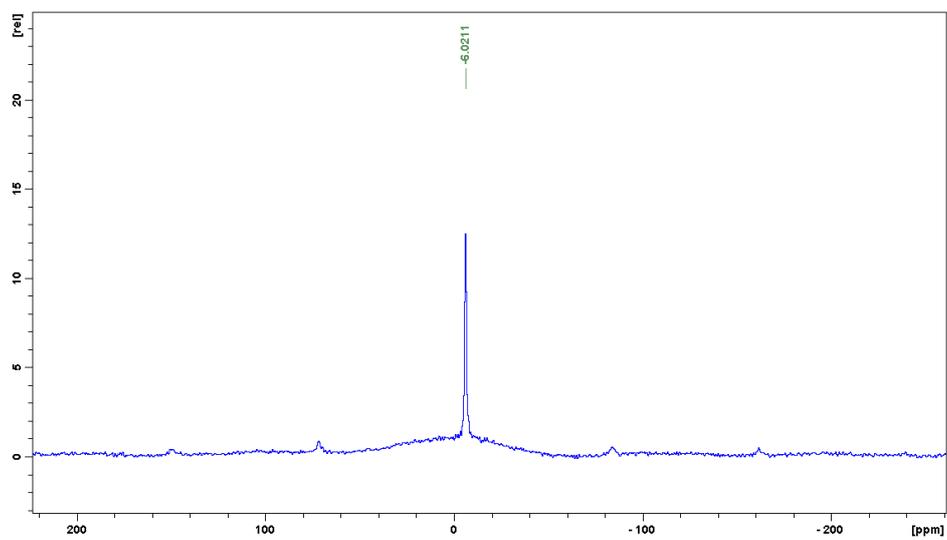


Abb. A11: ^{11}B -ssNMR Spektrum des Li-ABN-1.

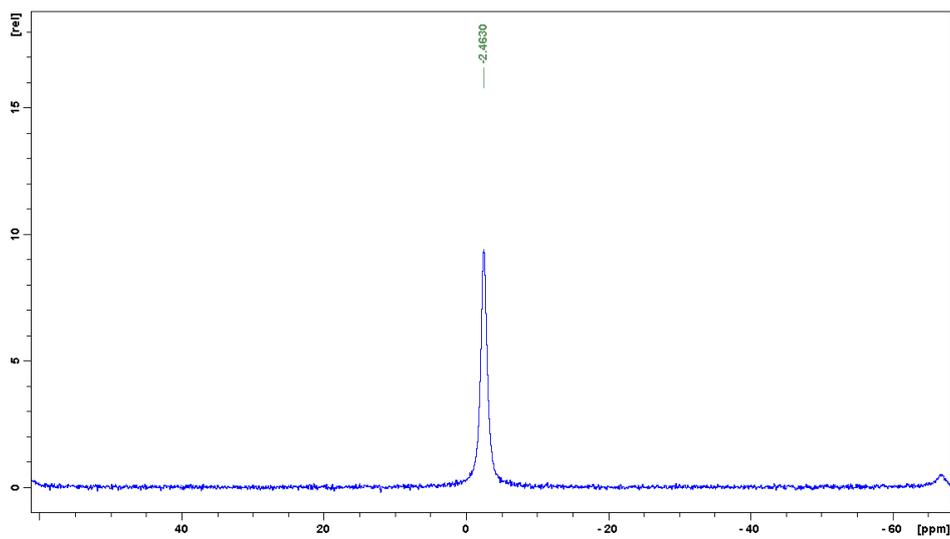


Abb. A12: ^7Li -ssNMR Spektrum des Li-ABN-1.

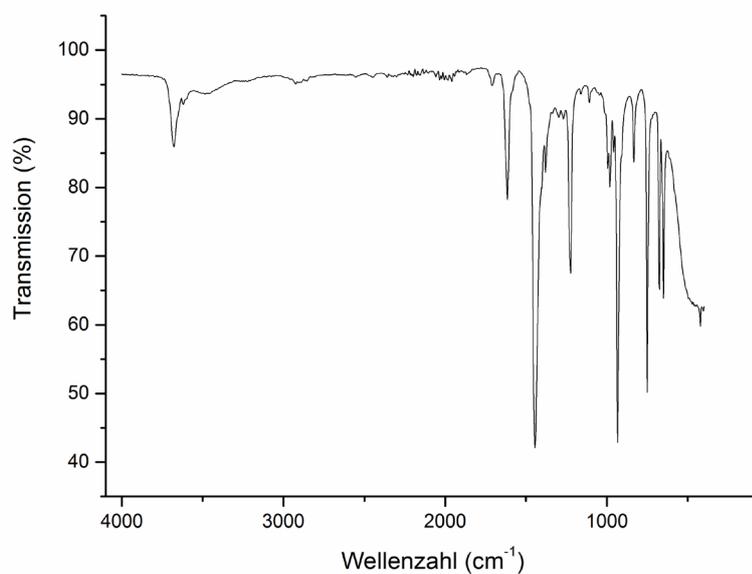


Abb. A13: IR-Spektrum des Li-ABN-2.

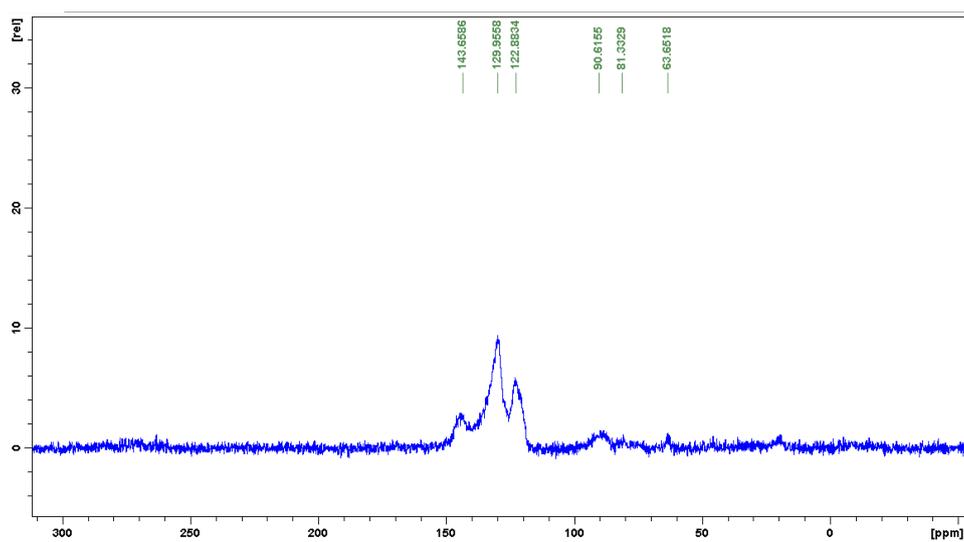


Abb. A14: ¹³C-ssNMR Spektrum des Produktes aus der Polymerisation eines funktionalisierten Tetraphenylmethan.

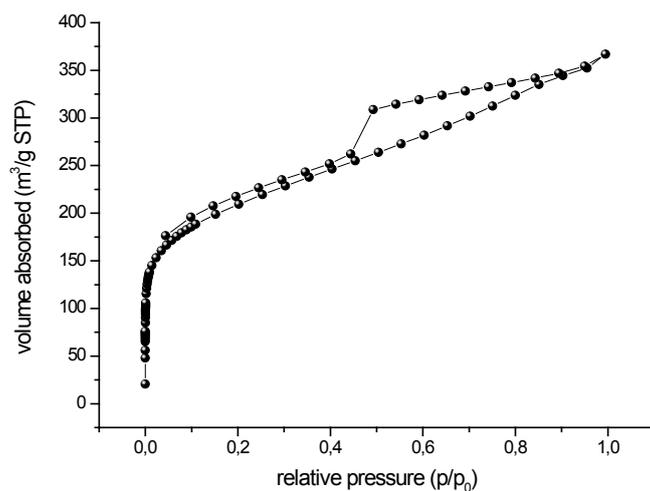


Abb. A15: N₂-Sorptionisotherme bei 77 K des Produktes aus der Polymerisation eines funktionalisierten Tetraphenylmethan.

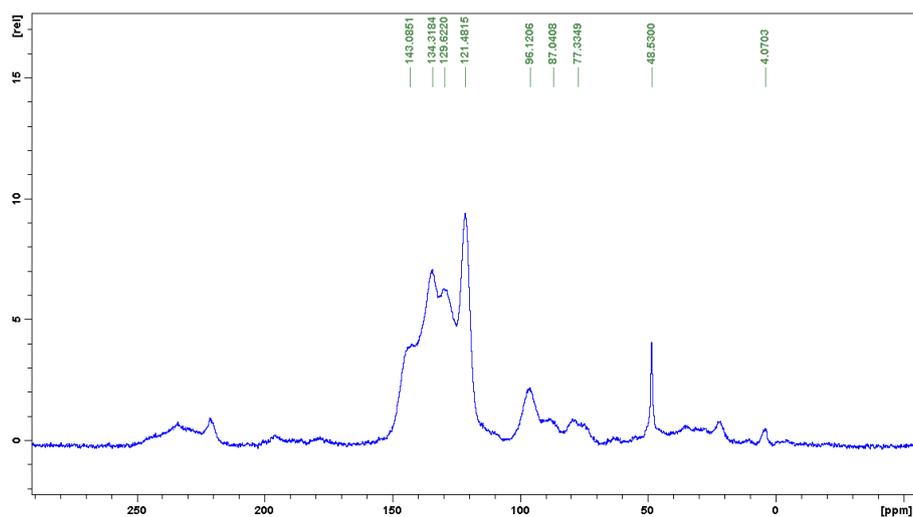


Abb. A16: ¹³C-ssNMR Spektrum des Li-ABN-2b.

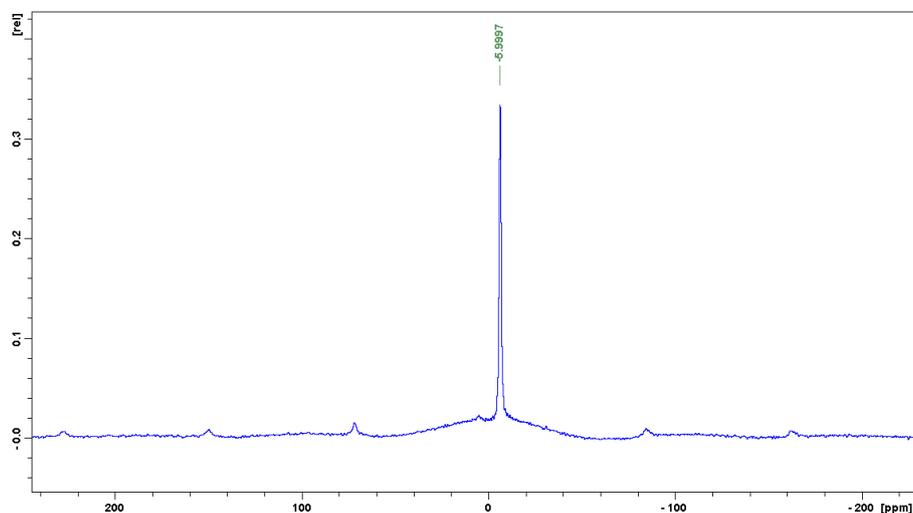


Abb. A17: ¹¹B-ssNMR Spektrum des Li-ABN-2b.

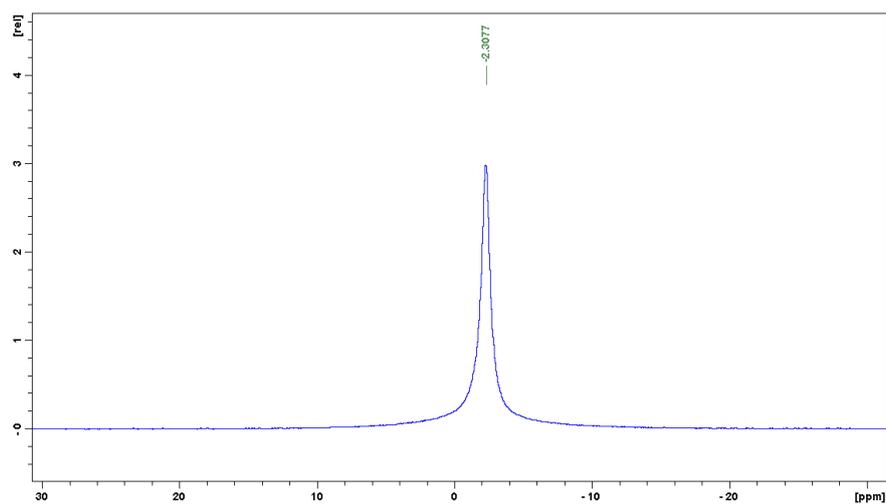


Abb. A18: ${}^7\text{Li}$ -ssNMR Spektrum des Li-ABN-2b.

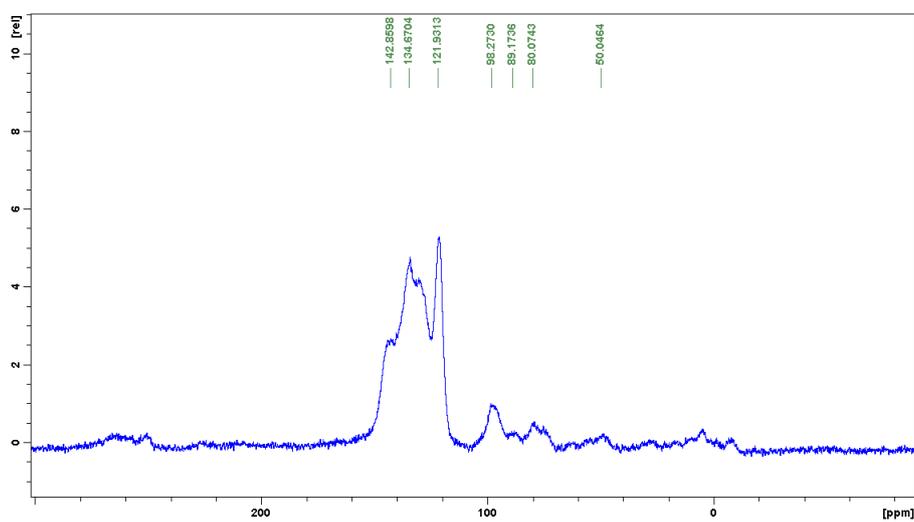


Abb. A19: ${}^{13}\text{C}$ -ssNMR Spektrum des Na-ABN-2b.

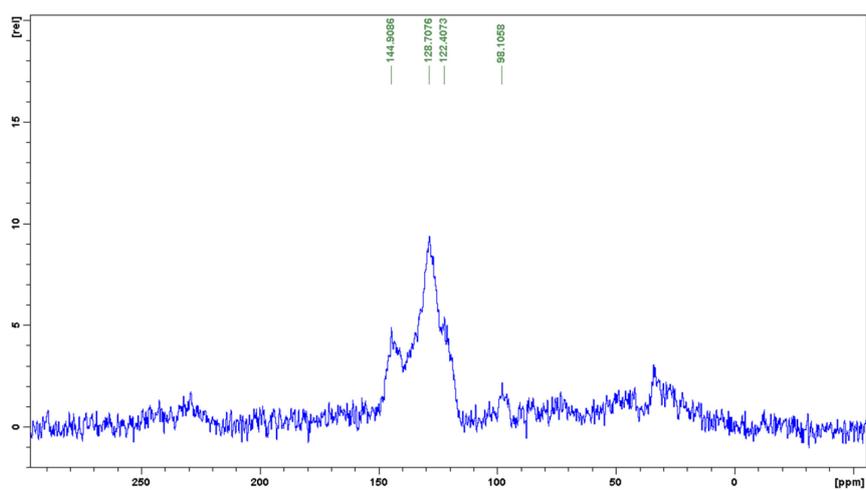


Abb. A20: ${}^{13}\text{C}$ -ssNMR Spektrum des Netzwerkes aus 1,4-Diethynylbenzol und Borat-Monomer.

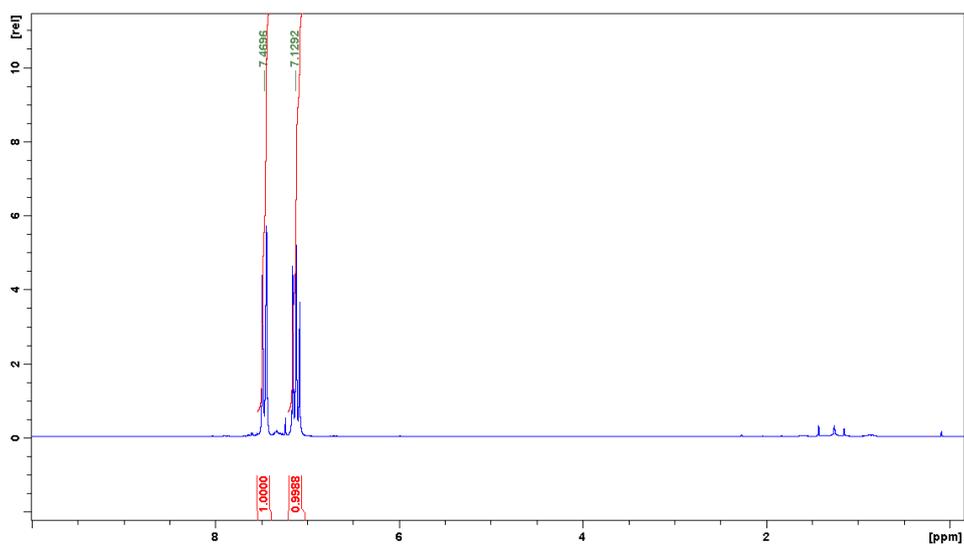


Abb. A21: $^1\text{H-NMR}$ des Tris(4-bromophenyl)phosphins.

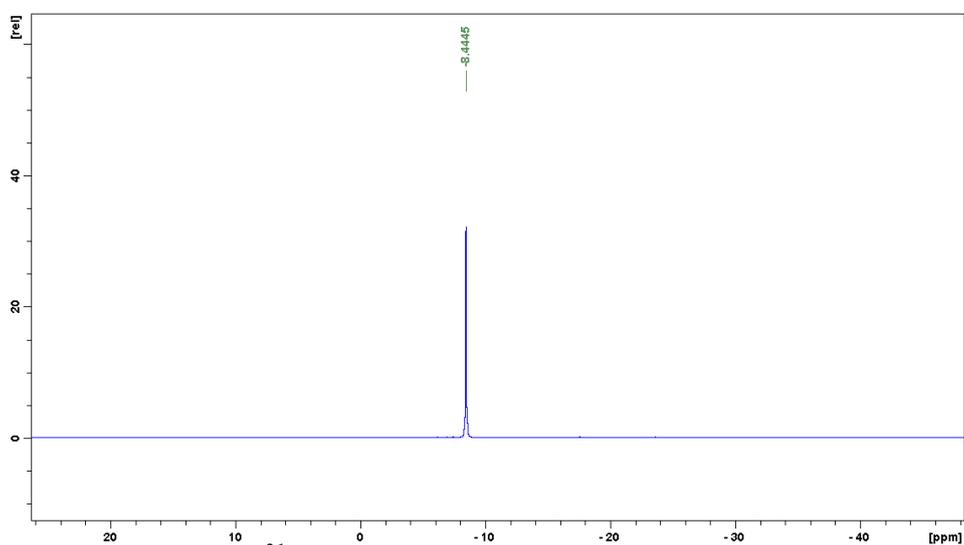


Abb. A22: $^{31}\text{P-NMR}$ des Tris(4-bromophenyl)phosphins.

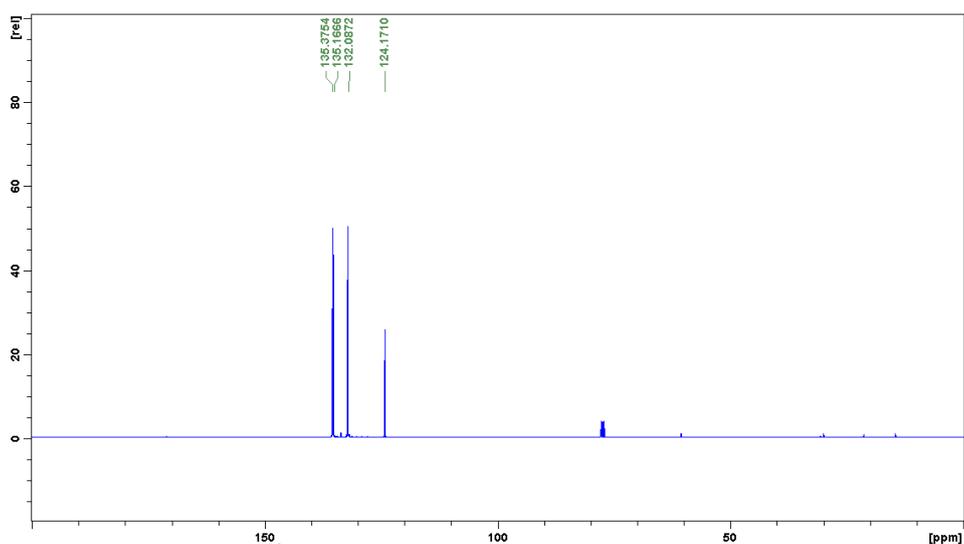


Abb. A23: $^{13}\text{C-NMR}$ des Tris(4-bromophenyl)phosphins.

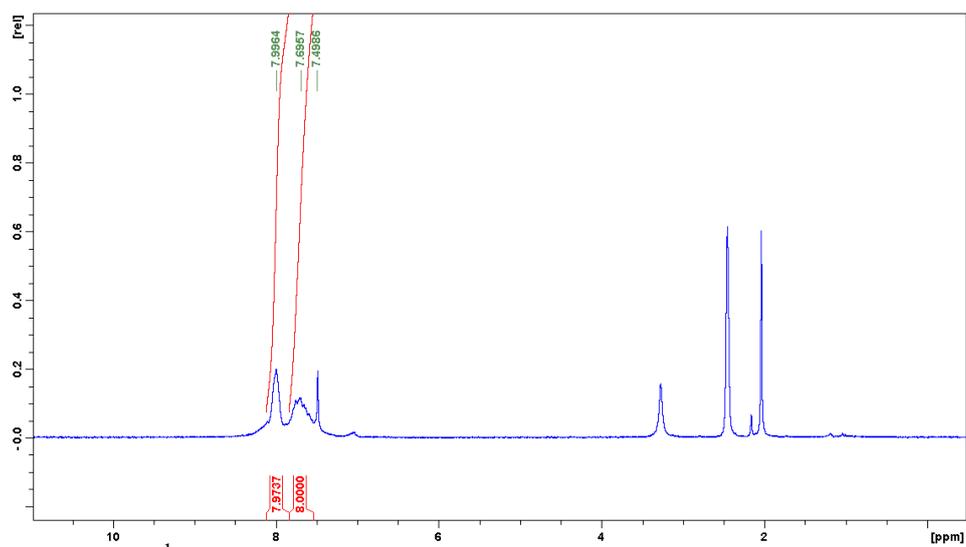


Abb. A24: $^1\text{H-NMR}$ des Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromids.

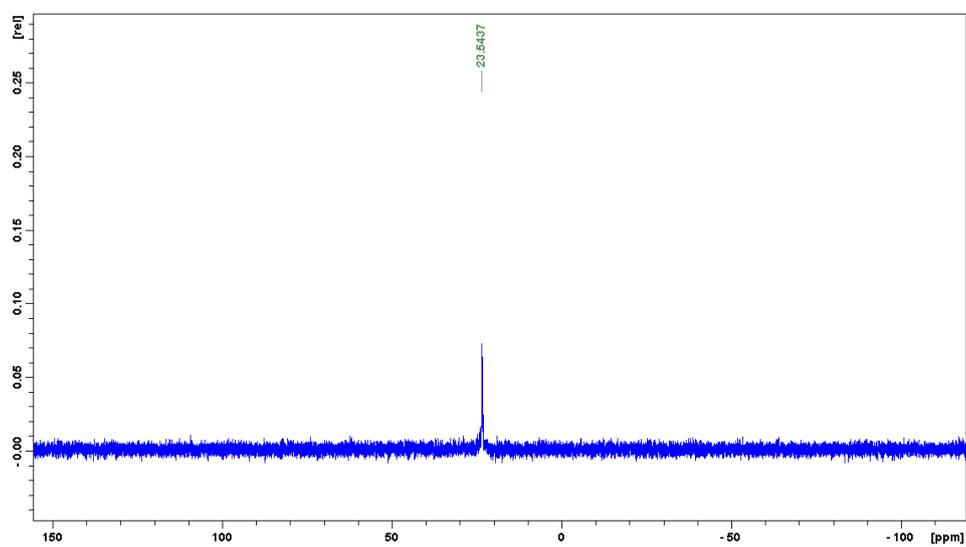


Abb. A25: $^{31}\text{P-NMR}$ des Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromids.

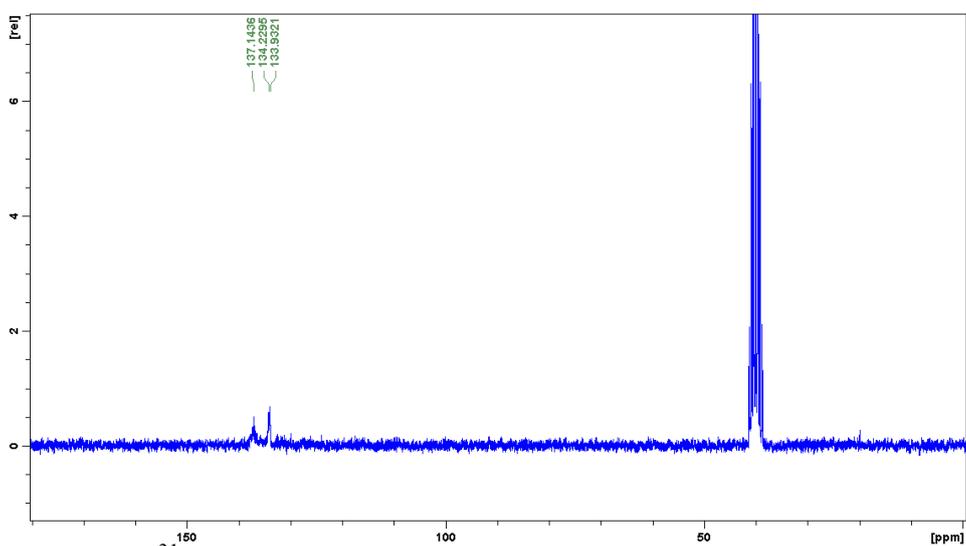


Abb. A26: $^{13}\text{C-NMR}$ des Tetrakis(4-bromophenyl)phosphonium-bromids.

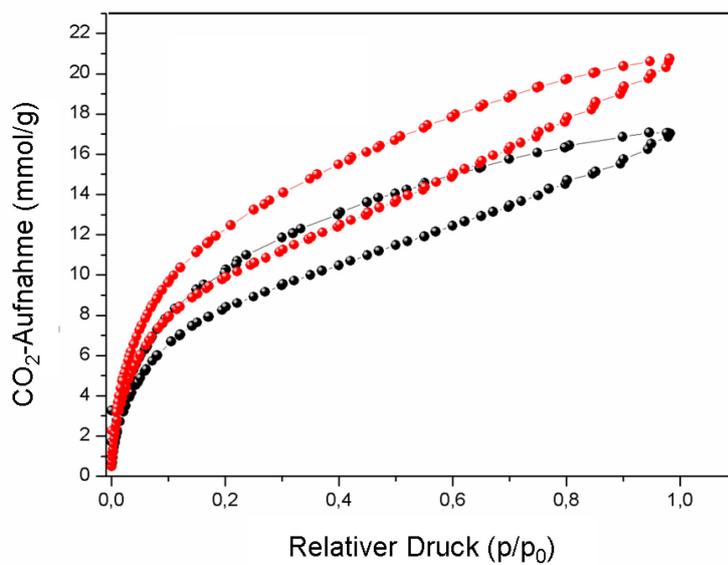


Abb. A27: CO₂-Sorptionisotherme des CPN-1-Cl (rot) und CPN-1-Br (schwarz) bei 195 K.

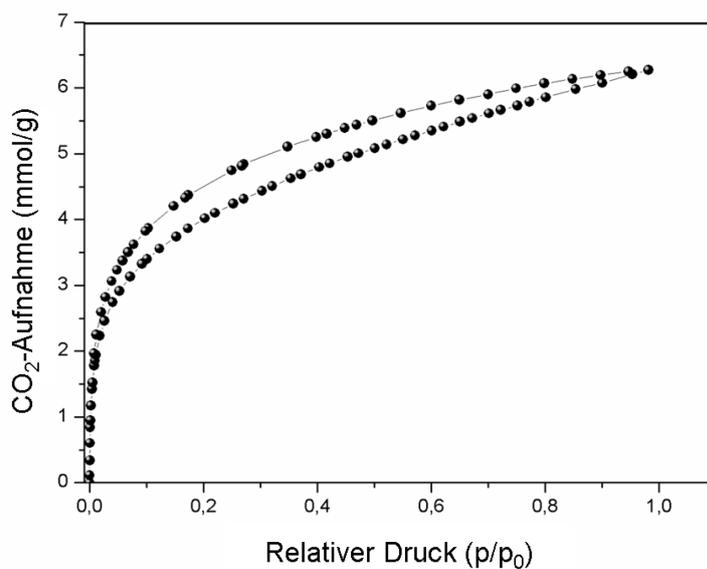


Abb. A28: CO₂-Sorptionisotherme des CPN-2-Br bei 195 K.

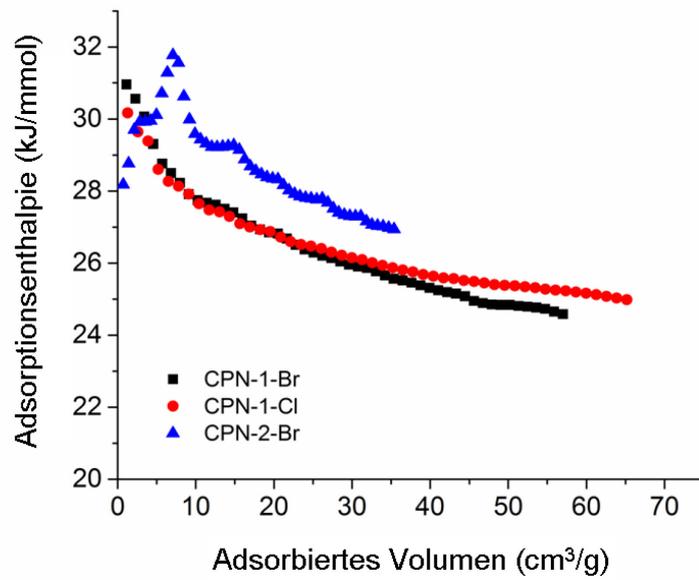


Abb. A29: Berrechnete Adsorptionenthalpie gegen adsorbiertes Volumen des CPN-1-Cl, CPN-1-Br und des CPN-2-Br aufgetragen.

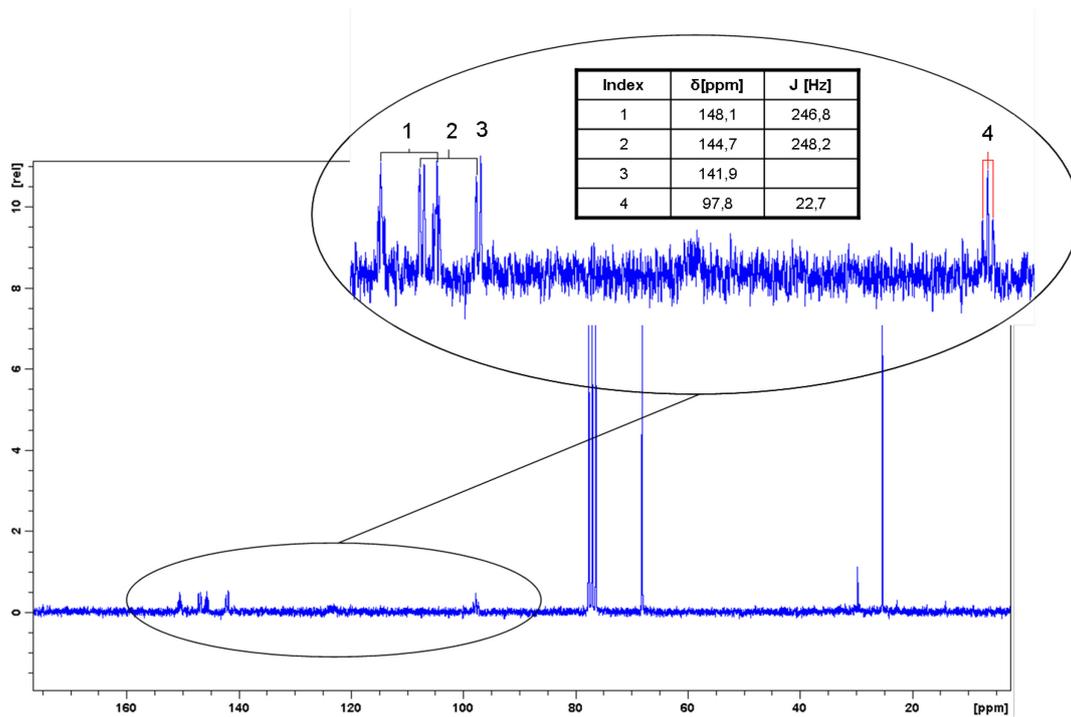


Abb. A30: ^{13}C -NMR Spektrum des Tris(4-bromophenyl)borans

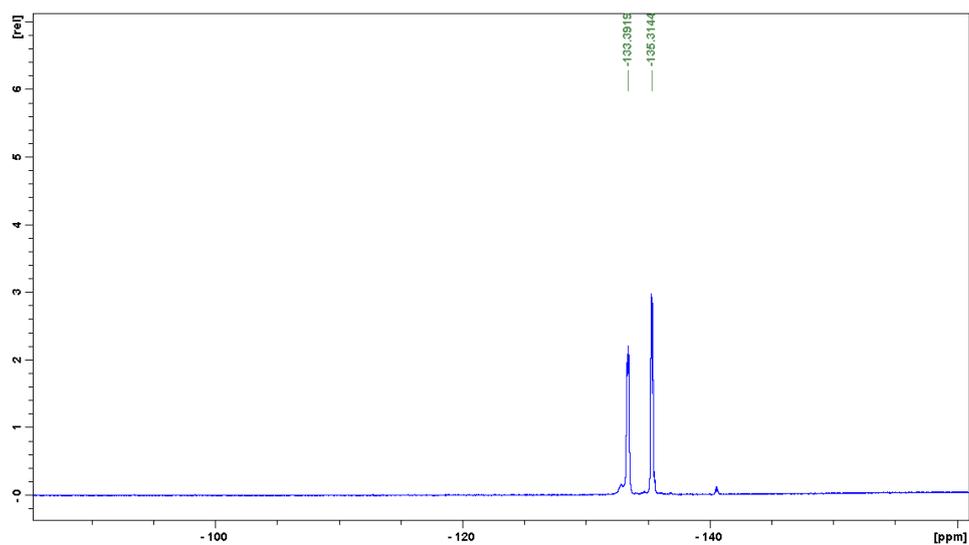


Abb. A31: ^{19}F -NMR Spektrum des Tris(4-bromophenyl)borans.

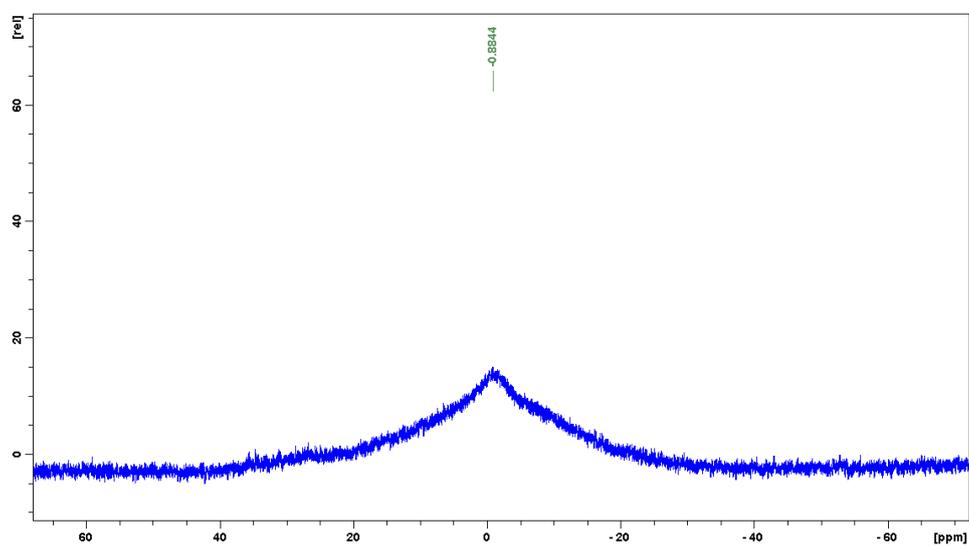


Abb. A32: ^{31}B -NMR Spektrum des Tris(4-bromophenyl)borans.

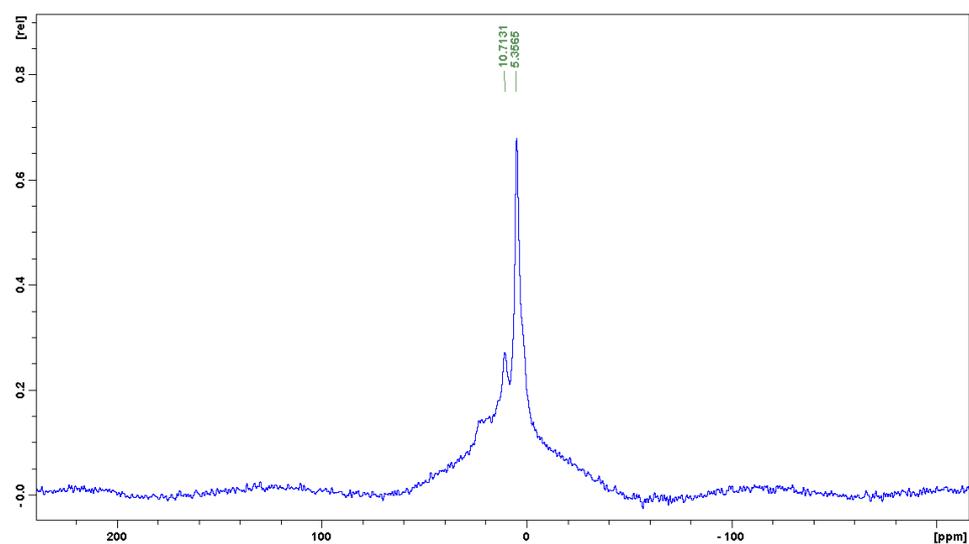


Abb. A33: ^{31}B -ssNMR Spektrum des Tris(4-bromophenyl)borans.

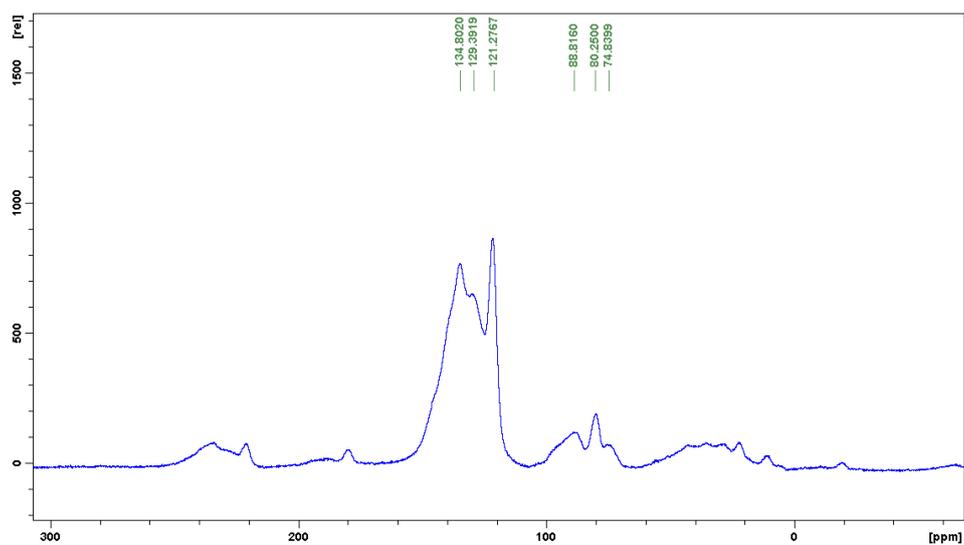


Abb. A34: ^{13}C -ssNMR Spektrum des Boran-Netzwerk.

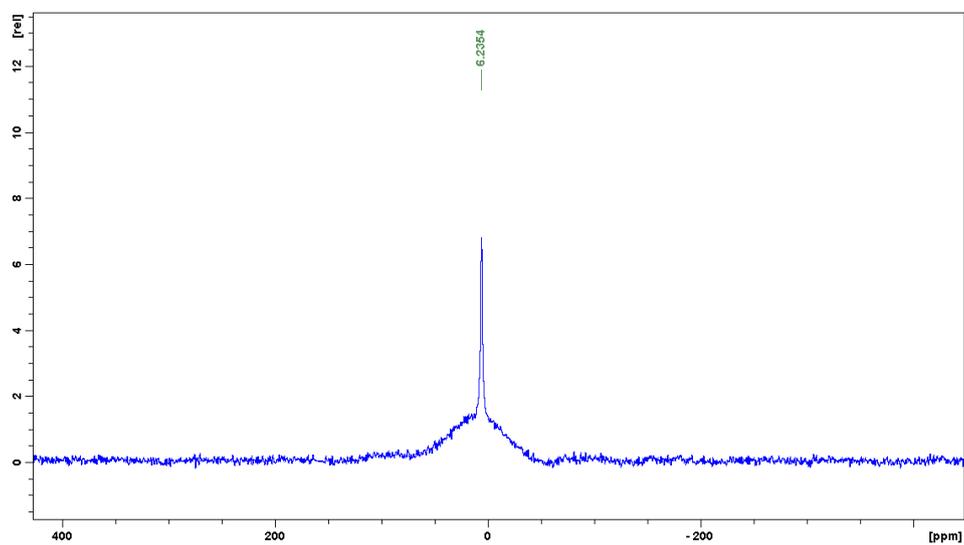


Abb. A35: ^{31}B -ssNMR Spektrum des Boran-Netzwerk.

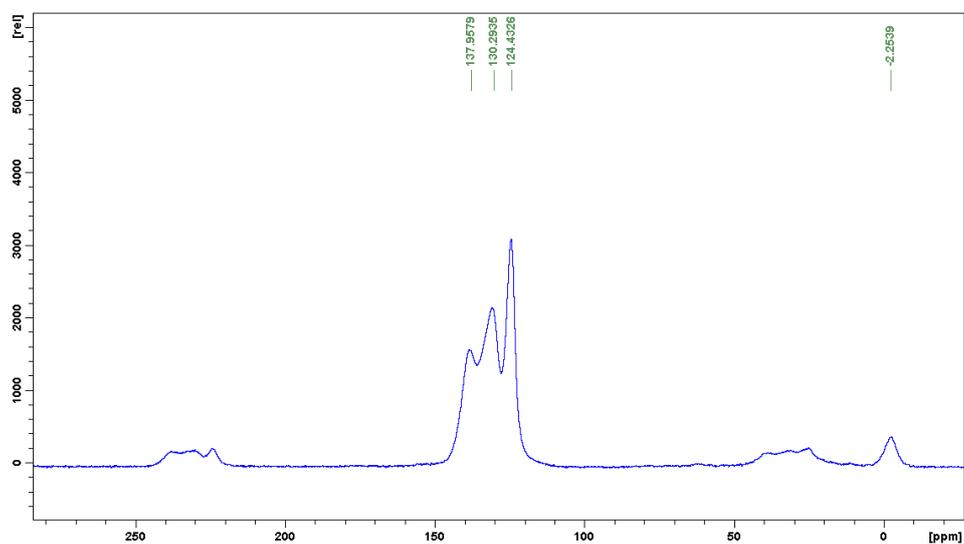


Abb. A36: ^{31}B -ssNMR Spektrum des Phosphan-Netzwerk.

7.3 Methoden

7.3.1 UV-VIS Spektroskopie

Bei der UV-Vis Spektroskopie handelt es sich um ein Untersuchungsmethode bei der die zu untersuchende Probe mit einer elektromagnetischer Welle bestrahlt wird, deren Frequenzbereich sich von dem ultravioletten (UV) über den sichtbaren Teil des Lichts (VIS *engl. visible*) bis hin zum nahinfraroten Bereich des Lichts erstreckt.

Für diese Dissertation wurde ein Varian UV-Vis Spektrophotometer Cary 300 verwendet, welcher den Wellenlängenbereich von 190 – 900 nm abdeckt.

In diesem Bereich des Lichtes werden die Elektronen, der zu untersuchenden Probe, durch Absorption von Strahlung auf höhere Niveaus angehoben, aus diesem Grund spricht man auch von Elektronenspektroskopie. Meist werden Valenzelektronen angeregt. Damit es zur Absorption von Strahlung kommen kann, muss einerseits die Resonanzbedingung erfüllt sein andererseits müssen der Impuls- bzw. Drehimpuls erhalten bleiben, was zu den sogenannten Auswahlregeln führt. Der Zustand eines Elektrons, welches auf ein höheres Niveau angehoben wurde, ist nicht stabil. Sobald das Elektron wieder seinen Grundzustand einnimmt, wird Energie in Form von Licht frei (Röntgenstrahlung), welche der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht. Anhand der Messwerte für die absorbierte bzw. emittierte Energie erhält man Informationen über die Bindungsverhältnisse in der Probe. Oft wird die Extinktion E_v (Maß der Abschwächung einer Strahlung) der Lichtintensität gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetzes gemessen.

$$E_v = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon_v \cdot c \cdot d$$

E_v : Extinktion in Abhängigkeit der Frequenz der Strahlung

I_0 : Intensität der eingestrahlten Strahlung

I_t : Intensität der transmittierten Strahlung

ε_v : spektraler Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit der Frequenz der Strahlung

c : Konzentration der absorbierenden Spezies

d : Schichtdicke der Küvette

Für Proben in fester Form eignet sich eher eine Reflexionsspektroskopie, wobei der Reflexionsgrad in Abhängigkeit des eingestrahlten Lichts gemessen wird. Die Proben, die in dieser Arbeit untersucht worden sind, besitzen matte Oberflächen, welche das eingestrahlte Licht in alle Raumrichtungen diffus streut. Bei den Proben handelt es sich um feine Pulver.

Aus diesem Grund liegen die Streuzentren sehr dicht beieinander und man erhält eine gleichmäßige Streulichtverteilung. Die dabei entstehende Reflexion R ist das Verhältnis der Intensität des zurück gestreuten Licht I zur Intensität des einfallenden Lichtes I_0 .

$$R = \frac{I}{I_0}$$

Bei der diffusen Reflexionsspektroskopie überlagern sich die Absorptions- und Streueffekte und somit ist der Zusammenhang zwischen der diffusen Reflexion und der Konzentration der absorbierenden Spezies in der Feststoffprobe komplizierter als vom Lambert-Beer-Gesetz bekannt. Für eine Auswertung eines Reflexionsspektrums ist es erforderlich, dass der Absorptionskoeffizient (S) wie auch der Rückstreuoeffizient (K) bestimmt wird. Die Kubelka-Munk-Theorie versucht durch starke Vereinfachungen den Zusammenhang zwischen diffuser Reflexion und Durchlässigkeit Licht-streuender und Licht-absorbierender Schichten zu beschreiben.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Der messtechnische Aufbau ist in Abbildung B1 gezeigt. Zur Messung der diffusen Reflexion wird eine Integrationskugel oder auch Ulbrichtkugel verwendet. Monochromatisches Licht gelangt durch eine Öffnung in den Innenraum der Kugel und wird an der Probenoberfläche reflektiert und gestreut. Der Innenraum der Kugel ist mit einem stark streuenden und nicht absorbierenden Material beschichtet. Das gestreute bzw. reflektierte Licht wird solange im Inneren der Kugel reflektiert bis sie auf den Detektor trifft.

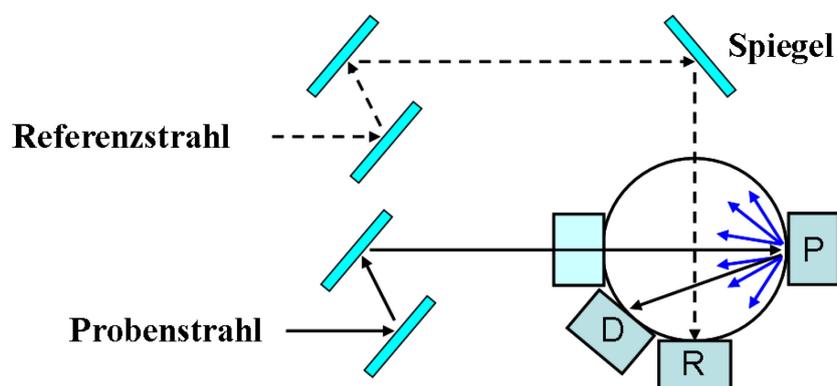


Abb. B1: Schematischer Aufbau der Integrationskugel (P:Probe, R:Referenz, D:Detektor)

7.3.2 Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

Bei dieser Methode wird ein induktiv angekoppeltes Plasma als Anregungsquelle für eine optische Emissions-Spektralanalyse verwendet. Bei einem Plasma handelt es sich um ein ionisiertes Gas, meist Argon, welches in positiven Ionen und freien Elektronen zerfallen ist. Die Zündung und somit Primärionisation des Gases gelingt durch einen Teslatransformators und so kann das erhaltende Plasma Temperaturen bis zu 6000 bis 8000 K erreichen. Diese hohen Temperaturen sind von Nöten um ein eintretendes Probenaaerosol zu atomarisieren und anzuregen. Ein Probenaaerosol wird gebildet indem die Probe zusammen mit Argon in der Zerstäuberkammer zerstäubt wird und dann in das Plasma gesprüht wird. Die Energie des Plasmas wird von den Elektronen des jeweiligen Atoms in der atomarisierten Probeaerosol aufgenommen und kurzzeitig in ein höheres Energieniveau gehoben, im Extremfall kann das Atom auch ionisiert werden. Bedingt durch den recht instabilen Charakter des neu gebildeten angeregten Zustands fällt dieser nach einer bestimmten Zeit zurück in den Grundzustand wobei er je nach Energieunterschied der beiden Zustände elektromagnetisch Strahlung emittiert. Die Frequenz der emittierten Strahlung liegt im Bereich des UV und des sichtbaren Bereich des Lichtes und wird spektral zerlegt. Es ergibt sich ein Atomemissionsspektrum welches spezifisch für jedes Element ist. Es handelt sich bei dem Emissionsspektrum ein Linienspektrum anhand dessen eine Aussage über die qualitative und quantitative eines Elements in der Probe getroffen werden kann. Die Intensität der Linien bei einer bestimmten Wellenlänge ist für eine quantitative Betrachtung von Bedeutung, da sie abhängig ist von der Konzentration des Elementes ist. Mit Hilfe von Vergleichstandards kann das Element quantifiziert werden. Mittel bestimmter Bedingungen wird ein ringförmiges Plasma erzeugt innerhalb dessen das Probenaaerosol entlang strömen kann, somit ist die Verweildauer des Aerosols im Plasma relativ lang und durch die hohen Temperaturen kann eine effiziente Anregung gewährleistet werden. Der Vorteil eines Argon-Plasmas ist, dass es relativ arm an Sauerstoff ist und so treten keine Störungen bei der Atomarisierung durch die Bildung von Oxiden oder Hydroxiden auf. Das emittierte Licht aus dem Plasma wird mittels Spektrometer aufgefangen und an einem optischen Gitter das sog. Echelle-Gitter und spektral zerlegt und einem Photomultiplier detektiert.

Die Untersuchungen für diese Arbeit erfolgte unter Verwendung eines ICP OES Optima 2100 DV von Perkin/Elmer nach saurem Mikrowellen-Aufschluss.

7.3.3 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR- Spektroskopie)

In der ESR-Spektroskopie wird die Änderung der Elektronenspin-Konfiguration untersucht. Es werden permanente magnetische Dipole, d. h. ungepaarte Elektronen wie zum Beispiel in Übergangsmetallionen auftreten, detektiert und gemessen. Das magnetische Moment eines Elektrons (Elektronenspin) kann in einem angelegten magnetischen Feld nur diskrete Orientierungen einnehmen, somit besitzt das Elektron verschiedene Spinquantenzahlen (m_s). Wird auf die im Magnetfeld befindlichen Probe nun ein elektromagnetischer Welle eingestrahlt dessen Energie der Energiedifferenz zweier Spinzustände mit $\Delta m_s = 1$ (Auswahlregel) entspricht, ist die Resonanzbedingung erfüllt und es kommt zu einer Änderung des Spinzustandes. Man arbeitet in Frequenzbereich der Mikrowelle und die Magnetfeldstärke ist im Bereich von 3000 G.

$$\Delta E = g \beta_e H$$

β_e entspricht dem Bohrschen Magneton ($\beta_e = 9.723 \times 10^{-12} \text{J/G}$), H ist die Stärke des angelegten Magnetfeldes und der Faktor g gibt das gyromagnetische Verhältnis wieder, welcher einen Wert von 2,0023 besitzt und somit dem ein freies Elektron entspricht. Der g -Faktor und somit auch die Resonanzfrequenz zweier Spinzustände hängt von dem paramagnetischen Ion an sich, seinem Oxidationszustand und seiner Koordinationszahl ab. Das bedeutet es kommt zu einer Kopplung des Spin- und dem Bahndrehmoment und darüber hinaus kommt es zu einer Kopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin.

Beispiel Mn^{2+} :

Das zweiwertige Mangan besitzt eine d^5 -Konfiguration mit einem ${}^6S_{5/2}$ -Grundzustand und es gibt fünf ungepaarte Elektronen. Je nach Umgebung des Ions kommt es auch ohne angelegtes Magnetfeld zu einer Feinstruktur oder Nullfeldaufspaltung aufgrund einer Spin-Spin Wechselwirkung mit dem entsprechenden Ligandenfeld. Wenn die eingestrahlte Mikrowellenenergie genügend groß gegenüber der Nullfeldaufspaltung ist, führt die Zeeman-Aufspaltung zu fünf in erster Näherung äquidistanten Übergängen mit $\Delta m_s = 1$. Die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin zeigt sich in der sog. Hyperfeinstruktur des Spektrums. Für eine sichtbare Hyperfeinaufspaltung ist es erforderlich, dass die Zeeman-Aufspaltung genügend groß gegenüber der Hyperfeinaufspaltung ist. Im Spektrum erkennt man sechs Äquidistante Hyperfeinstrukturlinien pro Feinstrukturkomponente, dessen Abstand zwischen 4 und 10 mT liegen. Die Superhyperfeinstruktur entspringt einer Wechselwirkung zwischen dem Kernspin des Liganden und dem Elektronenspin.

Die ESR-Proben wurden bei 120 K in Form von Pulvern bei 9.4 GHz (X-Bande) mit einem CW ELEXSYS E 500 Spektrometer (Bruker BioSpin) gemessen, welcher mit einem ER 49X Microwave Bridge, einem ER 4122SHQE-LC High Sensitivity Cavity und einer verstellbaren Temperatureinheit ER 4131 VT ausgestattet ist.

7.3.4 Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Eine wesentliche Eigenschaft von Atomkernen ist ihr Eigendrehimpuls bzw. ihr Kernspin p . Ein Eigendrehimpuls zieht ein magnetisches Moment mit sich. Jedes Atom besitzt ein speziell charakteristische Stoffkonstante, das gyromagnetische Verhältnis. Bringt man ein Atom in ein homogenes, statistisches Magnetfeld B_0 , spalten sich die zuvor entarteten Niveaus in die sog. Kern-Zeeman-Niveaus auf. Nun besitzen alle diese Niveaus unterschiedliche Energien. Der Drehimpulsvektor nimmt dann bestimmte ausgewählte Winkel zu B_0 -Vektor ein, man spricht von Richtungsquantellung. Die Summe aller magnetischen Momente einer Probe ist die Kernmagnetisierung oder makroskopische Magnetisierung, welche in Richtung des Magnetfeldes zeigt, da mehr magnetische Momente in dem energieärmeren Zustand präzedieren. Wird nun die Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung oder einem starkem Puls eingestrahlt, kann die Resonanzbedingung erfüllt werden. Es würde zu einer Gleichverteilung bzw. einer Sättigung der Kern-Zeeman-Niveaus kommen. Da aber ein gestörtes System immer danach strebt zur Gleichgewichtssituation zurückkehren, haben wir rückläufige Prozesse bzw. Relaxationerscheinungen. Die exakte Resonanzfrequenz einer bestimmten Kernsorte hängt in charakteristische Weise von der Kernumgebung ab. Die am Kernort effektive Magnetfeldstärke unterscheidet sich von B_0 . Je stärker ein Kern abgeschirmt ist, umso höher muss die Frequenz sein bei konstantem B_0 -Feld. Die chemische Verschiebung gibt die Signallage bzw. deren Frequenzlage eines bestimmten Kerns im Vergleich zu einer Referenzsubstanz an. Die NMR-Spektroskopie ist eine empfindliche Messtechnik. Kleinste Änderungen in der Umgebung eines Kerns werden durch chemische Verschiebungen bzw. durch Signallage sichtbar. Deshalb nützt man diese Technik oft in der organischen Chemie zur Bestimmung von Strukturen.

Eine NMR-Messung kann sowohl in Lösung als auch in fester Form durchgeführt werden. Die magnetische Anisotropie, die Richtungsabhängigkeit der Abschirmung der Kerne, spielt bei der Festkörper-NMR eine weitaus wichtigere Rolle, da sie nicht durch stochastische Molekularbewegung der zu untersuchenden Substanz in Lösungen herausgemittelt werden kann. Es kommt zu einer starken Linienverbreiterung, welche durch die MAS (magic angle spinning)-Technik vermindert werden kann. Bei der Technik wird die Probe in einem Winkel

von $54,7^\circ$ bezüglich des äußeren Magnetfeldes mit hoher Drehzahl rotiert. Durch die schnelle Rotation können alle Spins im zeitlichen Mittel den magnetischen Winkel einnehmen. $^1\text{H-NMR}$, $^7\text{Li-NMR}$, $^{11}\text{B-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und $^{19}\text{F-NMR}$ wurden an einem Bruker DRX 400 oder DRX 500 Spektrometer im dem gegebenen Lösungsmittel aufgenommen.

Die Festkörper-NMR-Messungen wurden an einem Bruker AVANCE II 400 Spektrometer mit 4 mm Doppelresonanz MAS (Magic angle spinning) aufgenommen.

7.3.5 Stickstoff-Physisorption

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von porösen Materialien kann eine Gasabsorptionsmessung verwendet werden. Es handelt bei einer Festkörper-Adsorption um eine Anlagerung von Teilchen in flüssigem oder gasförmigem Aggregatzustand an der Grenzfläche des Feststoffes, wobei die Desorption den gegenläufigen Prozess beschreibt. Die Adsorption des Gases, meist Stickstoff, ist reversibel, da es sich um ein inertes Gas handelt, dass keine Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Feststoff eingeht. Bei der N_2 -Sorption wird das von der Probe aufgenommene Gasvolumen in Abhängigkeit des relativen Gasdruckes gemessen, wobei die Temperatur bei 77 K konstant gehalten wird. Anhand dieser Daten kann dann eine Adsorptionsisotherme erstellt werden. Abhängig von dessen Verlauf können Adsorptionsisothermen nach IUPAC in sechs verschiedene Typen zugeordnet werden (siehe Abbildung B2). Diese unterschiedlichen Isothermenverläufe sind zurückzuführen auf unterschiedliche Porengrößen und dessen Verteilung im Material.

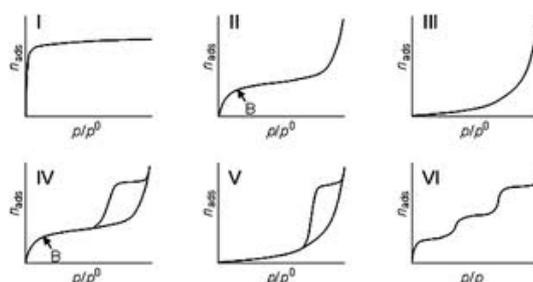


Abb. B2: Unterteilung der sechs Adsorptionsisothermenverläufe.

Die wichtigsten Isothermentypen werden im Folgenden erläutert. Die Poren eines mikroporösen Materials füllen sich bei niedrigen Partialdrücken mit dem aufzunehmenden Gas dem Adsorptiv. Sobald die Aufnahmekapazität erreicht ist, zeichnet sich im Verlauf der Isothermen ein Plateau ab. Dieser Isothermenform wird als Typ I bezeichnet. Werden nicht poröse oder makroporöse Materialien vermessen kommt es zu einer Typ II Isotherme. Ab dem Punkt B ist die Ausbildung der Monolage beendet und es folgt ein fast linearer Anstieg

der Isothermen. Dies wird hervorgerufen durch die Bildung weiterer Schichten des Adsorptiv, durch Füllung von Makroporen bis hin zu der Absetzung des Adsorptiv an der äußeren Oberfläche. Die Adsorption- und die Desorptionsisotherme fallen bei diesen Isothermtypen zusammen. Besitzt das poröse Material Mesoporen kommt es zu einem Isothermenverlauf des Typs IV. Man erkennt eine Hysterese, welche durch Kapillarkondensation in den Poren entsteht.

Mit Hilfe der Brunauer-Emmett-Teller-Theorie kann eine spezifische Oberfläche des zu untersuchenden Materials bestimmt werden. Die Brunauer-Emmett-Teller-Theorie bedient sich Verallgemeinerungen, die das Verhalten von Gasen mit Isothermen des Typs I-III sehr gut beschreibt. Die Theorie geht davon aus, dass sich die Adsorption sowie die Desorption sich im dynamischen Gleichgewicht befinden und dass die Adsorptionsoberfläche energetisch homogen ist. Das bedeutet die Adsorptionswärmern/Adsorptionsenthalpien sind für alle Stellen gleich und vom Bedeckungsgrad unabhängig ist. Essentiell für die Theorie ist, dass sich die Adsorptionswärme der ersten Schicht sich von den Adsorptionswärmern der Folgenden unterscheidet. Für die folgenden Schichten wird eine dichteste Packung der adsorbierten Moleküle angenommen und die Adsorptionswärme entspricht somit der Kondensationswärme des Gases. Mit Hilfe dieser Verallgemeinerungen ergibt sich eine BET-Gleichung, die zur Bestimmung der Oberfläche einer Probe benutzt wird.

Stickstoff-Physisorptionsisothermen wurden bei einer Temperatur von 77 K bis hin zu einem 1 bar an einer Autosorb-1 MP von Quantachrome gemessen. CO₂- Physisorptionsisothermen an einem Micromeritics Gemini III 2375 bei Temperaturen von 195 K und 273 K.

7.3.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Spektroskopie)

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX *engl. energy dispersive X-ray spectroscopy*) ist eine Messmethode bei der die Atome in einer Probe durch einen Elektronenstrahl einheitlicher Energie angeregt werden. Die Atome senden dann Röntgenstrahlung einer für das jeweilige Element spezifischen Energie aus, die als charakteristische Röntgenstrahlung bezeichnet wird. Diese Strahlung gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung der Probe.

Im Detail wird durch den Beschuss der Probe mittels Elektronenstrahl ein Elektron aus einer der inneren Schalen des Atoms herausgeschlagen. Dieser Zustand ist instabil und die entstandene „Lücke“ wird durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Es kommt zur Emittierung von Strahlung, welche der Energiedifferenz zwischen

höherer und niedriger Schale entspricht. Da die Energiedifferenzen zwischen den Schalen bei jedem Element anders sind, ist die entstehende Strahlung elementspezifisch. Daher wird die Röntgenstrahlung "charakteristische Röntgenstrahlung" genannt. Diese Energiedifferenz liegt typischerweise im Bereich von 1 – 100 keV. Im EDX-Spektrum ist die Signalintensität in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenstrahlung aufgetragen. Das EDX-Spektrum besteht aus elementspezifischen Peaks und dem breiten unspezifischen Untergrund, der durch Bremsstrahlung erzeugt wird.

Die Proben wurden an einem Philips XL 20 gemessen, welches mit einem EDX-Detektor ausgestattet war.

8. Quellenangaben

1. Furukawa, H., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* **329**, 424–8 (2010).
2. Yuan, D., Lu, W., Zhao, D. & Zhou, H.-C. Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities. *Adv. Mater.* **23**, 3723–5 (2011).
3. McKeown, N. B. & Budd, P. M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 675–83 (2006).
4. Schmidt, J., Weber, J., Epping, J. D., Antonietti, M. & Thomas, A. Microporous Conjugated Poly(thienylene arylene) Networks. *Adv. Mater.* **21**, 702–705 (2009).
5. Davis, M. E. New vistas in zeolite and molecular sieve catalysis. *Acc. Chem. Res.* **26**, 111–115 (1993).
6. Lee, J. & Hupp, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1450–9 (2009).
7. Murray, L. J., Dincă, M. & Long, J. R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1294–314 (2009).
8. Budd, P. M. *et al.* The potential of organic polymer-based hydrogen storage materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1802 (2007).
9. McKeown, N. B., Budd, P. M. & Book, D. Microporous Polymers as Potential Hydrogen Storage Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 995–1002 (2007).
10. Weber, J., Antonietti, M. & Thomas, A. Microporous Networks of High-Performance Polymers: Elastic Deformations and Gas Sorption Properties. *Macromolecules* **41**, 2880–2885 (2008).
11. Rose, M., Böhlmann, W., Sabo, M. & Kaskel, S. Element-organic frameworks with high permanent porosity. *Chem. Commun. (Camb)*. **1**, 2462–4 (2008).
12. Kuhn, P., Antonietti, M. & Thomas, A. Ionothermalsynthese von porösen kovalenten Triazin- Polymernetzwerken. *Angew. Chemie* **120**, 3499–3502 (2008).
13. Holst, J. R., Stöckel, E., Adams, D. J. & Cooper, A. I. High Surface Area Networks from Tetrahedral Monomers: Metal-Catalyzed Coupling, Thermal Polymerization, and “Click” Chemistry. *Macromolecules* **43**, 8531–8538 (2010).
14. Coombs, D. S. & Eufetnia, S. RECOMMENDED NOMENCLATURE FOR ZEOLITE MINERALS: REPORT OF THE SUBCOMMITTEE ON ZEOLITES OF THE INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION, COMMISSION NEW MINERALS AND MINERAL NAMES. *Can. Mineral.* **35**, 1571–1606 (1997).

15. Sherman, J. D. Synthetic zeolite and other microporous oxide molecular sieves. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 3471–3478 (2000).
16. Sadeghbeigi, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation, and Troubleshooting of FCC Facilities*. 74 ff (Gulf Professional Publishing, 2000).
17. Puppe, L. Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chemie unserer Zeit* 117–127 (1986).
18. Sherry, S., Aae, R. & Sherry, H. S. The Ion-Exchange Properties of Zeolites . I . Univalent Ion Exchange in Synthetic Faujasite. 1158–1168 (1963).
19. Schwuger, M. J. & Smolka, H. G. Sodium-aluminium-silicates in the washing process Part II: Cleansing action of natural zeolites. *Colloid Polym. Sci.* **256**, 270–277 (1978).
20. Zamzow, M. J. Separation Science and Technology Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites. *Sep. Sci. Technol.* **25**, 1555–1569 (1990).
21. Côté, A. P. & Yaghi, O. M. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science* **310**, 1166–70 (2005).
22. Thomas, A. Functional materials: from hard to soft porous frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **49**, 8328–44 (2010).
23. Rose, M., Böhlmann, W., Sabo, M. & Kaskel, S. Element-organic frameworks with high permanent porosity. *Chem. Commun. (Camb)*. **1**, 2462–4 (2008).
24. Dawson, R., Cooper, A. I. & Adams, D. J. Nanoporous organic polymer networks. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 530–563 (2012).
25. Lu, W. *et al.* Sulfonate-grafted porous polymer networks for preferential CO₂ adsorption at low pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18126–9 (2011).
26. Ben, T., Qui, S. & Zhu, G. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area. *Angew. Chemie* **121**, 9621–9624 (2009).
27. Union, I., Pure, O. F. & Chemistry, A. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
28. James, S. L. Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **32**, 276 (2003).
29. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **341**, 1230444 (2013).
30. Horcajada, P. *et al.* Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45**, 5974–8 (2006).

31. Yaghi, O. M. & Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10401–10402 (1995).
32. Yaghi, O. M., Li, G. & Li, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature* **378**, 703–706 (1995).
33. Férey, G. Building Units Design and Scale Chemistry. *J. Solid State Chem.* **152**, 37–48 (2000).
34. O’Keeffe, M., Peskov, M. a, Ramsden, S. J. & Yaghi, O. M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1782–9 (2008).
35. Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly. *Nature* **402**, 276–279 (1999).
36. Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **295**, 469–72 (2002).
37. Zn, O., Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M. & Long, J. R. Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14176–14177 (2007).
38. Zhang, H. & Cooper, A. I. Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials. *Soft Matter* **1**, 107 (2005).
39. Thomas, A., Goettmann, F. & Antonietti, M. Hard Templates for Soft Materials: Creating Nanostructured Organic Materials. *Chem. Mater.* **20**, 738–755 (2008).
40. Schmidt, J., Werner, M. & Thomas, A. Conjugated Microporous Polymer Networks via Yamamoto Polymerization. *Macromolecules* **42**, 4426–4429 (2009).
41. Weber, J. & Thomas, A. Toward stable interfaces in conjugated polymers: microporous poly(p-phenylene) and poly(phenyleneethynylene) based on a spirobifluorene building block. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6334–5 (2008).
42. El-Kaderi, H. M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. *Science* **316**, 268–72 (2007).
43. Fritsch, J., Rose, M., Wollmann, P., Böhlmann, W. & Kaskel, S. New Element Organic Frameworks Based on Sn, Sb, and Bi, with Permanent Porosity and High Catalytic Activity. *Materials (Basel)*. **3**, 2447–2462 (2010).
44. Kuhn, P., Forget, A., Su, D., Thomas, A. & Antonietti, M. From microporous regular frameworks to mesoporous materials with ultrahigh surface area: dynamic reorganization of porous polymer networks. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13333–7 (2008).
45. Kuhn, P., Thomas, A. & Antonietti, M. Toward Tailorable Porous Organic Polymer Networks: A High-Temperature Dynamic Polymerization Scheme Based on Aromatic Nitriles. *Macromolecules* **42**, 319–326 (2009).

46. Ren, H. *et al.* Targeted synthesis of a 3D porous aromatic framework for selective sorption of benzene. *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 291–3 (2010).
47. Yamamoto, T., Wakabayashi, S. & Osakada, K. Mechanism of C-C coupling reactions of aromatic halides, promoted by Ni (COD)₂ in the presence of 2,2'-bipyridine and PPh₃ to give biaryls. *J. Organomet. Chem.* **428**, 223–237 (1992).
48. Yamamoto, T. *et al.* Preparation of π -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers. *Macromolecules* **25**, 1214–1223 (1992).
49. Lu, W. *et al.* Porous Polymer Networks: Synthesis, Porosity, and Applications in Gas Storage/Separation. *Chem. Mater.* **22**, 5964–5972 (2010).
50. Sonogashira, K., Tohda, Y. & Hagihara, N. A CONVENIENT SYNTHESIS OF ACETYLENES: CATALYTIC SUBSTITUTIONS OF ACETYLENIC HYDROGEN WITH BROMOALKENES, IODOARENES AND BROMOPYRIDINES. *Tetrahedron Lett.* 4467–4470 (1975).
51. Suzuki, A. & Miyaura, N. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 866–867 (1979).
52. Kaskel, S. *et al.* New element organic frameworks via Suzuki coupling with high adsorption capacity for hydrophobic molecules. *Soft Matter* **6**, 3918 (2010).
53. Jiang, J.-X. & Cooper, A. I. Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **46**, 8574–8 (2007).
54. Jiang, J.-X. & Cooper, A. I. Synthetic control of the pore dimension and surface area in conjugated microporous polymer and copolymer networks. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7710–20 (2008).
55. Cronstedt, A. F. Observation and description of an unknown kind of rock to be named zeolites. *Kongl Vetenskaps Acad. Handl. Stock.* **17**, 120 (1756).
56. Matthes, S. *Mineralogie: eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. S. 183 (Springer, 1996).
57. Shoji, S., Nanzyo, M. & Dahlgren, R. A. *Volcanic Ash Soils: Genesis, Properties and Utilization*. S. 107 (Elsevier, 1994).
58. Sudo, T. & Matsuoka, M. Artificial crystallization of volcanic glass to sodalite and a zeolite structure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 1–5 (1959).
59. Mervine, E. <http://blogs.agu.org/georneys/2012/10/28/geology-word-of-the-week-z-is-for-zeolite/>. (2012).
60. Barrer, R. M. Syntheses and reactions of mordenite. *J. Am. Chem. Soc.* 2158–2163 (1945).

61. Breck, D. W., Eversole, W. G. & Milton, R. M. NEW SYNTHETIC CRYSTALLINE ZEOLITES. *J. Am. Chem. Soc.* 2338 (1956).
62. Breck, D. W., Reed, T. B. & Thomas, T. L. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5963–5971 (1956).
63. Breck, D. W. *Crystalline zeolite y*. (BE 617598 19620831, 1962).
64. Barrer, R. M. & White, E. A. D. 286. The hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates. *J. Chem. Soc.* 1561–1571 (1952).
65. Kasten, F. *Thermodynamik rund um das Haus: Ein Überblick über chemisch-technische Aspekte des energieeffizienten Bauens*. S. 86 (Diplomica Verlag, 2013).
66. Hoover, C. P., Hansley, V. L. & Sheely, C. Q. Zeolite Softening of Lime-Treated Water at Columbus, Ohio, Water Softening and Purification Works. *Ind. Eng. Chem.* **20**, 1102–1105 (1928).
67. Barrer, R. M. Molecular-sieve action at low temperatures. *Nature* **159**, 508 (1947).
68. Hutson, N. D., Zajic, S. C. & Yang, R. T. Influence of Residual Water on the Adsorption of Atmospheric Gases in Li-X Zeolite: Experiment and Simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 1775–1780 (2000).
69. Rege, S. U. & Yang, R. T. Limits for Air Separation by Adsorption with LiX Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 5358–5365 (1997).
70. Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. John Wiley, New York (1974).
71. Loewenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39**, 92–96 (1954).
72. Stamires, D. N. PROPERTIES OF THE ZEOLITE , FAUJASITE , SUBSTITUTIONAL SERIES: A REVIEW WITH NEW DATA. *Clays Clay Minerals* **21**, 379–389 (1973).
73. Boddenberg, B., Rakhmatkariev, G. U., Hufnagel, S. & Salimov, Z. A calorimetric and statistical mechanics study of water adsorption in zeolite NaY. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4172–4180 (2002).
74. Parnham, E. R. & Morris, R. E. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids. *Acc. Chem. Res.* **40**, 1005–13 (2007).
75. Chandra, D. & Bhaumik, A. A new functionalized mesoporous polymer with high efficiency for the removal of pollutant anions. *J. Mater. Chem.* **19**, 1901 (2009).
76. Hoskins, B. F. & Robson, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods . A Reappraisal of the Zn (CN) 2 and Cd (CN) 2 Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related . 1546–1554 (1990).

77. Mulfort, K. L. & Hupp, J. T. Chemical reduction of metal-organic framework materials as a method to enhance gas uptake and binding. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9604–5 (2007).
78. Dincă, M. & Long, J. R. High-Enthalpy Hydrogen Adsorption in Cation-Exchanged Variants of the Microporous Metal - Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **3**, 1419–1422 (2007).
79. Banerjee, D. *et al.* Anionic gallium-based metal-organic framework and its sorption and ion-exchange properties. *Inorg. Chem.* **50**, 208–12 (2011).
80. Jiang, J. Charged soc Metal-Organic Framework for High-Efficacy H₂ Adsorption and Syngas Purification : Atomistic Simulation Study. *AIChE J.* **55**, 2422–2432 (2009).
81. Li, Z. *et al.* Synthesis, structure, and luminescent and magnetic properties of novel lanthanide metal-organic frameworks with zeolite-like topology. *Inorg. Chem.* **46**, 5174–8 (2007).
82. Horike, S., Dinca, M. & Long, J. R. Size-selective Lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with exposed Mn²⁺ coordination sites. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5854–5 (2008).
83. Quartapelle Procopio, E., Linares, F. & Navarro, J. a. R. Cation-Exchange Porosity Tuning in Anionic Metal-Organic Frameworks for the Selective Separation of Gases and Vapors and for Catalysis. *Angew. Chemie* **122**, 7466–7469 (2010).
84. Yuan, Y. *et al.* Targeted synthesis of porous aromatic frameworks and their composites for versatile, facile, efficacious, and durable antibacterial polymer coatings. *Adv. Mater.* **25**, 6619–24 (2013).
85. Zhang, Q., Zhang, S. & Li, S. Novel Functional Organic Network Containing Quaternary Phosphonium and Tertiary Phosphorus. *Macromolecules* **45**, 2981–2988 (2012).
86. Strauss, S. H. The search for larger and more weakly coordinating anions. *Chem. Rev.* **93**, 927–942 (1993).
87. Shelly, K. & Reed, C. A. The Least Coordinating Aion. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3117–3118 (1986).
88. Richter, K., Fischer, E. O. & Kreiter, C. G. Übergangsmetall—carbin-komplexe: XIX. mer-tetrafluoroborato-tricarbonyl-trimethylphosphin-methylcarbin-chrom, ein neuer carbin-komplex mit koordinativ gebundenem tetrafluoroborato-liganden. *J. Organomet. Chem.* **122**, 187–196 (1976).
89. Krossing, I. & Raabe, I. Nichtkoordinierende Anionen—Traum oder Wirklichkeit? EineÜbersicht zu möglichen Kandidaten. *Angew. Chemie* **116**, 2116–2142 (2004).
90. Massey, A. G. & Park, A. J. Perfluorophenyl derivatives of the elements: I. Tris(pentafluorophenyl)boron. *J. Organomet. Chem.* **2**, 245–50 (1964).
91. Seppelt, K. „, Nicht koordinierende " Anionen. *Angew. Chemie* **105**, 1074–1076 (1993).

92. Bochmann, M. „Nicht-koordinierende“ Anionen: unterschätzte Liganden. *Angew. Chemie* **104**, 1206–1207 (1992).
93. Happ, G. P. & Maier, D. P. Boron Photochemistry. I. Irradiation of Sodium Tetraarylborates in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **303**, 5153–5157 (1967).
94. Grisdale, P. J., Williams, J. L. R. & Babb, B. E. Boron photochemistry. Possible role of bridged intermediates in the photolysis of borate complexes. *J. Org. Chem.* **36**, 544–549 (1971).
95. Fujiki, K. *et al.* Syntheses and lipophilicities of tetraarylborate ions substituted with many trifluoromethyl groups. *J. Fluor. Chem.* **57**, 307–321 (1992).
96. Kobayashi, H., Sonoda, T., Iwamoto, H. & Yoshimura, M. Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate as the first efficient negatively charged phase transfer catalyst. Kinetic evidences. *Chem. Lett.* 579–580 (1981).
97. Kobayashi, H. Weakly coordinating bulky anions designed by efficient use of polyfluoro-substitution. *J. Fluor. Chem.* **105**, 201–203 (2000).
98. Albietz, P. J., Cleary, B. P., Paw, W. & Eisenberg, R. Cationic complexes of iridium: diiodobenzene chelation, electrophilic behavior with olefins, and fluxionality of an Ir(I) ethylene complex. *Inorg. Chem.* **41**, 2095–108 (2002).
99. Leatherman, M. D., Svejda, S. a, Johnson, L. K. & Brookhart, M. Mechanistic studies of nickel(II) alkyl agostic cations and alkyl ethylene complexes: investigations of chain propagation and isomerization in (alpha-diimine)Ni(II)-catalyzed ethylene polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3068–81 (2003).
100. Chen, M.-C., Roberts, J. a S. & Marks, T. J. Marked counteranion effects on single-site olefin polymerization processes. Correlations of ion pair structure and dynamics with polymerization activity, chain transfer, and syndiospecificity. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4605–25 (2004).
101. Konze, W. V, Scott, B. L. & Kubas, G. J. C-H Activation and C-C coupling of arenes by cationic Pt(II) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12550–6 (2002).
102. Arndtsen, B. A. & Bergman, R. G. Unusually Mild and Selective Hydrocarbon C-H Bond Activation with Positively Charged Iridium(III) Complex. *Science* **270**, 1970–73. (1995).
103. Holtcamp, M. W., Labinger, J. A. & Bercaw, J. E. C - H Activation at Cationic Platinum (II) Centers. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 848–849 (1997).
104. Janka, M., He, W., Frontier, A. J. & Eisenberg, R. Efficient catalysis of Nazarov cyclization using a cationic iridium complex possessing adjacent labile coordination sites. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6864–5 (2004).
105. Fujiki, K. *et al.* Evaluation of Lewis Acidity of “ Naked ” Lithium Ion through Diels-Alder Reaction Catalyzed by Lithium TFPB in Nonpolar Organic Solvents. *Chem. Lett.* 62–63 (2000).

106. Brookhart, M., Grant, B. & Volpe, A. F., J. [(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]-[H(OEt)₂]⁺: a convenient reagent for generation and stabilization of cationic, highly electrophilic organometallic complexes. *Organometallics* **11**, 3920–3922 (1992).
107. Türp, D., Wagner, M., Enkelmann, V. & Müllen, K. Synthesis of nanometer-sized, rigid, and hydrophobic anions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50**, 4962–5 (2011).
108. Borrmann, H., Pirani, a. M. & Schrobilgen, G. J. [2,2,2-Crypt-Na] ₂ [Cr ² (CO) ₁₀]: a Chromium(-1) Carbonyl Structure with a Very Weakly Coordinating Cation. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **53**, 19–22 (1997).
109. Krossing, I. & Reisinger, A. Chemistry with weakly-coordinating fluorinated alkoxyaluminate anions: Gas phase cations in condensed phases? *Coord. Chem. Rev.* **250**, 2721–2744 (2006).
110. Price, C. J., Chen, H.-Y. & Miller, S. a. Weakly coordinating cations as alternatives to weakly coordinating anions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48**, 956–9 (2009).
111. Denmark, S. & Ober, M. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Substituted Aryl(dimethyl)silanols. *Adv. Synth. Catal.* **346**, 1703–1714 (2004).
112. Negishi, E., King, A. O. & Okukado, N. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides. *J. Org. Chem.* **42**, 1821–1823 (1977).
113. Mee, S. P. H., Lee, V. & Baldwin, J. E. Stille coupling made easier-the synergic effect of copper(I) salts and the fluoride ion. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 1132–6 (2004).
114. Tamao, K., Sumitani, K. & Kumada, M. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4374–4376 (1972).
115. Heck, R. F. & Nolley, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.* **37**, 2320–2322 (1972).
116. Elschenbroich, C. *Organometallchemie*. S. 33 (Springer Verlag, 2008).
117. Ullrich, M., Lough, A. J. & Stephan, D. W. Reversible, metal-free, heterolytic activation of H₂ at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 52–3 (2009).
118. Fairlamb, I. J. S., Marrison, L. R. & Dickinson, J. M. Pd-catalysed cross coupling of terminal alkynes to diynes in the absence of a stoichiometric additive. *Chem. Commun. (Camb)*. 632–3 (2003).
119. Jiang, J.-X., Khimiyak, Y. Z. & Cooper, A. I. Conjugated microporous poly(phenylene butadiynylene)s. *Chem. Commun. (Camb)*. 486–8 (2008).
120. Chinchilla, R. & Najera, C. The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry. *Chem. Rev.* **107**, 874–922 (2007).

121. Chinchilla, R. & Nájera, C. Recent advances in Sonogashira reactions. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5084–121 (2011).
122. Doriat, C. *et al.* Molecular lattice fragment of LiI. Crystal structure and ab initio calculations of [LiI(NEt₃)₄]. *Inorg. Chem.* **39**, 1534–7 (2000).
123. Wong, A., Whitehead, R. D., Gan, Z. & Wu, G. A Solid-State NMR and Computational Study of Sodium and Potassium Tetraphenylborates : ²³Na and ³⁹K NMR Signatures for Systems Containing Cation - π Interactions. *J. Phys. Chem.* **108**, 10551–10559 (2004).
124. Corma, A. & Garcia, H. Supramolecular Host-Guest Systems in Zeolites Prepared by Ship-in-a-Bottle Synthesis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1143–1164 (2004).
125. Parton, R. F., Vankelecom, I. F. J. & Jacobs, P. A. Membrane occluded catalysts : a higher order mimic with improved performance. *J. Mol. Catal. A Chem.* **113**, 283–292 (1996).
126. Xuereb, D. J., Dzierzak, J. & Raja, R. From zeozymes to bio-inspired heterogeneous solids: Evolution of design strategies for sustainable catalysis. *Catal. Today* **198**, 19–34 (2012).
127. Ménage, S., Lambeaux, C. & Fontecave, M. Manganese(II) based Oxidation of Alkanes: Generation of a High Valent Binuclear Catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1885–1886 (1994).
128. Plaksin, P. M., Stoufer, R. C. & Palenik, G. J. Novel antiferromagnetic oxo-bridged manganese complex. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2121–2122 (1972).
129. Cooper, S. R. & Calvin, M. Mixed Valence Interactions in Di- μ -oxo Bridged Manganese Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6623–6630 (1974).
130. Knops-Gerrits, P.-P., Thibault-Starzyk, F. & Jacobs, P. A. Zeolite-encapsulated Mn(II) complexes as catalysts for selective alkene oxidation. *Nature* **369**, 543–546. (1994).
131. Farzaneh, F. The oxyfunctionalization of cyclohexane catalyzed by Mn (II) complexes included in zeolite Y. *J. Mol. Catal. A Chem.* **148**, 227–233 (1999).
132. Knops-Gerrits, P.-P., De Vos, D. E. & Jacobs, P. a. Oxidation catalysis with semi-inorganic zeolite-based Mn catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **117**, 57–70 (1997).
133. Eswaramoorthy, M. & Rao, C. N. R. High catalytic efficiency of transition metal complexes encapsulated in a cubic mesoporous phase. *Chem. Commun.* 615–616 (1998).
134. MAHDAVI, V. & MARDANI, M. Selective oxidation of benzyl alcohol with tert-butylhydroperoxide catalysed via Mn (II) 2, 2-bipyridine complexes immobilized over the mesoporous hexagonal molecular sieves (HMS). *J. Chem. Sci.* **124**, 1107–1115 (2012).

135. George, M. A., Ramakrishna, B. L. & Glaunsinger, W. S. Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Free Radicals in Polyimide Films. *J. Phys. Chem.* **94**, 5159–5164 (1990).
136. Ahn, M. K. & Fasano, M. Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic Studies of Thermally Generated Free Radicals in PMR-15 Polyimide Resins. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **31**, 831–841 (1993).
137. Baugher, A. H., Espe, M. P., Goetz, J. M., Schaefer, J. & Pater, R. H. Cross-Linked Structures of Nadic-End-Capped Polyimides at 371 ° C. *Macromolecules* **30**, 6295–6301 (1997).
138. De Wijn, H. W. Electron Spin Resonance of Manganese in Borate Glasses. *J. Chem. Phys.* **46**, 1381 (1967).
139. Luan, Z., Xu, J. & Kevan, L. Manganese - Bipyridine Complex Incorporated into Mesoporous MCM-41 Molecular Sieves. *Chem. Mater.* **10**, 3699–3706 (1998).
140. Krause, E. & Nitsche, R. Darstellung von organischen Bor-Verbindungen mit Hilfe von Borfluorid, II.: Bortriphenyl und Phenyl-borsäure. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* **55**, 1261–1265 (1922).
141. Piers, W. E., Chivers, T. & Piers, W. Pentafluorophenylboranes: from obscurity to applications. *Chem. Soc. Rev.* **26**, 345–354 (1997).
142. Yang, X., Stern, C. L. & Marks, T. J. Cation-like homogeneous olefin polymerization catalysts based upon zirconocene alkyls and tris (pentafluorophenyl) borane. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3623–3625 (1991).
143. Morgan, M. M., Marwitz, A. J. V, Piers, W. E. & Parvez, M. Comparative Lewis Acidity in Fluoroarylboranes: B(o-HC6F4)3, B(p-HC6F4)3, and B(C6F5)3. *Organometallics* **32**, 317–322 (2013).
144. Wiegand, T. *et al.* New insights into frustrated Lewis pairs: structural investigations of intramolecular phosphane-borane adducts by using modern solid-state NMR techniques and DFT calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4236–49 (2012).
145. Osborn, J. A., Jardine, F. H. & Wilkinson, G. The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. *J. Chem. Soc. A* 1711–1732 (1966).
146. Fritsch, J., Drache, F., Nickerl, G., Böhlmann, W. & Kaskel, S. Porous phosphorus-based element organic frameworks: A new platform for transition metal catalysts immobilization. *Microporous Mesoporous Mater.* **172**, 167–173 (2013).
147. Zhang, Q., Yang, Y. & Zhang, S. Novel functionalized microporous organic networks based on triphenylphosphine. *Chemistry* **19**, 10024–9 (2013).