

# Bergische Universität Wuppertal

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

Makromolekulare Chemie



Dissertation

Thema:

## **Neue mikroporöse Polymernetzwerke und ihre Charakterisierung**

zur Erlangung des akademischen Grades  
- Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) -

vorgelegt von

**Eduard Preis**

aus Issyk/Kasachstan

Wuppertal, 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20160415-105111-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20160415-105111-9>]

---

Nicht weil es schwer ist,  
wagen wir es nicht.  
Es ist schwer,  
weil wir es nicht wagen.

Lucius Annaeus Seneca  
\*4 v. Chr. † 65



---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2012 bis Oktober 2015 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Ullrich Scherf durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf

2. Gutachter: Prof. Dr. Arne Thomas

Eingereicht am 15.01.2016

Mündliche Prüfung am 07.04.2016



---

## **Abstract**

Microporous polymer networks (MPNs) attract strongly increasing attention today due to the prospective applications in gas storage/separation, catalysis and sensor devices, or as superabsorbers for hydrophobic solvents or oil traces in aqueous media.

Structure-property relationships between the employed tectons and the resulting polymer networks were established. It is shown that higher rigidity and stiffness of the tectons lead to increased specific BET-surface areas. Low rotational freedom of building blocks of the polymer networks as well as reduction of  $\pi$ - $\pi$  interactions or charge-transfer interactions e. g. with enclosed metal residues have a positive effect on the measured photoluminescence quantum yield (PLQY). Moreover, it is possible to control the porous structure of the resultant networks by the choice of the reaction conditions (catalyst, temperature, solvent), and by varying the monomer-solvent ratio.

## **Zusammenfassung**

Mikroporöse Polymernetzwerke (MPNs) erhalten eine stark zunehmende Aufmerksamkeit, nicht zuletzt durch ihr Potential für Anwendungen in der Gasspeicherung/Trennung, in der Katalyse und in Sensoren oder als Superabsorber für hydrophobe Lösungsmittel oder Ölreste in wässrigen Medien. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen den eingesetzten Tektonen und den daraus resultierenden Polymernetzwerken herzustellen. Daraus geht hervor, dass die spezifische BET-Oberfläche umso größer ist, je rigider und steifer die Tektone sind. Eine Einschränkung der (Rotations)Freiheitsgrade der Polymernetzwerke aber auch eine Verminderung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen bzw. Charge-Transfer-Wechselwirkungen z. B. mit eingeschlossenen Metallrückständen wirkt sich positiv auf die gemessenen Photolumineszenzquantenausbeuten aus. Darüber hinaus ist es möglich, die poröse Struktur der resultierenden Netzwerke durch die Wahl der Reaktionsbedingungen (Katalysator, Temperatur, Lösungsmittel) und durch Variation des Monomer/Lösungsmittel-Verhältnisses zu kontrollieren.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 - Allgemeine Einleitung.....	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Bevölkerungsprojektionen bis 2100.....	1
1.3 Elektroden auf Basis poröser Materialien.....	5
1.4 Poröse Materialien in der Sensorik.....	7
1.5 Experimentelles und Methoden.....	9
1.5.1 Charakterisierungsmethoden von porösen Materialien.....	9
1.5.1.1 Adsorption zur Charakterisierung poröser Materialien.....	9
1.5.1.2 Hysterese-Typen.....	12
1.5.1.3 Berechnung der Gassorptionsselektivitäten.....	13
1.6 Zielsetzung und Motivation.....	13
1.7 Literaturverzeichnis.....	15
Kapitel 2 - Herstellung monolithischer Netzwerke über eine Selbstkondensation nach Friedel-Craft unter metallfreien Reaktionsbedingungen.....	19
2.1 Einleitung.....	19
2.2 Ergebnisse und Diskussion.....	21
2.3 Zusammenfassung und Ausblick.....	28
2.4 Experimenteller Teil.....	29
2.4.1 Chemikalien.....	29
2.4.2 Geräte und Parameter.....	29
2.5 Synthesevorschriften.....	30
2.5.1 2,7-Dibrom-9 <i>H</i> -fluorenon ( <b>1</b> ).....	31
2.5.2 2,7-Bis(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)-9 <i>H</i> -fluoren-9-on ( <b>M1</b> ).....	32
2.5.3 Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Polymernetzwerke <b>P1-P21</b> .....	33
2.5.4 Poly[2,7-bis(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)-9 <i>H</i> -fluoren-9-on] ( <b>P17</b> ).....	34
2.5.5 Allgemeine Vorschrift für Poly[2,7-bis(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)-9 <i>H</i> -fluoren-9-on] ( <b>P22-x</b> ).....	35

---

2.6 Literaturverzeichnis.....	37
Kapitel 3 - Mikroporöse Polymernetzwerke hergestellt mittels Zyklotrimerisierungen von aromatischen Diisocyanaten.....	40
3.1 Einleitung.....	40
3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	44
3.3 Entfernung von lipophilen Komponenten aus wässrigen Medien.....	51
3.4 Zusammenfassung und Ausblick.....	53
3.5 Experimenteller Teil.....	54
3.6 Synthesevorschriften.....	55
Serie <b>P23-P37</b> .....	55
100 g Upscaling Experimente.....	64
3.7 Literaturverzeichnis.....	65
Kapitel 4 - Mikroporöse Tetraphenylethylen-basierte Polymernetzwerke hergestellt mittels reduktiver Polyolefinierung.....	70
4.1 Tetraphenylethylen-basierte MPNs aus Tektonen mit drei Verknüpfungspunkten	70
4.1.1 Einleitung.....	70
4.1.2 Ergebnisse und Diskussion.....	71
4.1.2.1 Synthese von 1,3,5-Trisbenzoylbenzol ( <b>M5</b> ).....	71
4.1.2.2 Synthese von Tris(2,4,6-benzoyl)-1,3,5-triazin ( <b>M6</b> ).....	71
4.1.2.3 Synthese von 1,3,5-Tris(4-benzoylphenyl)benzol ( <b>M7</b> ).....	73
4.1.2.4 Synthese von 2,4,6-Tris(4-benzoylphenyl)-1,3,5-triazin ( <b>M8</b> ).....	73
4.1.2.5 Synthese der Polymernetzwerke <b>P38-P41</b> .....	75
4.1.3 Gassorptionsuntersuchungen der Polymernetzwerke <b>P38-P41</b> .....	79
4.1.4 Untersuchung von <b>P41</b> mittels Pulverröntgendiffraktometrie.....	81
4.1.5 Untersuchung der optischen Eigenschaften.....	81
4.1.6 Fluoreszenzlöschungsexperimente.....	83
4.1.7 Zusammenfassung und Ausblick.....	85
4.2 Tetraphenylethylen-basierte MPNs aus Tektonen mit vier Verknüpfungspunkten	87

---

4.2.1	Einleitung.....	87
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	88
4.2.2.1	Synthese von 1,1,2,2-Tetrakis(4-benzoylphenyl)ethylen ( <b>M9</b> ).....	89
4.2.2.2	Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakisbenzoyl-9,9'-spirobifluoren ( <b>M10</b> ).....	91
4.2.2.3	Synthese von Tetrakis(4-benzoylphenyl)methan ( <b>M11</b> ).....	93
4.2.2.4	Synthese von 1,3,6,8-Tetrakisbenzoylpyren ( <b>M12</b> ).....	95
4.2.2.5	Synthese der Polymernetzwerke <b>P42-P45</b> .....	99
4.2.3	Gassorptionsuntersuchungen der Polymernetzwerke <b>P42-P45</b> .....	102
4.2.4	Optische Eigenschaften der Polymernetzwerke <b>P42-P45</b> .....	103
4.2.5	Fluoreszenzlöschungs Experimente.....	105
4.2.5	Zusammenfassung und Ausblick.....	105
4.3	Tetraphenylethylen-basierte MPNs aus (a)symmetrischen Tektonen mit drei Verknüpfungspunkten.....	108
4.3.1	Synthese von Tris(4-benzoylphenyl)amin ( <b>M13</b> ).....	109
4.3.2	Synthese von Tris(4-benzoylbiphenyl)amin ( <b>M14</b> ).....	109
4.3.3	Synthese von 1,4,6-Trisbenzoylnaphtalin ( <b>M15</b> ).....	111
4.3.4	Synthese der Polymernetzwerke <b>P46-P48</b> .....	115
4.3.4	Gassorptionsuntersuchungen der Polymernetzwerke <b>P46-P48</b> .....	117
4.3.5	Optischen Eigenschaften der Polymernetzwerke <b>P46-P48</b> .....	118
4.3.6	Zusammenfassung und Ausblick.....	119
4.4	Experimenteller Teil.....	121
4.4.1	Chemikalien.....	121
4.4.2	Geräte und Parameter.....	121
4.4.3	Synthesvorschriften.....	123
4.4.3.1	1,3,5-Trisbenzoylbenzol ( <b>M5</b> ).....	123
4.4.3.2	1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonsäureethylester ( <b>6</b> ).....	124
4.4.3.3	Kalium 1,3,5-triazin-2,4,6-tricarboxylat ( <b>7</b> ).....	125
4.4.3.4	2,4,6-Trisbenzoyl-1,3,5-triazin ( <b>M6</b> ).....	125

4.4.3.5	1,3,5-Tris(4-bromophenyl)benzol ( <b>10</b> ).....	126
4.4.3.6	1,3,5-Tris(4-cyanophenyl)benzol ( <b>11</b> ).....	127
4.4.3.7	1,3,5-Tris(4-benzoylphenyl)benzol ( <b>M7</b> ).....	127
4.4.3.8	2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin ( <b>M13</b> ).....	128
4.4.3.9	2,4,6-Tris(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin ( <b>14</b> ).....	129
4.4.3.10	2,4,6-Tris(4-benzoylphenyl)-1,3,5-triazin ( <b>M8</b> ).....	130
4.4.3.11	1,1,2,2-Tetrakis(4-bromphenyl)ethylen ( <b>20</b> ).....	131
4.4.3.12	1,1,2,2-Tetrakis(4-cyanophenyl)ethylen ( <b>21</b> ).....	132
4.4.3.13	1,1,2,2-Tetrakis(4-benzoylphenyl)ethylen ( <b>M9</b> ).....	134
4.4.3.14	Tetraphenylmethan ( <b>33</b> ).....	135
4.4.3.15	Tetrakis(4-bromphenyl)methan ( <b>34</b> ).....	136
4.4.3.16	Tetrakis(4-cyanophenyl)methan ( <b>35</b> ).....	136
4.4.3.17	Tetrakis(4-benzoylphenyl)methan ( <b>M11</b> ).....	137
4.4.3.18	2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren ( <b>30</b> ).....	139
4.4.3.19	2,2',7,7'-Tetrabromo-9,9'-spirobifluoren ( <b>26</b> ).....	140
4.4.3.20	2,2',7,7'-Tetracyano-9,9'-spirobifluoren ( <b>27</b> ).....	141
4.4.3.21	2,2',7,7'-Tetrakisbenzoyl-9,9'-spirobifluoren ( <b>M10</b> ).....	142
4.4.3.22	1,3,6,8-Tetrakisbenzoylpyren ( <b>M12</b> ).....	143
4.4.3.23	Tris(4-benzoylphenyl)amin ( <b>M13</b> ).....	144
4.4.3.24	Tris(4-benzoylbiphenyl)amin ( <b>M14</b> ).....	145
4.4.3.25	1,4-Dibromnaphtalin ( <b>45</b> ).....	146
4.4.3.26	(1S,2S,3R,4R)-1,2,3,4,5,8-Hexabrom-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin ( <b>46</b> ).....	146
4.4.3.27	1,4,6-Tribromnaphtalin ( <b>47</b> ).....	147
4.4.3.28	1,4,6-Tricyanonaphtalin ( <b>48</b> ).....	148
4.4.3.29	Naphtalin-1,4,6-tricarbonsäure ( <b>49</b> ).....	149
4.4.3.30	1,4,6-Trisbenzoylnaphtalin ( <b>M15</b> ).....	149

---

4.4.3.31	Allgemeine Vorschrift für die ( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-substituierten Derivate ( <b>MCI-XX</b> ).....	150
4.4.3.32	1,3,5-Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)benzol ( <b>MCI5</b> ).....	151
4.4.3.33	1-( $\alpha,\alpha$ -Dichlorbenzyl)-3,5-dibenzoylbenzol ( <b>16</b> ).....	151
4.4.3.34	1,3-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-5-benzoylbenzol ( <b>17</b> ).....	151
4.4.3.35	2,4,6-Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-1,3,5-triazin ( <b>MCI6</b> ).....	152
4.4.3.36	1,3,5-Tris[4-( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)phenyl]benzol ( <b>MCI7</b> ).....	152
4.4.3.37	2,4,6-Tris(4-dichlorbenzylphenyl)-1,3,5-triazin ( <b>MCI8</b> ).....	153
4.4.3.38	1,1,2,2-Tetrakis(4-dichlorbenzylphenyl)ethylen ( <b>MCI9</b> ).....	153
4.4.3.39	2,2',7,7'-Tetrakis(4-dichlorbenzyl)-9,9'-spirobifluoren ( <b>MCI10</b> ).....	154
4.4.3.40	Tetrakis(4-dichlorbenzylphenyl)methan ( <b>MCI11</b> ).....	154
4.4.3.41	1,3,6,8-Tetrakis(4-dichlorbenzyl)-pyren ( <b>MCI12</b> ).....	155
4.4.3.42	Tris(4-(dichlorbenzylphenyl)amin ( <b>MCI13</b> ).....	155
4.4.3.43	Tris(4-(dichlorbenzylbiphenyl)amin ( <b>MCI14</b> ).....	156
4.4.3.44	1,4,6-Tris(4-dichlorbenzyl)naphtalin ( <b>MCI15</b> ).....	157
4.4.3.45	Synthese des Polymernetzwerks <b>P38</b> mit $\text{Cr}_2\text{ac}_4$ als aktivem Reagenz	157
4.4.3.46	Allgemeine Vorschrift für die reduktive Polyolefinierung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	158
4.4.3.47	Polymernetzwerk <b>P38</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	158
4.4.3.48	Polymernetzwerk <b>P39</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	159
4.4.3.49	Polymernetzwerk <b>P40</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	160
4.4.3.50	Polymernetzwerk <b>P41</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	160
4.4.3.51	Polymernetzwerk <b>P42</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	161
4.4.3.52	Polymernetzwerk <b>P43</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	162
4.4.3.53	Polymernetzwerk <b>P44</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	162
4.4.3.54	Polymernetzwerk <b>P45</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	163
4.4.3.55	Polymernetzwerk <b>P46</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	164
4.4.3.56	Polymernetzwerk <b>P47</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	165

---

4.4.3.57 Polymernetzwerk <b>P48</b> mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz.....	165
4.4.3.58 Rückstandsanalysen der Polymernetzwerke <b>P38-P48</b> mittels optischer Emissions-spektroskopie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES).....	165
4.5 Literaturverzeichnis.....	167
Kapitel 5.....	172
5.1 Zusammenfassung und Ausblick.....	172
5.2 Literaturverzeichnis.....	176
Kapitel 6 - Anhang.....	178
6.1 Publikationsliste.....	178
6.1.1 Publikationen betreffend diese Thesis.....	178
6.1.2 Publikationen zu anderen Themen.....	178
6.2 Abkürzungsverzeichnis.....	181
6.3 Danksagung.....	186

---

# Kapitel 1

## 1.1 Einleitung

Die Bedürfnisse der Menschen werden im Motivationsmodell von A. Maslow in eine Hierarchie eingeteilt, deren graphische Darstellung als sogenannte Bedürfnispyramide beschrieben wird (Abbildung 1). Dabei gewinnt eine nächsthöhere Ebene erst dann an Gewicht, wenn die Bedürfnisse der aktuellen Ebene befriedigt werden. Grundlage für alle übergeordneten Bedürfnisse sind dabei die sogenannten physiologischen Bedürfnisse wie Nahrung, Wasser, Schlaf, Wärme und Atemluft.<sup>[1,2]</sup>



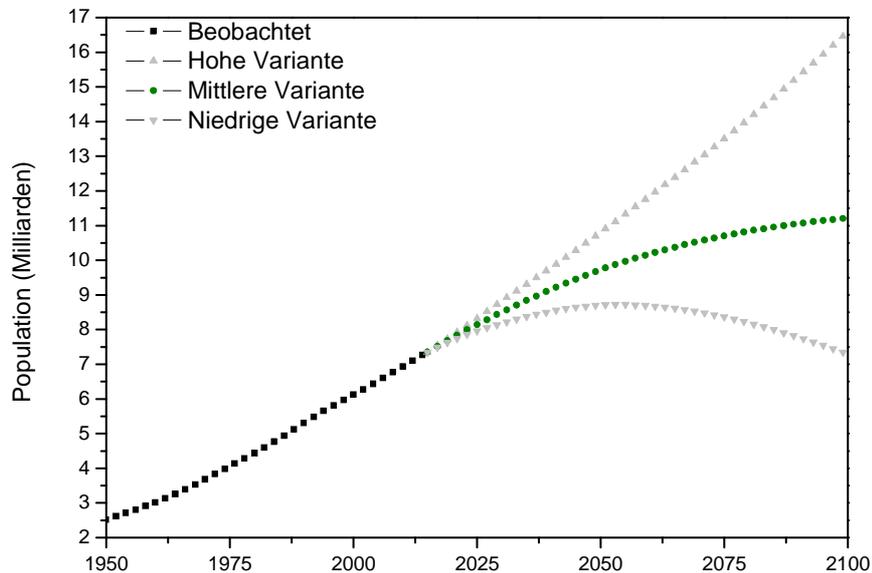
Abbildung 1: Bedürfnispyramide nach A. Maslow (Grundmodell).<sup>[2]</sup>

Die Befriedigung dieser Grundbedürfnisse hat von jeher einen hohen Stellenwert. In Bezug auf die Entwicklung der Bevölkerung in der Zukunft gewinnen die Aspekte an Bedeutung, die wie Energie und Trinkwasser in immer größerem Umfang gewonnen werden müssen.

## 1.2 Bevölkerungsprojektionen bis 2100

Abhängig von den zugrundeliegenden Annahmen wird die Weltbevölkerung laut Hochrechnung der Vereinten Nationen (UN) im Jahr 2100 auf 7,4 bis 16,6 Milliarden Menschen anwachsen. Abbildung 2 zeigt eine Projektion der Entwicklung der Weltbevölkerung ab dem Jahr 1950 (2,5 Milliarden) bis heute (7,3 Milliarden) mit den entsprechenden Hochrechnungen bei unterschiedlichem Bevölkerungswachstum (hoch, mittel, niedrig). Für die mittlere Variante gehen die UN davon aus, dass die durchschnittliche Kinderzahl pro Frau von heute 2,5 Kindern weltweit bis zum Jahr 2100 auf zwei Kinder pro Frau sinken wird. Die Weltbevölkerung würde demnach bis zum Ende des Jahrhunderts auf

11,2 Milliarden Menschen anwachsen. Wenn die durchschnittliche Kinderzahl um 0,5 Kinder pro Frau höher läge, würde die Weltbevölkerung bis 2100 auf 16,6 Milliarden Menschen anwachsen (hohe Variante). Bei 0,5 Kindern weniger würden im Jahr 2100 nur noch 7,3 Milliarden Menschen auf der Erde leben (niedrige Variante).<sup>[3,4]</sup>



Quelle: United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2015).  
World Population Prospects: The 2015 Revision, DVD Edition

**Abbildung 2: Weltbevölkerungsprojektionen bis zum Jahr 2100<sup>[3,4]</sup>**

Basierend auf diesem enormen Wachstum stellt sich die Frage nach der Erfüllung der Grundbedürfnisse für die Zukunft. Diese sind vor allem ausreichend sauberes Trinkwasser, Nahrung und Wärme, und damit indirekt auch ausreichend Energie zur Erzeugung von Nahrung und Wärme. Natürlich gibt es noch weitere Bedürfnisse nach Gesundheit, Komfort, Luxus usw. (siehe Abbildung 1). Im Hinblick auf die Grundbedürfnisse zur Erhaltung des menschlichen Lebens rücken diese jedoch in den Hintergrund.

Wird die industrielle Lebensmittelerzeugung betrachtet, die auf Wasser, Dünger, Pestiziden und nicht zuletzt durch den hohen Grad an Automatisierung auf Energie zum Betrieb von Maschinen basiert, wird der Bedarf an Wasser und Energie als zentrale Elemente nochmals hervorgehoben.

Wie kann das Bedürfnis nach sauberem Wasser und Energie befriedigt werden?

Laut dem UN-Wasser Report von 2014<sup>[5]</sup> werden die auf der Welt existierenden Wassermengen auf 1,4 Milliarden km<sup>3</sup> geschätzt. Von dieser Menge bestehen 97,5 % aus Salzwasser und nur 2,5 % aus Süßwasser (35 Millionen km<sup>3</sup>). Von diesem 2,5 %

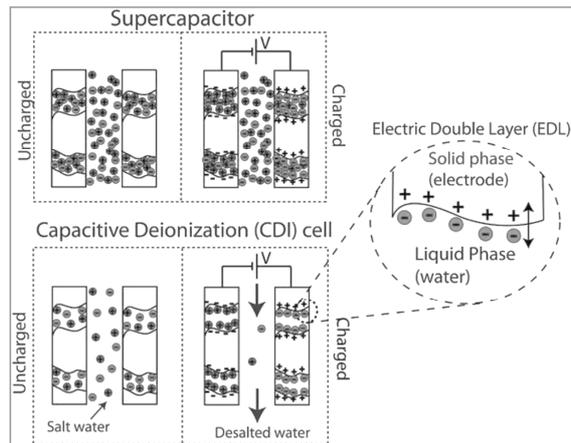
---

Süßwasseranteil sind rund 70 % (~24 Millionen km<sup>3</sup>) in Gletschern und den ständigen Schneedecken in Gebirgen sowie den antarktischen und arktischen Regionen für den Menschen unzugänglich.

„Dürren machen Kalifornien, Spanien und teile Brasiliens zur Wüste“ schreibt die Frankfurter Allgemeine Zeitung.<sup>[6]</sup> Diese und ähnliche Nachrichten gingen im Sommer 2015 um die ganze Welt. Dies macht deutlich welchen Stellenwert das Wasser hat.

Um den Zugang zu Trinkwasser zu gewährleisten spielt unter anderem die Gewinnung und Aufbereitung von Süßwasser eine große Rolle. Dazu haben sich mehrere Verfahren etabliert, die jedoch recht energieaufwendig sind. Abwässer können in Kläranlagen aufbereitet und mittels Ozonisierungs-Anlagen entkeimt werden. Alternativ können Umkehrosmose-Anlagen zum Einsatz kommen. Bei der Umkehrosmose handelt es sich um ein physikalisches Verfahren zur Anreicherung von in Flüssigkeiten gelösten Stoffen, bei der mit Druck der natürliche Osmoseprozess umgekehrt wird.<sup>[7,8]</sup> Die Flüssigkeit wird durch eine semipermeable Membran geleitet. Der aufgewendete Druck muss über dem osmotischen Druck des Mediums liegen. Um die semipermeable Membran zu schonen, können Filtermembranen vorgeschaltet werden. Je nach Ausschlussgrenze („Cut-Off“) der verwendeten Membranen wird zwischen Mikrofiltration ( $\geq 100$  nm), Ultrafiltration (2-100 nm) und Nanofiltration ( $< 2$  nm) unterschieden.<sup>[9]</sup> Eine weitere Methode, die sich hauptsächlich zur Meerwasserentsalzung eignet, ist die kapazitive Entsalzung („capacitive deionization“, Abb. 3). Für die kapazitive Wasserentsalzung wird das Meerwasser zwischen zwei poröse, leitende Schichten gepumpt, zwischen denen eine hohe Spannung angelegt wird. Durch die hohe Porosität und die damit vorhandene große Oberfläche kann zum einen eine hohe Kapazität und zum anderen der Ionentransport zu den Elektroden gewährleistet werden, um diese Ladung zu kompensieren. Auf diese Weise wird die Elektrolytkonzentration signifikant gesenkt und das Meerwasser in Trinkwasser umgewandelt.<sup>[10]</sup> Allerdings ist hierbei anzumerken, dass diese Methode keinerlei Einfluss auf die Keimbelastung des erhaltenen Wassers hat.

Ähnliches gilt auch für die Energie: Wenn die fossilen Brennstoffe verbraucht sind, stehen zwar Sonnenenergie, Wind- und Gezeitenkraft sowie Geothermie zur Verfügung. Diese müssen aber, wie dies auch für Wasser gilt, im geeigneten Maß genutzt werden.



**Abbildung 3: Schematische Darstellung der Unterschiede im Aufbau von Supercapacitorzellen (oben) und kapazitiver Deionisierung „CDI“ (unten). Beide Systeme enthalten poröse Elektroden, die durch Elektrolyten separiert werden. Links ist der ungeladene („uncharged“) und rechts der geladene („charged“) Zustand dargestellt. Während beim Kondensator mit einer hohen Elektrolytkonzentration gearbeitet wird, so dass im geladenen und ungeladenen Zustand die Elektrolytkonzentration als konstant angenommen werden kann, sind die CDI-Zellen dafür gedacht die Elektrolytkonzentration signifikant zu senken. Abgebildet von Ref. 15 mit freundlicher Genehmigung von Royal Society of Chemistry.**

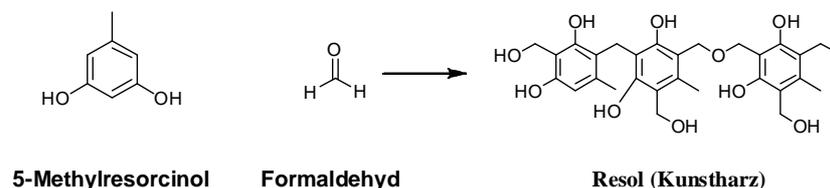
Das Thema Energie kann von zwei Seiten betrachtet werden, zum einen von der Seite der Energieerzeugung und der damit einhergehenden Notwendigkeit der Energiespeicherung und zum anderen von der Seite des Energieverbrauchs. Wenn es gelingt durch den Einsatz entsprechender Technologien wie z.B. Wärmedämmung oder die Miniaturisierung von elektrischen Bauteilen, Widerständen, Kondensatoren, Transistoren usw. den Energieverbrauch zu senken, muss weniger Energie erzeugt werden.

Spätestens seit der Entscheidung der Bundesregierung 2010, die Energiewende durchzuführen, sind die erneuerbaren Energien ein großes Thema.<sup>[11]</sup> Auch wenn diese Technologien bereits Marktreife erlangt haben, besitzen sie dennoch den Nachteil, dass Energie nur zu bestimmten Zeiten erzeugt wird, in denen die Sonne scheint bzw. der Wind weht. Damit wird auch die Notwendigkeit der Energiespeicherung deutlich. Grundsätzlich werden zum Thema Energiespeicherung unterschiedliche Ansätze diskutiert. Energie kann einerseits direkt in Form der so genannten „primären Energieträger“ gespeichert werden. Dies kann in einem Wärmespeicher (z.B. Warmwasserspeicher oder auch in Zeolithen<sup>[12]</sup>) oder einem Stromspeicher (Batterien oder Kondensatoren) geschehen. Andererseits kann Energie in sogenannten „sekundären Energieträgern“ gespeichert werden. In der Natur findet sich ein klassisches Beispiel bei der Speicherung von Sonnenenergie in Biomasse. Ein moderner Ansatz zur Speicherung von Sonnenenergie ist die solarbetriebene Wasserspaltung. In diesem Fall werden Wassermoleküle unter Verwendung geeigneter Katalysatoren auf elektrochemischem Wege in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten. Dieser Wasserstoff kann nun gespeichert und zur gewünschten Zeit z.B. durch Verwendung einer Brennstoffzelle

wieder in Strom und Wärme umgewandelt werden. Poröse Materialien können hierbei einen entscheidenden Beitrag leisten.

### 1.3 Elektroden auf Basis poröser Materialien

Viele poröse Materialien wurden bereits auf ihre Eignung als potentielle Elektroden für wässrige und wasserfreie elektrolyt-basierte Kondensatorsysteme untersucht.<sup>[13,14]</sup> Hierbei zeigte sich, dass die Energie- und Leistungsdichte stark von der spezifischen Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) und der Porengrößenverteilung abhängt. Vielversprechende Aerogele enthalten sowohl Makroporen, die den Massetransport erleichtern und somit zur Leistungsdichte beitragen, als auch Mikro- und Mesoporen, um die erforderliche große spezifische BET-Oberfläche für eine hohe Energiedichte bereitzustellen.<sup>[15]</sup> Lust *and co-worker* beschrieben 2012 die Synthese und Charakterisierung von porösen Materialien basierend auf zwei unabhängigen Synthesemethoden, zum einen die Synthese von organischen Aerogelen (carbon aerogel, CAG) im Sol-Gel-Verfahren aus 5-Methylresorcinol und Formaldehyd (Abbildung 6) mit anschließender Pyrolyse bei 900°C im Stickstoffstrom, zum anderen eine Hochtemperatur-Chlorierungs-Methode zur Synthese von carbidanalogen mikroporösen Kohlenstoffnetzwerken ausgehend von Molybdäncarbid ( $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ ).<sup>[15]</sup>



Schema 1: Chematische Darstellung der potentiellen Resol-Struktur (Kunstharz) ausgehend von 5-Methylresorcinol mit Formaldehyd unter basischen Bedingungen.<sup>[16]</sup>

Die so erhaltenen CAG-Aerogele weisen eine spezifische BET-Oberfläche von 790  $\text{m}^2/\text{g}$  mit einem totalen Porenvolumen von 2,2  $\text{cm}^3/\text{g}$  (CAG) auf. Das molybdenbasierte Aerogel liegt bei 1680  $\text{m}^2/\text{g}$  ( $S_{\text{BET}}$ ) und einem totalen Porenvolumen von 1,4  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Ausgehend von der Stickstoffsorption-Datenanalyse mittels Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) wurden Porengrößen-Verteilungsmaxima (PSDM) bestimmt. Das  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ -Elektrodenmaterial zeigt laut NLDFT-Analyse hauptsächlich Mikroporen mit einem PSDM von 1,15 nm und Mesoporen mit einem PSDM von 3,80 nm. CAG besitzt ebenfalls Mikroporen, wobei diese mit einer PSDM von ~0,55 nm deutlich kleiner sind als bei  $\text{C}(\text{Mo}_2\text{C})$ . Beide Aerogele wurden als Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren in wasserfreien Tetraalkylammonium-Salz-basierten Elektrolyt-Systemen getestet. Dabei wurde eine Energiedichte von bis zu 63 Wh/kg

---

und eine Leistungsdichte von bis zu 757 kW/kg gemessen. Darüber hinaus zeigte das CAG-basierte System sehr kurze Ladungs/Entladungs-Zeitkonstanten von 0,05 s.<sup>[17]</sup> Superkondensatoren eignen sich nicht nur hervorragend dazu, elektrische Energie zu speichern und diese auch schnell wieder zur Verfügung zu stellen, sondern haben auch großes Potential bei der Wasserentsalzung. Sie werden bei der sogenannten kapazitiven Entsalzung (CDI) verwendet, die bereits bei den Methoden zur Wasserentsalzung erwähnt wurden (siehe Abbildung 3). Hierbei wird durch die Aufladung des Kondensators der Elektrolyt (Meer- oder Brackwasser) durch die Elektroden gespült und durch die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht (Helmholtz'sche Doppelschicht) an die Elektrodenoberfläche gebunden. Damit wird die Ionen-konzentration in dem Elektrolyten signifikant gesenkt.<sup>[15]</sup>

Gerade aus der Sicht der Nutzung von regenerativen Energien wird die dezentrale Energieerzeugung immer wichtiger. Hierbei hat die Brennstoffzelle aufgrund ihres hohen Wirkungsgrads eine besondere Bedeutung. Zudem nutzt die Brennstoffzellen-Technologie unter anderem bereits vorhandene Gas-Distributionsnetze. Das gelieferte Erdgas wird in einer vorgelagerten Reaktion reformiert und in Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff aufgespalten. Aus der anschließenden Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff werden Wasser und Energie gewonnen. Um die Elektroden zu schützen müssen die beiden Gase (Wasserstoff und Kohlendioxid) voneinander separiert werden. In Zusammenhang mit Brennstoffzellen hat nicht nur die Trennung von Wasserstoff und Kohlendioxid eine praktische Bedeutung, sondern auch die Trennung von Kohlendioxid und Methan ist vom gewissen Interesse: Bei der Erzeugung von Biogas in Faultürmen wird neben Methan auch eine beträchtliche Menge Kohlendioxid generiert. Um den Brennwert von Biogas zu erhöhen, müssen diese Gase von einander separiert werden.

Wie bereits erwähnt trägt nicht nur die Energieerzeugung sondern auch die Senkung des Energieverbrauchs einen Teil dazu bei. Auch dabei können poröse Materialien verwendet werden, sie kommen zum einen als Isolierungsmaterialien zur Senkung der Heizkosten zum Einsatz. Zum anderen trägt die immer weiter fortschreitende Miniaturisierung der elektrischen Bauteile, wie z.B. Widerstände, Kondensatoren, Transistoren usw., einen Teil zur Senkung des Energieverbrauchs bei. Dazu werden neue halbleitende Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften benötigt, die auf die jeweils geforderten Bedürfnisse angepasst werden können. Spätestens mit der Einführung der Lichtemittierenden Dioden

---

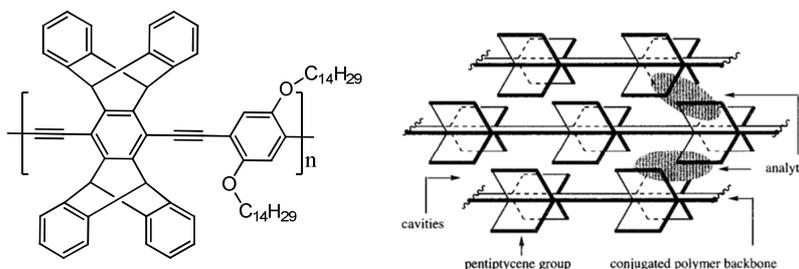
(LED) ist das immense Energiesparpotential durch lichtemittierende Materialien bewusst geworden.

#### **1.4 Poröse Materialien in der Sensorik**

Die Analyse und Detektion von gasförmigen Substanzen in der Umgebungsluft stellt nicht nur eine akademische Herausforderung hinsichtlich der Selektivität, Sensibilität und Robustheit des Messsystems dar, sondern hat auch eine nicht zu verachtende wirtschaftliche Bedeutung. Die Anwendungsbreite reicht dabei vom Gebäudemanagement (z.B. Luftqualität in Innenräumen) über Qualitätssicherung (Leckage- und Prozessüberwachung), Umweltanalytik (gewerbliche Emissionen, maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von Schadstoffen) bis hin zur Sicherheitstechnik (Explosionsschutz in Bergwerken, Detektion chemischer Kampfstoffe).<sup>[18,19]</sup>

Mit den existierenden analytischen Möglichkeiten sind solche Aufgaben zwar prinzipiell leicht zu bewerkstelligen, jedoch sind dafür oft hohe Investitionen in entsprechende Geräte und ein beträchtlicher personeller Aufwand erforderlich. Wünschenswert sind somit kleinere und billigere Handgeräte, mit denen auch ein Laie die entsprechenden Messungen durchführen kann oder die eine Automatisierung ermöglichen. Um eine entsprechende Miniaturisierung und Automatisierung umsetzen zu können, muss der Sensor als ein elektrisches Bauelement aufgefasst werden, das unter Einwirkung von gasförmigen Analyten seine Eigenschaft verändert.<sup>[20,21]</sup> Als Detektionsmethoden bei denen ein elektrisches Signal erzeugt wird, kommen vor allem Kapazitäts-, Widerstands-, optische Absorptions- und Emissionsmessungen in Frage.<sup>[22]</sup> Optische Signalerkennung, insbesondere Fluoreszenzmessungen, gehören zu den gängigen Methoden bei der Signalgenerierung in Chemosensor-Bauelementen, die aufgrund ihrer ausgezeichneten Empfindlichkeit auch bei geringen Stoffkonzentrationen in der Luft verlässlich arbeiten.<sup>[22,23]</sup> Die Detektion von Sprengstoffen bei Raumtemperatur (RT) ist aufgrund der niedrigen Dampfdrücke von Nitroaromaten wie 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 2,4-Dinitrotoluol (DNT) oder 2,4,6-Trinitrophenol (TNP) eine große Herausforderung.<sup>[24,25]</sup> Für diese Aufgabe werden organische konjugierte Polymere verwendet, die die elektronenarmen Analytmoleküle an ihren elektronenreichen Polymerketten adsorbieren. Ausschlaggebende Faktoren sind dabei die zugängliche Oberfläche, die Mobilität der Excitonen und die Bindungsstärke des physisorbierten Analyten an der Polymeroberfläche.<sup>[26]</sup> Die hohe Mobilität der Excitonen in einem konjugierten Polymer ermöglicht es, dass mehrere angeregte Zustände durch einen einzigen Analyten gequenchet werden können. Dies führt zu einer hohen Sensitivität. Einer der

ersten Polymer-Detektoren auf dem Gebiet der Sprengstoffdetektion basierte auf einem Phenylacetylen-Polymer mit Pentiptylen-Einheiten (Abbildung 4). Die starren Pentiptylen-Gruppen verhindern eine signifikante  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der Polymerketten und damit eine Löschung der Fluoreszenz durch Aggregation. Außerdem wird die Porosität des Polymerfilmes und somit die für den Analyten erreichbare Oberfläche vergrößert.<sup>[27]</sup>



**Abbildung 4: Chemische Struktur und idealisiertes Modell der porösen Polymerstruktur des pentiptylenbasierten Phenylacetylen-Polymers im Film. Adaptiert mit Genehmigung von *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 5321-5322. Copyright 1998 American Chemical Society<sup>[26]</sup>**

---

## 1.5 Experimentelles und Methoden

### 1.5.1 Charakterisierungsmethoden von porösen Materialien

#### 1.5.1.1 Adsorption zur Charakterisierung poröser Materialien

Kerstin Thiel hat in ihrer Dissertation zum Thema „N-heterocyclische Carbene in porösen Netzwerken“ die Grundprinzipien der Charakterisierung von porösen Materialien hervorragend zusammengefasst (Literaturangaben und Abbildungen wurden in die fortlaufende Nummerierung dieser Arbeit eingefügt):

*„Der allgemeine Begriff Adsorption beschreibt die Anlagerung von Molekülen aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an die interne oder externe Oberfläche eines Festkörpers, die als Folge eine Dichteerhöhung der adsorbierten Phase bewirkt. Im Gegensatz dazu ist die Absorption durch die Aufnahme eines Stoffes in das freie Volumen eines anderen Stoffes gekennzeichnet. Die zu adsorbierende Phase wird nach der IUPAC-Definition<sup>[28]</sup> als Adsorptiv und im adsorbierten Zustand als Adsorbat bezeichnet. Der adsorbierende Feststoff wird dabei Adsorbens bzw. Adsorber genannt. Die Adsorption kann allgemein als eine spontane Anreicherung von Teilchen an Grenzflächen betrachtet werden. Beeinflussend wirkt hierbei die Bindung anderer Moleküle, d.h. attraktive zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Die Art dieser attraktiven Wechselwirkungen kann dabei stark variieren und je nach Größe der Wechselwirkungen an der Grenzfläche unterscheidet man folgende Sorptionen. Bei der Chemisorption werden chemische Bindungen zwischen Adsorbens und Adsorbat ausgebildet und durch die spezifischen Interaktionen mit der Oberfläche werden ausschließlich einzelne Schichten, sogenannte Monolagen, erhalten. Zu diesen chemischen Bindungen gehören vor allem kovalente und koordinative Bindungen, wie sie beispielsweise bei Wasserstoff an Palladiumoberflächen auftreten. Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[29]</sup> sind allerdings ein Sonderfall, da bei deren Bildung keine chemische Bindung durch eine Stoffumwandlung erzeugt wird. Der Energiebetrag liegt genau bei 40 kJ/mol und bildet eine anerkannte Grenze zur Unterscheidung zwischen Physi- und Chemisorption. Sobald die Enthalpie kleiner als 40 kJ/mol ist, werden alle Adsorptionsprozesse als Physisorption bezeichnet. Im Gegensatz zur Chemisorption wird bei der Physisorption ausschließlich die Anlagerung eines Stoffes an der Oberfläche durch physikalische Kräfte wie z.B. Van-der-Waals-Kräfte beschrieben. Die Adsorption von Inertgasen wie Stickstoff oder Argon stellt hierfür ein typisches Beispiel dar und eignet sich außerdem zur Charakterisierung der internen Oberfläche poröser Materialien. Als porös werden im Allgemeinen Feststoffe*

bezeichnet, die Hohlräume und Kanäle enthalten, die tiefer als weit sind. Hierbei wird zwischen folgenden Porenarten<sup>[30]</sup> unterschieden: geschlossene, blinde, durchgängige und untereinander verbundene Poren sowie in Oberflächenrauheit, die zur Vergrößerung der Oberfläche beiträgt. Die Klassifizierung von Poren erfolgt nach IUPAC nach den jeweiligen Porengrößen. Dabei wird zwischen Mikroporen (<2 nm), Mesoporen (2 nm-50 nm) und Makroporen (>50 nm) unterschieden. Die klassische Charakterisierung poröser Materialien erfolgt durch die Stickstoffphysisorption bei einer Kondensationstemperatur des Gases von -196°C. Für alle Physisorptionsprozesse ist die Charakterisierung via Stickstoffadsorption völlig zerstörungsfrei und reversibel. Vor der Messung erfolgt die Entgasung der Probe unter Vakuum oder Inertgasstrom bei meist höheren Temperaturen. Nach Abkühlung der Probe wird eine definierte Menge des Adsorptivs zudosiert und zugleich der Druck nach Einstellung des Gleichgewichtes in der Messzelle bestimmt. Bis zum Erreichen des Zieldruckes und der Bestimmung des Relativdruckes für das total dosierte Volumen erfolgt die Wiederholung der zuvor beschriebenen Schritte. Für die Darstellung der Isothermen wird gewöhnlich das spezifische Volumen als Funktion von  $p/p_0$  aufgetragen, wobei  $p$  dem Druck in der Zelle und  $p_0$  dem Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei gegebener Temperatur beschreibt. Nach IUPAC werden insgesamt sechs Arten von Isothermen definiert. Abbildung 5 zeigt die unterschiedlichen Isothermen- und Hysterestypen.“

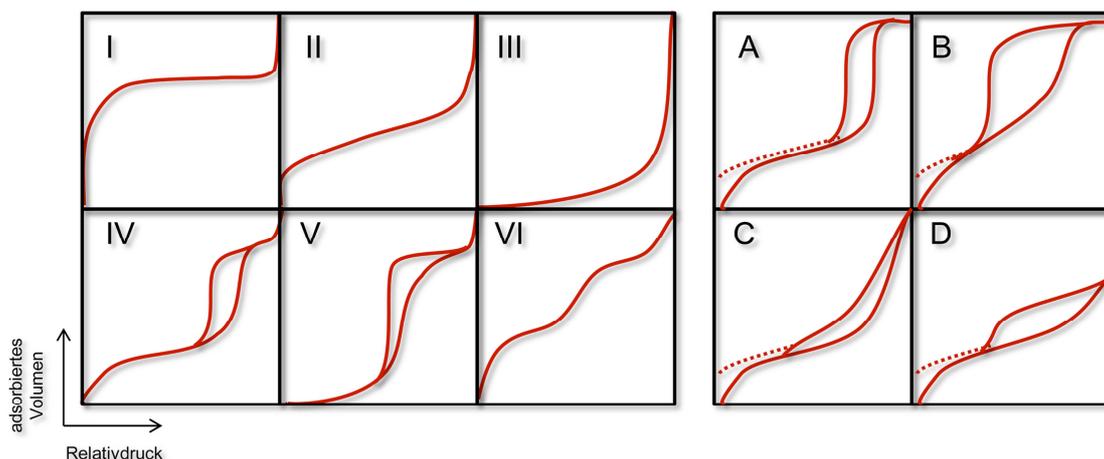


Abbildung 5: Sechs Isothermentypen (I – VI) nach IUPAC<sup>[26,31]</sup> und die vier Hysterestypen (A-D).<sup>[31]</sup> Abgebildet mit freundlicher Genehmigung von Kerstin Zehbe (geb. Thiel).

„Isothermen des Typs I sind charakteristisch für mikroporöse Materialien wie beispielsweise Aktivkohle und Zeolithe. Sie zeichnen sich durch einen starken Anstieg im niedrigen relativen Druckbereich aus und erreichen sehr schnell ein horizontales Plateau. Bei  $p/p_0 \rightarrow 1$  kommt es

---

zu einem weiteren wesentlich schwächeren Anstieg. Die Ursache für den starken Anstieg im niedrigen Druckbereich liegt in einer ausgeprägten Absorbens-Adsorbat-Wechselwirkung in den Mikroporen begründet. Der Anstieg bei  $p/p_0 \rightarrow 1$  wird durch die Ausbildung einer Monoschicht auf der äußeren Oberfläche bewirkt. Typ II-Isothermen verlaufen zuerst konkav zur  $p/p_0$ -Achse, dann annähernd linear und schließlich konvex zur  $p/p_0$ -Achse. Dies weist auf eine Adsorptionsschicht hin, die mit steigenden relativen Druck bis  $p/p_0 \rightarrow 1$  immer weiter wächst. Der Typ II ist häufig bei unporösen oder makroporösen Materialien zu erkennen, da diese eine unbegrenzte Monoschicht-Mehrschicht-Adsorption in höheren Druckbereichen zulassen. Diese Art der Adsorption zeigt sich besonders bei Aerogelen. Im Gegensatz zu Typ II-Isothermen verlaufen Isothermen des Typs III über den gesamten Druckbereich zur  $p/p_0$ -Achse konvex. Dieser Verlauf ist sehr selten zu finden und weist auf eine fehlende Porosität sowie schwache Absorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen hin. Ebenso selten sind Isothermen des Typs V und VI. Der Typ V entspricht im niedrigen Druckbereich im Wesentlichen Typ III, jedoch im höheren Druckbereich zeigt sich ein stärkerer Anstieg mit Ausbildung einer Hysterese, welche auf einen Ablauf des Porenfüllens- und -leerens hindeutet. Der Typ VI ist wiederum durch einen stufenförmigen Anstieg charakterisiert, d.h. die Adsorption erfolgt schrittweise an der Oberfläche. Eine besondere Form des Isothermenverlaufs, der in den letzten Jahren immer mehr an Interesse gewonnen hat, stellt der Typ IV dar. Wie beim Typ II zeigt er im niedrigen relativen Druckbereich einen ähnlichen Verlauf, jedoch kommt es bei höheren Drücken zu einem steileren Anstieg sowie zur Ausbildung einer Hystereseschleife, in welcher der Adsorptionszweig höher als der Desorptionszweig liegt. Diese Hysterese verweist auf verschiedene Phänomene, wie beispielsweise Kapillarkondensation in Mesoporen. Entscheidend hierbei ist die Form der Hystereseschleife, da diese Rückschlüsse auf die Porenweiten und Porengeometrien zulässt. Der Typ IV-Isotherme ist bei geordneten mesoporösen Silikaten und Kohlen zu finden. Die Wechselwirkungen von einzelnen Gasmolekülen an den Wänden einer Mesopore, welche durch Physisorption hervorgerufen werden, können anhand von Abbildung 6 näher erläutert werden.

Der Punkt A zeigt die Ausbildung einer einfachen Monoschicht. Da Mesoporen meist größer als der kinetische Durchmesser der Gasmoleküle sind, wird am Punkt B eine Mehrschichtenadsorption an den Porenwänden erzeugt. Dies führt zu einer kritischen Felddicke (Punkt C) und im Porenzentrum kommt es spontan zu einer Kapillarkondensation, welche den Übergang von Punkt C zu D charakterisiert. Bei  $p/p_0 \rightarrow 1$  zeigt sich auf Grund des horizontalen Plateaus, dass die Poren vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind (Punkt D). Das Verdampfen der Flüssigkeit (Desorption) erfolgt über einen zurückweichenden Meniskus

(Punkt E), da Flüssigkeit und Gasphase durch einen halbkugeligen Meniskus voneinander getrennt sind. Der Punkt F beschreibt erneut eine Mehrschichtenbeladung und im relativen Druckbereich zwischen den Punkten A und F verlaufen Adsorption und Desorption reversibel.“<sup>[31]</sup>

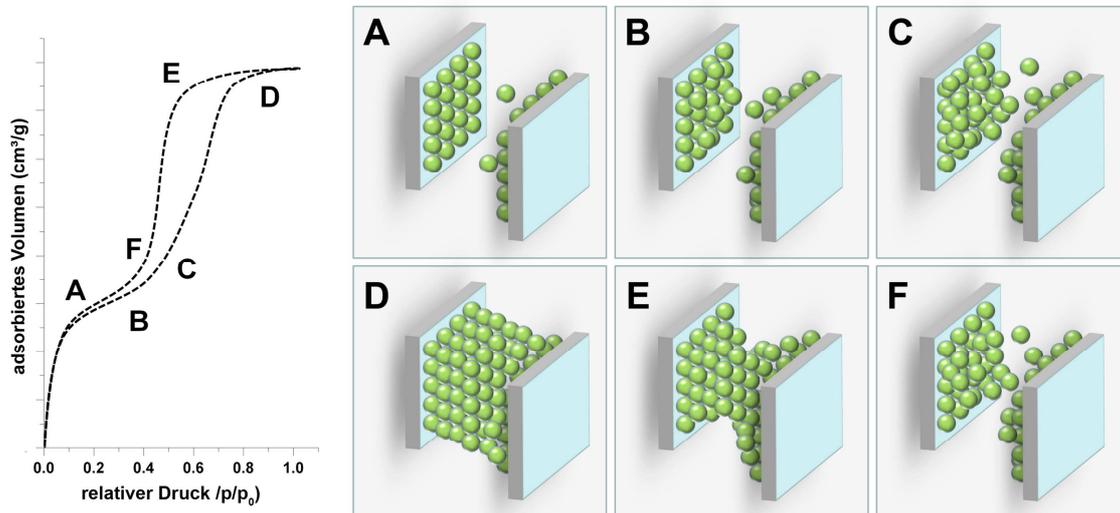


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Adsorptions bzw. Desorptionsvorgänge in einer Mesopore.<sup>[31]</sup> Abgebildet mit freundlicher Genehmigung von Kerstin Zehbe (geb. Thiel).

### 1.5.1.2 Hysterese-Typen

Auch wenn bei dem Verständnis des Zustandekommens der unterschiedlichen Hystereseformen bereits große Fortschritte erzielt wurden, sind dennoch noch nicht alle zugrundeliegenden Mechanismen vollständig aufgeklärt.<sup>[32]</sup> Die gängigste Interpretation der Hysterese H1 (siehe Abbildung 5 A) ist in Abbildung 6 bereits vorgestellt worden. Die H2-Hysterese (Abbildung 5 B) wird als Zeichen für eine quervernetzte Porenstruktur verstanden.<sup>[33]</sup> In solchen Systemen ist die Verteilung der Porengröße und -form nicht klar definiert oder irregulär. In solch einem Fall kann es vorkommen, dass Poren mit großem Volumen über eine kleinere Pore miteinander verbunden sind. Es entsteht sozusagen ein Engpass, in der Literatur oft als „inc-bottle pore“ beschrieben wird.<sup>[34]</sup> Die H3-Hysteresen (Abbildung 5 C) wird häufig bei Materialien mit plättchenförmigen Teilchen oder bei Materialien mit schlitzförmiger Struktur beobachtet, die Hysterese H4 (Abbildung 5 D) in Verbindung mit der Typ I-Isotherme wird als Hinweis auf Mikroporen interpretiert.<sup>[28]</sup> Hysteresen, die sich bis in den niedrigen  $p/p_0$ -Bereich erstrecken, werden als Hinweise für Poren mit eingeschränktem Zugang interpretiert und deuten teilweise auf irreversible chemische Wechselwirkung mit dem Adsorbent hin.<sup>[35,36]</sup>

---

### 1.5.1.3 Berechnung der Gassorptionsselektivitäten

Die Berechnung der Gassorptionsselektivitäten der Gaspaare Kohlendioxid/Methan (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) und Stickstoff/Wasserstoff (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) wurde auf der Basis der Einzelgassorptionen mithilfe des Henry-Gesetzes durchgeführt:

$$q = K * p$$

wobei q die Menge des adsorbierten Gases pro Gramm des Adsorbens (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) ist, p der Gasdruck des Adsorbaten am Equilibrium (torr), und K die Henry-Konstante (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> torr<sup>-1</sup>). Die so berechneten Selektivitäten werden nach der folgenden Formel erhalten:<sup>[37]</sup>

$$S_{ij} = K_{(i)} / K_{(j)}$$

## 1.6 Zielsetzung und Motivation

Inspiziert von dem Potential poröser Materialien und der darin enthaltenen Anwendungsbreite werden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Aspekte beim Design und der Herstellung der Polymernetzwerke betrachtet. Allen hier vorgestellten Polymernetzwerken ist eine sogenannte „intrinsische“ Porosität gemeinsam. Das bedeutet, dass die poröse Struktur „aus sich heraus“, durch die Wahl von geeigneten Monomeren oder Tektonen (strukturbildenden Einheiten) erzeugt wird und auf sonstige Techniken zur Herstellung poröser Strukturen wie z.B. Hardtemplate oder Laserinterferenz-Prozesse verzichtet wird.

In Kapitel 2 liegt der Schwerpunkt auf der Herstellung von mikroporösen Polymernetzwerken unter übergangsmetallfreien Reaktionsbedingungen. Ein Grund dafür ist die potentielle Senkung der Produktionskosten: Wenn keine oder nur preiswerte Katalysatoren eingesetzt werden, wird sich das auf die Produktionskosten auswirken. Außerdem wirkt sich das Fehlen von Übergangsmetallen in den Polymeren positiv auf die Lebensdauer aus, da dadurch keine unerwünschten Depolymerisations- bzw. Abbauschritte katalysiert werden können. Bei der Reaktionsoptimierung wird primär auf die Ausbildung einer möglichst hohen spezifischen BET-Oberfläche geachtet, um das Potential dieser Materialien für die Anwendung in der Gasspeicherung/Gasseparation auszuloten. Außerdem wird die Ausbildung stabiler Monolithen bevorzugt und erste Schritte zur Formgebung unternommen. Dadurch können die Netzwerke direkt als potentielle Elektroden- bzw. als Matrixmaterialien verwendet werden, ohne vorher zusätzliche Additive wie die so genannten „binder“ einzusetzen.

Im folgenden Kapitel wird das Konzept von übergangsmetallfreien Reaktionsbedingungen zur Herstellung von monolithischen Polymernetzwerken weitergeführt. In Abgrenzung zu Kapitel 2 werden hier ausschließlich kommerziell erhältliche Monomere und Katalysatoren

---

eingesetzt. Durch dieses Vorgehen können die Syntheseprotokolle im Labormaßstab schnell auf ein Pilot- oder gar Produktionsmaßstab übertragen werden. Darüber hinaus bietet die Fokussierung auf die Zyklotrimerisierung von Isocyanaten die Möglichkeit eine bis dato wenig beachtete Reaktion für die Ausbildung von mikroporösen monolithischen Polymernetzwerken genauer zu untersuchen.

Bei Kapitel 4 liegt der Fokus auf der Kombination der porösen Struktur der Polymernetzwerke mit optischen Eigenschaften, genauer die aggregationsinduzierte Emission (AIE). Zu diesem Zweck wurde als Leitmotiv die Tetraphenylethylen-Einheit (TPE) ausgewählt, die ausgezeichnete AIE-Eigenschaften aufweist. Zum Aufbau dieser TPE-Untereinheit im Polymernetzwerk sind mehrere Syntheserouten denkbar, angefangen von palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen nach Suzuki oder Stille bis hin zu Aryl-Aryl-Kupplungen nach Yamamoto. Um eine ausreichende Abgrenzung zu den in der Literatur verwendeten Konzepten zu erreichen, wurde eine reduktive Polyolefinierungsreaktion zum Aufbau der TPE-Untereinheit gewählt. In dieser Arbeit werden ausschließlich nasschemische Synthesen vorgestellt. Der Mechanismus einer reduktiver Polyolefinierungs lässt jedoch auch elektrochemische Synthesen zu. Nach einer entsprechenden Methodenentwicklung könnte auch bei diesen Polymernetzwerken auf „Übergangs“-Metalle als Reduktionsmittel verzichtet werden, was dann wiederum im Einklang mit den Synthesekonzepten in den beiden vorhergehenden Kapiteln steht.

Kapitel 4 wird in drei Unterkapitel aufgeteilt. Im Kapitel 4.1 wird der Einfluss der „Distanz“ zwischen den 1,3,5-funktionalisierten aromatischen Knotenpunkten auf die poröse Struktur der resultierenden Netzwerke untersucht. Außerdem werden die Auswirkungen einer Modifikation der elektronischen Struktur der Knoteneinheiten (Austausch Benzol gegen Triazin) auf die optischen Eigenschaften der Netzwerke betrachtet. In Kapitel 4.2 werden tetrafunktionale Tektone statt der zuvor verwendeten trifunktionalen Tektone eingesetzt. Damit wird eine Änderung in der „räumlichen Struktur“ der Netzwerke erzeugt. Zudem werden die Auswirkungen des  $\pi$ -konjugierten Systems auf die resultierenden optischen Eigenschaften betrachtet. In Kapitel 4.3 werden wieder dreifachfunktionalisierte Tektone eingesetzt. Im Gegensatz zu Kapitel 4.1, in dem ausschließlich *meta*-verknüpften Aromaten zum Einsatz kommen, werden im Kapitel 4.3 vollständig  $\pi$ -konjugierte Systeme eingesetzt. Alle Kapitel werden als unabhängige Kapitel mit separatem Experimentellen Teil und einer eigener Sektion für die Referenzen vorgestellt. Anschließend werden eine Zusammenfassung und ein Ausblick für weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben.

---

## 1.7 Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Gering, „*Psychologie*“, 18. Auflage, Kapitel 11, Pearson Studium, München 2010. ISBN: 978-3-8273-7275-8.
- [2] “Kognitive Ansätze der Motivation”, zuletzt besucht am 12.10.2015.  
<https://www.uni-due.de/edit/lp/motivation/kognitiv.html>
- [3] Population Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat, World Population Prospects: The 2015 Revision, zuletzt besucht am 12.10.2015.  
<http://esa.un.org/unpd/wpp/index.htm>
- [4] Stiftung Weltbevölkerung, zuletzt besucht am 12.10.2015.  
<http://www.weltbevoelkerung.de/publikationen-downloads/infografiken/slide/bevoelkerungsprojektionen-bis-2100.html>
- [5] UN-Water Stand Oktober 2014, zuletzt besucht am 29.11.2015.  
<http://www.unwater.org/statistics/statistics-detail/en/c/211801/>
- [6] J. Grossarth, „*Trockene Zukunft?*“ 22.08.2015 FAZ, zuletzt besucht am 29.11.2015.  
<http://www.faz.net/aktuell/wirtschaft/menschen-wirtschaft/das-trinkwasser-wird-knapp-steht-uns-eine-trockene-zukunft-bevor-13762135.html>
- [7] K. W. Böddeker, H. Strathmann, *Chem. unserer Zeit*, 1974, **8**, 104-111.
- [8] T. Melin, R. Rautenbach, „*Membranverfahren*“, Springer Verlag, Berlin 2007. ISBN 3-540-00071-2.
- [9] IUPAC recommendation, *J. Membr. Sci.* 1996, **120**, 149-159.
- [10] J. Biener, M. Stadermann, M. Suss, M. A. Worsley, M. M. Biener, K. A. Rose, T. F. Baumann, *Energy Environ. Sci.* 2011, **4**, 656-667.
- [11] Infodienst der Bundesregierung, zuletzt besucht am 13.10.2015.  
<http://www.bundesregierung.de/Content/DE/Infodienst/2012/06/Energiewende/energiewende.html>
- [12] J. G. C. Storch, *Dissertation* 2009, Technische Universität München.
- [13] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 2001, **39**, 937-950.

- 
- [14] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkampf, *J. Power Sources* 2006, **157**, 11-27.
- [15] J. Biener, M. Stadermann, M. Suss, M. A. Worsley, M. M. Biener, K. A. Rose, T. F. Baumann, *Energy Environ. Sci.* 2011, **4**, 656-667.
- [16] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, „*Makromolekulare Chemie*“, 4. Auflage, Birkhäuser Verlag, Berlin 2010. ISBN: 978-3-7643-8890-4.
- [17] A. Laheäär, A.-L. Peikolainen, M. Koel, A. Jänes, E. Lust, *J. Solid State Electrochem.* 2012, **16**, 2717-2722.
- [18] E. Hering, K. Bressler, J. Gutekunst, „*Elektronik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*“, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin 2005. ISBN: 978-3-540-24309-0.
- [19] H. Schaumburg, D. H. Althen, U. Baumann, G. Erler, „*Sensormanwendungen*“, Teubner Verlag, Stuttgart 1995. ISBN: 978-3-519-06147-2.
- [20] F. Dickert, *Chem. unserer Zeit*, 1992, **3**, 138-143.
- [21] P. Bergveld, B.H. van der Schoot, *Selective Elektrode Rev.* 1988, **10**, 5-31.
- [22] J. P. Desvergne, A. W. Czarnik, „*Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*“, Kluwer Academic Publishers, Boston 1997. ISBN: 978-0-792-34555-8.
- [23] B. Wang, E. V. Anslyn, „*Chemosensors: Principles, Strategie and Applications*“, John Wiley & Sons., New Jersey 2011. ISBN: 978-1-118-01957-3.
- [24] M. E. Germain, M. J. Knapp, *Chem. Soc. Rev.* 2009, **38**, 2543-2555.
- [25] D. Spitzer, T. Cottineau, N. Piazzon, S. Josset, F. Schnell, S. N. Pronkin, E. R. Savinova, V. Keller, *Angew. Chem.* 2012, **124**, 5428-5432.
- [26] J-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 5321-5322.
- [27] J-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 8574-8578.
- [28] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Peirotti, J. Rouquerol, *Pure Appl. Chem.* 1985, **57**, 603-619.

- 
- [29] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mat.* 2009, **120**, 325-330.
- [30] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, „*Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications*”, Academic Press, London 1999. ISBN: 978-1493301850.
- [31] Kerstin Thiel, *Dissertation* 2012, Technische Universität Berlin.
- [32] Sergej Naumov, *Dissertation* 2009, Universität Leipzig.
- [33] G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* 1982, **88**, 36-46.
- [34] J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.* 1935, **57**, 699-700.
- [35] J. Jeromenok, J. Weber, *Langmuir* 2013, **29**, 12982-12989.
- [36] N. Popp, T. Homburg, N. Stock, J. Senker, *J. Mater. Chem.* 2015, **3**, 18492-18504.
- [37] H.-R. Fu, Y. Kang, J. Zhang, *Inorg. Chem.* 2014, **53**, 4209-4214.



## Kapitel 2

### Herstellung monolithischer Netzwerke über eine Selbstkondensation nach Friedel-Craft unter Metallfreien Reaktionsbedingungen

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen wie den verwendeten Katalysator und die Reaktionstemperatur für eine saure Selbstkondensation von 2,7-Bis(*N*-carbazoyl)-9-fluorenon lieferte mikroporöse monolithische Polymernetzwerke mit hoher spezifischer Brunauer-Emmett-Teller- (BET) Oberfläche von bis zu  $2250 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer Wasserstoff-Speicherkapazität von bis zu 1,7 % bei 1 Bar unter Verzicht auf (Übergangs)metallhaltige Reagenzien.

#### 2.1 Einleitung

Mikroporöse Polymernetzwerke (MPNs)<sup>[38-40]</sup> umfassen ein rasant wachsendes Gebiet der Materialwissenschaften, im Speziellen wenn preiswerte, übergangsmetallfreie Reaktionsbedingungen zum Einsatz kommen (siehe auch Ref. <sup>41-49</sup>). Abbildung 7 zeigt eine Auswahl solcher poröser Polymersysteme. S. Wan *et al.* präsentierten eine Selbstkondensation von Pyrendicarbonsäure zu einem hoch geordneten Polymernetzwerk (PPy-COF) mit einer spezifischen BET-Oberfläche von  $930 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>[50]</sup> J. Weber *et al.* untersuchten die Bildung von Poly(benzimidazolen) (PBI) ausgehend von Tricarbonsäureestern und Tetraaminen unter Verwendung einer Hardtemplatetechnik.<sup>[51]</sup>

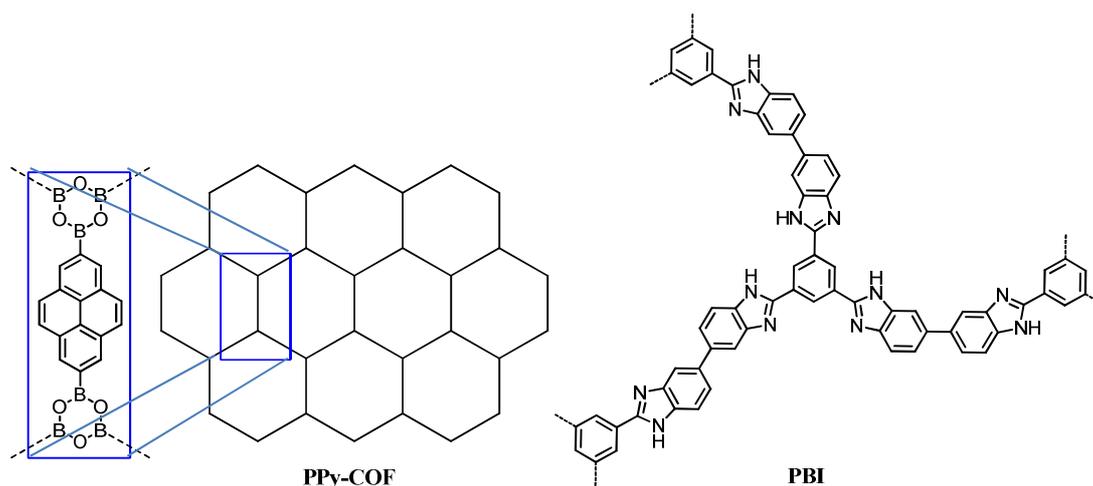


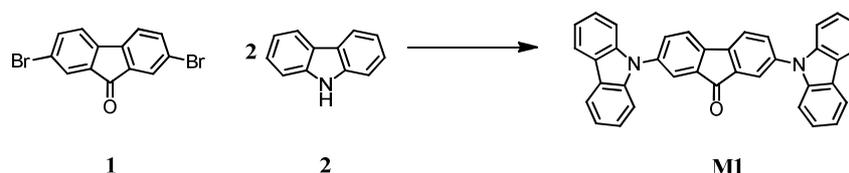
Abbildung 7: Auswahl von Polymernetzwerken hergestellt mittels übergangsmetallfreien Reaktionsbedingungen.<sup>[50,51]</sup>

Die Gruppe um H. M. El-Kaderi setzte die Arbeiten an den Poly(benzimidazolen) fort und konnte hierbei vielversprechende  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Selektivitäten beobachten. Die berichteten

spezifischen BET-Oberflächen liegen im Bereich von 400-860 m<sup>2</sup>/g und die berechneten Selektivitäten für Kohlendioxid über Stickstoff (bei 298 K) erreichen Werte von bis zu 63.<sup>[52]</sup> Solche MPNs weisen ein hohes Potential hinsichtlich zukünftiger Massenanwendungen in der Katalyse, im Bereich der Gasspeicherung/Separation oder als poröse Materialien für die Anwendung in organischer Elektronik auf.<sup>[53-55]</sup> In der Arbeitsgruppe um U. Scherf wurden bereits verschiedene übergangsmetallfreie Syntheseprotokolle für MPNs entwickelt. Ein Syntheseprotokoll basiert auf mikroporösen aromatischen Leiter-Polymer-Netzwerken, die durch Selbstkondensation von Bisindanon-Aren-Vorstufen hergestellt wurden.<sup>[56]</sup> Triarylaminbasierte MPNs können nach einem zweiten Syntheseprotokoll durch Selbstkondensation von 2,7-Bis(diarylamin)-substituierten Fluorenon unter supersauren Bedingungen erhalten werden.<sup>[57]</sup> Beide Ansätze erzielten mikroporöse Materialien mit hohen spezifischen BET-Oberflächen von bis zu 1800 m<sup>2</sup>/g und Wasserstoffspeicherkapazitäten von bis zu 1,5 %.

## 2.2 Ergebnisse und Diskussion

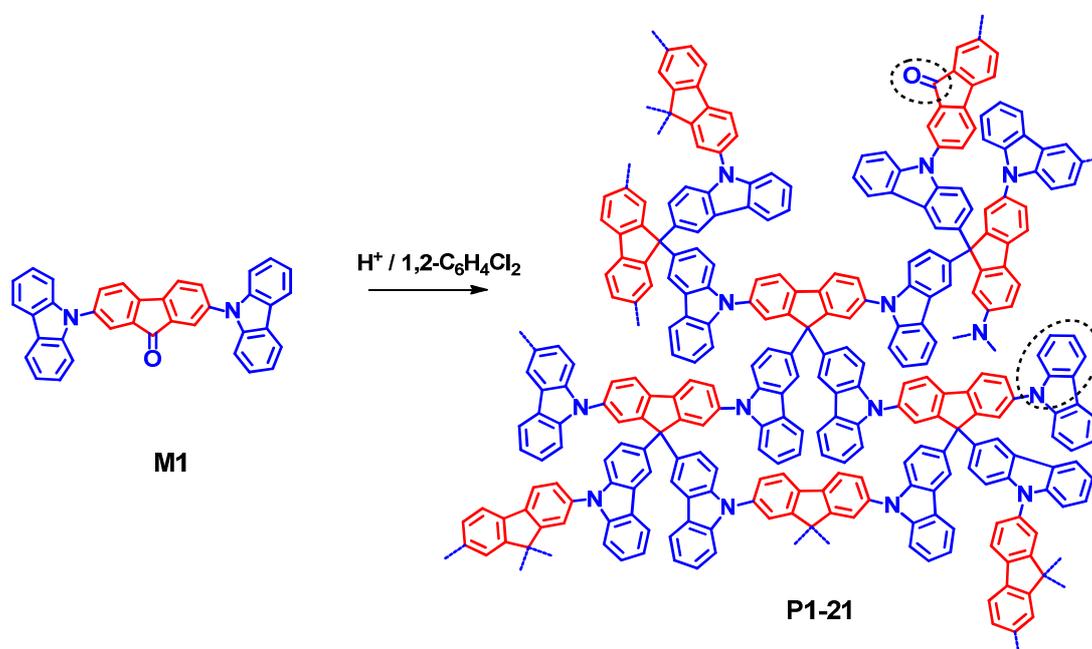
Zur Herstellung von MPNs unter metallfreien Reaktionsbedingungen via Selbstkondensation von triarylaminbasierten Vorstufen wird in dieser Arbeit der zuletzt genannte Ansatz aufgegriffen und die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf das resultierende Netzwerk untersucht. Dabei werden vor allem die eingesetzten (super)sauren Reagenzien und die Temperatur variiert. Teile dieser Arbeit wurden bereits in ACS Macro Letters veröffentlicht.<sup>[58]</sup> Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde 2,7-Di(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-on (**M1**) als Monomer eingesetzt. Dieses Monomer wurde nach dem Syntheseprotokoll von Liu *et al.*<sup>[59]</sup> ausgehend von 2,7-Dibrom-9H-fluoren-9-on (**1**) und Carbazol (**2**) in einer Ullman-Reaktion synthetisiert (Schema 2). Die idealisierte dreidimensionale (3D) Struktur des zu erwartenden Netzwerks besteht aus tetraedrisch arrangierten Kohlenstoffen in 9-Position der 9,9-Diarylfluoren-Bausteine, die mittels *N*-Arylcarbazol-Brücken miteinander verbunden sind (siehe Schema 3).



Schema 2: Reaktionsschema für die Bildung von 2,7-Di(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-on (**M1**).

In den Selbstkondensationsexperimenten mit Monomer **M1** wurden vier verschiedene (super)saurer Reagenzien in *o*-Dichlorbenzol bei höheren Temperaturen bzw. Dichlormethan bei 20°C als Lösungsmittel eingesetzt: Methansulfonsäure (MSA),<sup>[57]</sup> Methansulfonsäure/

Phosphorpentoxid (MSA/P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>),<sup>[60]</sup> Trifluormethansulfonsäure (TFMSA)<sup>[61]</sup> und *para*-Toluolsulfonsäure (TSA). Um den Einfluss der Temperatur auf die resultierende Netzwerke zu untersuchen, wurden diese Reaktionen bei sechs verschiedene Temperaturen durchgeführt: 20°C, 50°C, 80°C, 110°C, 140°C und 160°C.



**Schema 3: Idealierte Struktur des MPNs, erhalten aus der Säurekatalysierten Selbstkondensation von Monomer M1.**

Basierend auf dieser 6\*4 Matrix (6 Temperaturen \* 4 Katalysatoren) wurden 21 MPNs hergestellt. Nach standardisierter Aufarbeitung (inklusive waschen mit superkritischem CO<sub>2</sub>) wurden die Netzwerke mittels Gassorption, thermogravimetrischer Analyse (TGA) und für die Strukturaufklärung mittels Festkörper Kernresonanzspektroskopie (<sup>13</sup>C-CPMAS-NMR, <sup>13</sup>C-crosspolarisation magic angle spinning) charakterisiert.

Die Matrix der durchgeführten Experimente ist in den Tabellen 1 und 2 abgebildet. Tabelle 2 fasst dabei die charakteristischen Daten der erhaltenen Polymernetzwerke (Ausbeuten, spezifische BET-Oberflächen, totale Porenvolumen) zusammen. Da die Versuchsserien mit MSA und TSA bei 50°C bereits lösliche Produkte lieferten, wurden keine weiteren Versuche mit niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Auch der Ansatz mit MSA bei 160°C wurde ausgelassen, da die thermische Zersetzung von MSA zwischen 140-150°C beginnt.<sup>[60]</sup>

**Tabelle 1: Matrix der synthetisierten Polymernetzwerke.**

	20°C (RT) <sup>b</sup>	50°C	80°C	110°C	140°C	160°C
MSA	--	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>11</b>	<b>15</b>	--
MSA/P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>12</b>	<b>16</b>	<b>19</b>
TFMSA	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>13</b>	<b>17</b>	<b>20</b>
TSA	--	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>14</b>	<b>18</b>	<b>21</b>

**Tabelle 2: Charakteristische Daten der MPNs P1 bis P21 (spezifische BET-Oberfläche, totales Porenvolumen, Ausbeute<sup>a</sup>).**

	20°C (RT) <sup>b</sup>	50°C	80°C	110°C	140°C	160°C
MSA	--	löslich 34 m <sup>2</sup> /g 0,17 cm <sup>3</sup> /g (73%)	970 m <sup>2</sup> /g 1,15 cm <sup>3</sup> /g (83%)	1300 m <sup>2</sup> /g 1,48 cm <sup>3</sup> /g (90%)	1200 m <sup>2</sup> /g 1,29 cm <sup>3</sup> /g (91%)	--
MSA/P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	löslich 273 m <sup>2</sup> /g 0,28 cm <sup>3</sup> /g (85%)	787 m <sup>2</sup> /g 1,00 cm <sup>3</sup> /g (53%)	1488 m <sup>2</sup> /g 1,39 cm <sup>3</sup> /g (57%)	1467 m <sup>2</sup> /g 1,46 cm <sup>3</sup> /g (85%)	2195 m <sup>2</sup> /g 2,23 cm <sup>3</sup> /g (quant.)	1430 m <sup>2</sup> /g 1,23 cm <sup>3</sup> /g (quant.)
TFMSA	809 m <sup>2</sup> /g 0,78 cm <sup>3</sup> /g (90%)	910 m <sup>2</sup> /g 0,65 cm <sup>3</sup> /g (quant.)	820 m <sup>2</sup> /g 0,71 cm <sup>3</sup> /g (98%)	1700 m <sup>2</sup> /g 1,70 cm <sup>3</sup> /g (95%)	2250 m <sup>2</sup> /g 2,16 cm <sup>3</sup> /g (95%)	1500 m <sup>2</sup> /g 1,64 cm <sup>3</sup> /g (quant.)
TSA	--	löslich 10 m <sup>2</sup> /g 0,02 cm <sup>3</sup> /g (51%)	247 m <sup>2</sup> /g 0,30 cm <sup>3</sup> /g (31%)	245 m <sup>2</sup> /g 0,31 cm <sup>3</sup> /g (50%)	953 m <sup>2</sup> /g 1,10 cm <sup>3</sup> /g (quant.)	370 m <sup>2</sup> /g 1,87 cm <sup>3</sup> /g (quant.)

<sup>a</sup> Thermische Zersetzung von MSA beginnt bei 140-150°C;<sup>[60]</sup> thermische Zersetzung von TSA beginnt bei ca. 170°C;<sup>[62]</sup> Siedepunkt von TFMSA: 162 °C bei 1013 mBar.<sup>[64]</sup> <sup>b</sup> Dichlormethan als Lösungsmittel.

Als Beispiel für die Strukturaufklärung mittels Festkörper-<sup>13</sup>C-CPMAS-NMR wurde **P17** (Reaktionsbedingungen und Eigenschaften siehe Tabellen 1 und 2) mit dem Festkörper-NMR-spektrum von Monomer **M1** überlagert (siehe Abbildung 8). Das Polymerspektrum weist fünf aromatische Kohlenstoff-Signale im Bereich zwischen 100 und 160 ppm (108, 118, 123, 138, 149) sowie ein weiteres Signal im aliphatischen Bereich bei ca. 53 ppm auf, das dem neu gebildeten tetragonal funktionalisiertem Kohlenstoffatom in der 9-Position der Fluoren-Einheit zugeordnet werden kann. Das Signal bei 192 ppm, das auf nicht abreagierte Ketofunktionen hinweisen würde, wurde im resultierenden MPN nicht mehr beobachtet.

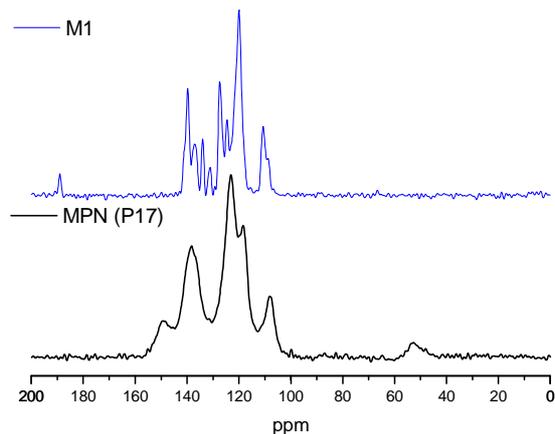


Abbildung 8:  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektrum von Monomer M1 und des MPNs P17.

Bezogen auf die Stickstoff-Gassorptionseigenschaften kann ein Trend bei den untersuchten MPNs beobachtet werden. Für hohe spezifische BET-Oberflächen zeigen alle verwendeten sauren Reagenzien eine optimale Reaktionstemperatur zwischen 110 und 140°C, dabei sind TFMSA und MSA/P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> in *o*-Dichlorbenzol die bevorzugten Kondensationsreagenzien. Im Fall der hochreaktiven Trifluormethansulfonsäure (TFMSA) können hohe spezifische BET-Oberflächen selbst bei Raumtemperatur erzielt werden (siehe **P2**, Tabelle 2). Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die Zolotukhin *et al.*<sup>[61]</sup> 2009 veröffentlicht haben. Sie verwendeten Trifluormethansulfonsäure (in Dichlormethan) für eine Polyhydroxyalkylierung von bifunktionalisierten aromatischen Monomeren mit *N*-Methylisathin bei Raumtemperatur und erzielte dabei hohe Molekulargewichte der entstehenden linearen Polymere. Oberhalb von 100°C zeigen die Polymernetzwerke, die mit TFMSA hergestellt wurden, einen weiteren Anstieg der spezifischer BET-Oberfläche bis zu 2200 m<sup>2</sup>/g (siehe dazu **P13** und **P17** in Tabelle 2). Für MSA als Kondensierungsreagenz konnten bei 80°C moderate spezifische BET-Oberflächen beobachtet werden, während die höchsten spezifischen BET-Oberflächen von bis zu 1300 m<sup>2</sup>/g zwischen 110 und 140°C beobachtet wurden (siehe **P13** und **P15**). Für das binäre Gemisch (MSA/P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) steigt die spezifische BET-Oberfläche mit steigender Temperatur und erreicht ein Limit von ca. 2200 m<sup>2</sup>/g bei 140°C (**P16**). Bei der Verwendung von Toluolsulfonsäure (TSA) sind Temperaturen von 140°C notwendig um BET-Oberflächen von bis zu 1000 m<sup>2</sup>/g zu erhalten (**P16**). Für alle Kondensierungsreagenzien gilt, dass die spezifische BET-Oberfläche bei einer Reaktionstemperatur von 160°C wieder abnimmt.

Die berechneten totalen Porenvolumina korrelieren mit den erhaltenen S<sub>BET</sub>-Werten und erreichen ein Maximum von 2,23 cm<sup>3</sup>/g und 2,16 cm<sup>3</sup>/g (Reaktionen bei 140°C mit

MSA/P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> **P16** und TFMSA **P17**. Die Proben mit den höchsten berechneten spezifischen BET-Oberflächen, wurden zusätzlich auf ihre Eignung zur Speicherung von Wasserstoff untersucht. Für **P16** und **P17** wurden eine Wasserstoffspeicherkapazität von 1,37 bzw. 1,68 % bei 77 K und 1 Bar erhalten. Diese Ergebnisse befinden sich in der Größenordnung der höchsten Werte, die bis jetzt für mikroporöse Polymernetzwerke berichtet wurden.<sup>[40,63]</sup> Tabelle 3 fasst nochmals die Einzelgassorptionskapazitäten für das Polymernetzwerk **P17** und die daraus berechneten Selektivitäten für die Gaspaare Kohlendioxid/Methan und Stickstoff/Wasserstoff aus den Einzelgassorptionen zusammen.

**Tabelle 3: Gassorptionseigenschaften für das Polymernetzwerk P17 und die daraus berechneten Selektivitäten.**

	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	Poren- volumen [cm <sup>3</sup> /g]	H <sub>2</sub> - Kapazität [Gew%]	CO <sub>2</sub> - Kapazität [Gew%]	CH <sub>4</sub> - Kapazität [Gew%]	Selektivität (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) (298 K)	Selektivität (N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> ) (77 K)
<b>P17</b>	2250	2,16	1,68	4,24	1,19	1,3	8,0

Abbildung 9 zeigt die Gassorptionsisothermen des Polymernetzwerkes **P17** für die Gase Wasserstoff (bei 77 K), Methan und Kohlendioxid (bei 298 K), sowie die Stickstoffsorptionsisotherme (bei 77 K). Der starke Anstieg der hier beobachteten Sorptionsisotherme bei niedrigen ( $p/p_0 < 0,05$ ) Relativdrücken entspricht eher Typ I-Isothermen, wie dies bei mikroporösen Materialien häufig zu beobachten ist. Allerdings fehlt der schnelle Übergang in ein horizontales Plateau bei höheren Relativdrücken. Ab einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0,1$  entspricht der Verlauf der Isotherme am ehesten einer Typ II-Isotherme. Dieser Anstieg weist auf die Ausbildung einer Adsorptionsschicht hin, die mit steigenden Relativdrücken  $p/p_0$  immer weiter wächst, wie dies oft bei makroporösen Materialien zu erkennen ist. Der Desorptionsstrang liegt oberhalb des Adsorptionsstrangs und zeigt eine ausgeprägte Hysterese von Typ H4, wie dies oft bei mikroporösen Materialien beobachtet wird.

Basierend auf den Ergebnissen der ersten Serie, deren Eigenschaften in Tabelle 2 zusammengefasst wurden und mit **P17** die höchste spezifische BET-Oberfläche aufweist, wurden weitere Reaktionen mit den gleichen Reaktionsbedingungen mit Nitrobenzol als Lösungsmittel durchgeführt. Durch die Verwendung von Nitrobenzol konnten erfolgreich monolithische Netzwerke hergestellt werden. Um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Eigenschaften der resultierenden Monolithen zu untersuchen, wurden die Parameter Temperatur (140°C), Katalysator (TFMSA) und Lösungsmittel (Nitrobenzol) beibehalten und lediglich die Monomer/Lösungsmittel Verhältnisse variiert (siehe Tabelle 4).

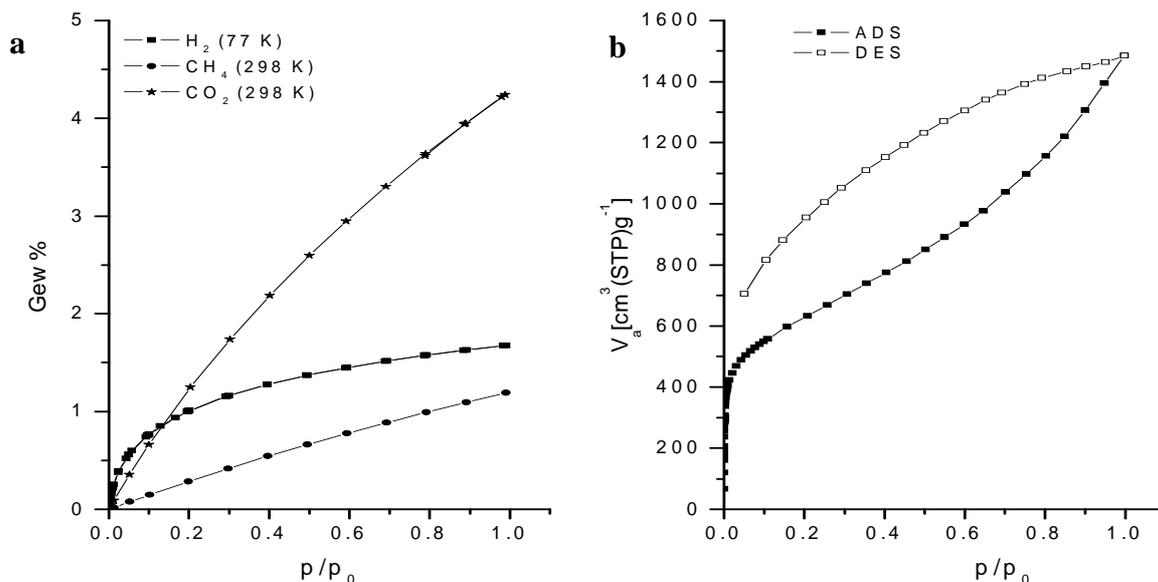


Abbildung 9: Wasserstoff-, Methan- und Kohlendioxid- (a) sowie Stickstoff-Sorptionsisothermen (b) für P17. (ADS = Adsorptionsisotherme, DES = Desorptionsisotherme).

Bei dem Vergleich der erhaltenen spezifischen BET-Oberflächen fällt auf, dass die Veränderung der Monomerkonzentration keine signifikanten Auswirkungen hat. Die Konzentration des Monomers hat aber einen starken Einfluss auf die Dichte der erhaltenen Monolithen, denn das Volumen des LM/Monomer-Gemisches bestimmt maßgeblich das Volumen des erhaltenen Monolithen (siehe dazu Abbildung 10), das heißt das entstehende Netzwerk breitet sich vollständig in dem zur Verfügung stehenden Flüssigkeitsvolumen aus.

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen zur Synthese der monolithischen P22 mit variierenden LM/Monomer-Verhältnissen und Charakterisierung mittels Gassorption.

	Molarität [mol/L]	Monomer [g]	TFMSA [mL]	Nitrobenzol [mL]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Poren Volumen [cm <sup>3</sup> /g]	Beobachtung
<b>P22-0,2</b>	0,2	0,4	0,75	3,92	1100	1,34	monolith
<b>P22-0,1</b>	0,1	0,2	0,35	3,92	1150	1,93	monolith
<b>P22-0,05</b>	0,05	0,2	0,35	7,83	1050	1,02	monolith
<b>P22-0,025</b>	0,025	0,2	0,35	15,66	1050	3,04	monolith
<b>P22-0,01</b>	0,01	0,1	0,35	19,6	1050	2,96	monolith /zerfällt

Die Verringerung der Dichte und damit der Stabilität dieser Monolithen unterliegt allerdings gewissen Grenzen. Wird eine Monomerkonzentration von 0,01 mol/L erreicht, geliert das Reaktionsgemisch zunächst wie bei den anderen Ansätzen, im Rahmen der Aufarbeitung zerfällt es jedoch sofort in kleinere Fragmente.

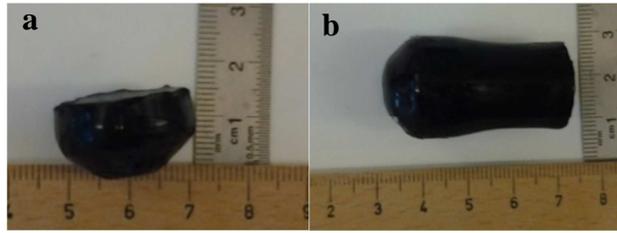


Abbildung 10: Photographie der erhaltenen Netzwerke P22 mit der Molarität 0,1 (a) und 0,025 (b).

Abbildung 11 zeigt die Stickstoffsorptions-Isothermen der verschiedenen monolithischen Polymernetzwerke, die durch Variation des Monomer/Lösungsmittel-Verhältnisses erzeugt wurden. Aus der Überlagerung der Isothermen geht hervor, dass alle Proben im niedrigen relativen Druckbereich  $p/p_0$  sehr ähnliche Isothermen zeigen. Der starke Anstieg der Adsorptionsisotherme zusammen mit den annähernd gleichen berechneten spezifischen Oberflächen von ca.  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die spezifische BET-Oberfläche in diesen Materialien hauptsächlich durch die mikroporöse Struktur bestimmt wird. Abbildung 11 zeigt die einzelnen Stickstoffsorptionsisothermen. Während bei **P22-0,2** eine Typ I-Isotherme mit einer H4-Hysterese bei höheren relativen Drücken beobachtet wird, ein deutlicher Hinweis für eine mikroporöse Struktur mit einer oft schlitzartigen Porenverteilung, wird bei weiterer Verkleinerung der Vernetzungsdichte zunächst ein ähnlicher Verlauf der Isotherme beobachtet. Lediglich das insgesamt adsorbierte Stickstoffvolumen nimmt zu. Dies steht im Einklang mit der optischen Beobachtung, dass eine Vergrößerung des Gesamtvolumens des Monolithen mit einer Verkleinerung der Dichte einhergeht. Bei der Probe **P22-0,05** ist eine deutliche Veränderung der Isotherme zu beobachten. Hier handelt es sich um eine Typ IV-Isotherme mit einer H2-Hysterese, die sich bei einem Relativdruck  $p/p_0$  von ca. 0,4 schließt. Dies ist ein klarer Hinweis für die Existenz von Mesoporen. Die Form der Hysterese deutet auf das Auftreten einer so genannten „ink-bottle“-Porenstruktur hin. Eine weitere Verringerung der Vernetzungsdichte resultiert in einem Kollabieren des Monolithen zu feinem Pulver. Die Form der gemessenen Isotherme entspricht wieder einer Typ I-Isotherme mit einer H4-Hysterese, wie es für mikroporöse Substanzen oft beobachtet wird. Eine weitere Verringerung der Vernetzungsdichte hat keinen weiteren Einfluss auf die erhaltenen Polymernetzwerke.

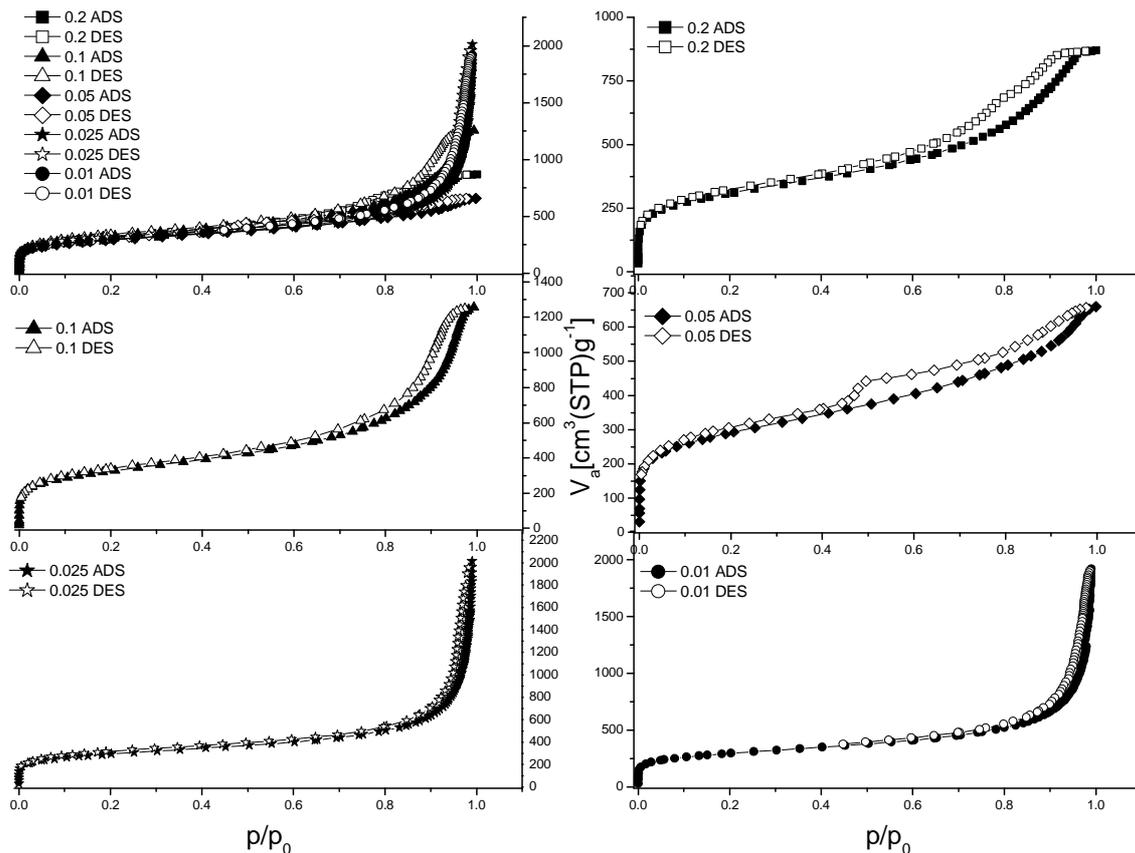


Abbildung 11: Stickstoffsorptionsisothermen der P22-Monolithen erhalten mit unterschiedlichen Monomer/Lösungsmittel-Verhältnissen.

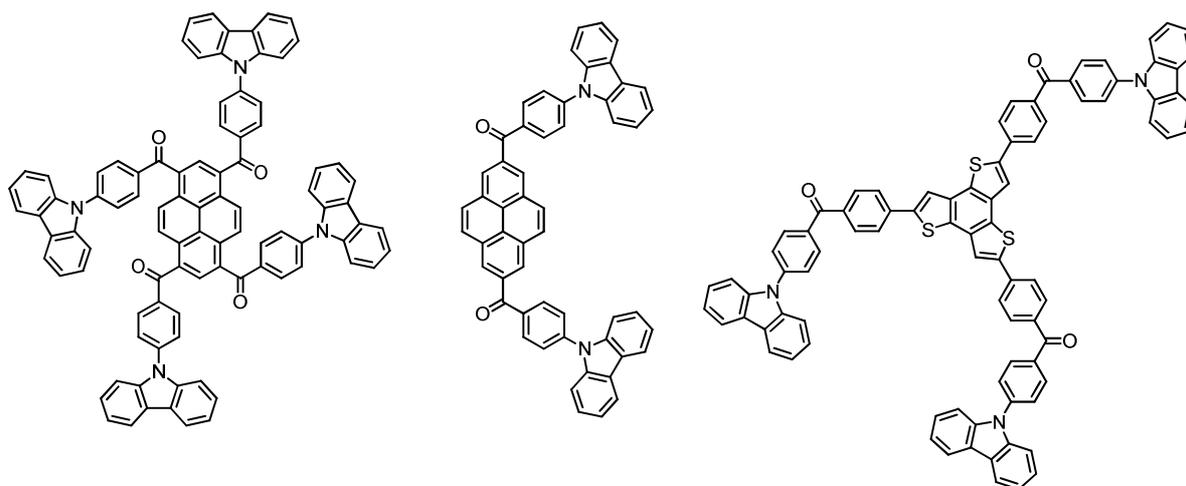
### 2.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Selbstkondensation von 2,7-Bis(*N*-carbazoyl)-fluorenon unter sauren Reaktionsbedingungen in der Ausbildung von mikroporösen Polymernetzwerken resultiert. Durch sorgfältige Optimierung der Reaktionsbedingungen (MSA, TFMSA oder MSA/P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> bei 140°C) wurden mikroporöse Polymernetzwerke mit einer spezifischen BET-Oberfläche von bis zu 2200 m<sup>2</sup>/g und Wasserstoffspeicherkapazitäten von bis zu 1,7 % bei 77 K und 1 Bar erhalten. Die Verwendung von *o*-Nitrobenzol als Lösungsmittel führte zu monolithischen Polymernetzwerken mit einer spezifischen BET-Oberfläche von bis zu 1000 m<sup>2</sup>/g. Es konnte gezeigt werden, dass die Variation der Monomer/Lösungsmittel-Zusammensetzung einen direkten Einfluss auf die Dichte und der resultierenden Materialien unter Beibehaltung der mikroporösen Struktur hat. Bei einem Lösungsmittel/Monomer-Verhältnis von (zwei Gew%), konnte die Ausbildung von Mesoporen beobachtet werden. Durch Veränderung der Verhältnisse bis zu (ein Gew%) wird

---

eine Vergrößerung der Poren bis hin zu Makroporen beobachtet, ohne dass die spezifische BET-Oberfläche davon beeinflusst wird.

In weiterführenden Arbeiten kann diese Synthesestrategie mit carbazolbasierten Monomeren auf Bausteine mit interessanten optischen Eigenschaften, wie z.B. Pyrenen, angewendet werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, die bereits etablierten Syntheseprotokolle zur Ausbildung von mikroporösen, monolithischen Netzwerken mit hoher spezifischen BET-Oberfläche mit zusätzlichen optischen bzw. optoelektronischen Eigenschaften zu verbinden.



**Abbildung 12: Beispiel für Monomer-Bausteine basierende auf einer Kombination von Pyren- und Carbazol-Einheiten mit dem Potential für eine Selbstkondensation unter sauren Reaktionsbedingungen.**

---

## 2.4 Experimenteller Teil

### 2.4.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei Sigma-Aldrich Chemie GmbH, ABCR GmbH & Co. KG oder Fisher Scientific GmbH erworben. Sofern eine zusätzliche Reinigung notwendig war, wurde es bei der jeweiligen Synthesevorschrift vermerkt. Für die Reaktionen unter inerten Bedingungen wurde Argon als Schutzgas verwendet.

### 2.4.2 Geräte und Parameter

#### **Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)**

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 400 bzw. einen Bruker Avance III 600 NMR-Spektrometer bei 293 K aufgenommen. Die jeweiligen Parameter wie Messfrequenz und Lösungsmittel werden bei den Messwerten aufgelistet.

#### **<sup>13</sup>C-Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie (CPMAS-NMR)**

Die Festkörper <sup>13</sup>C-CPMAS-NMR-Spektren wurden mit 75,48 MHz an einem Bruker Avance III 300 NMR-Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Die Einstrahldauer für den Kreuzpolarisationsprozess betrug 2,5 ms bei 4096 bis zu 16392 Scans, abhängig von der benötigten Relaxationsverzögerung von 2 bis zu 60 s. Alle Experimente wurden mit einem Bruker 4 mm-Doppelresonanz-MAS-Messkopf bei 12 kHz, mit der typischen  $\pi/2$ -Pulslänge von 4  $\mu$ s und SPINAL64 Protonen-Entkopplung durchgeführt. Die Referenzierung der Spektren erfolgte gegen Tetramethylsilan (TMS) mit Adamantan als sekundärem Standard (29,46 ppm für <sup>13</sup>C).

#### **Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)**

Die IR-Spektren wurden an einem FT/IR-4200 von JASCO mit dem „Golden Gate“ Single Reflection ATR System von Specac gemessen.

#### **Elementaranalyse (EA)**

Elementaranalysen wurden mit einem Perkin Elmer 240 B Elementaranalysegerät durchgeführt.

#### **Massenspektrometrie**

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen wurde vor allem die „Atmospheric Pressure Laser Ionisation-Methode (APLI) verwendet. Die APLI-Messungen wurden mit einem micrOTOF (KrF\*-Laser ATLEX-SI ATL, ATL Wermelskirchen) der Firma BRUKER

---

DALTRONIK gemessen. Wenn eine abweichende Ionisationstechnik (ESI oder EI) oder die „Atmospheric Pressure Chemical Ionisation“ (APCI) angewendet wurde, wird es im Text vermerkt.

### **Thermogravimetrie (TGA)**

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem TGA Star System der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich 35 bis 900°C mit einer Heizrate von 10 K/Minute unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Für die Rückstandsanalysen wurden die Messungen unter Luft-Atmosphäre wiederholt.

### **Stickstoffsorption-Messungen**

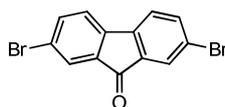
Die Stickstoffsorption-Messungen wurden an einem BelsorpMax von Belsorp durchgeführt. Die spezifische Oberfläche wurde durch Stickstoffsorption bei 77 K bestimmt. Die  $S_{\text{BET}}$ -Berechnung erfolgte nach dem Brunauer-Emmett-Teller- (BET) Modell im Relativdruckbereich  $p/p_0$  von 0,05-0,25. Das totale Porenvolumen wurde bei einem relativen Druck von 0,95 Bar bestimmt. Die Wasserstoffsorption wurde bei 77 K und die Methan- und Kohlendioxidsorption bei 298 K durchgeführt. Die Gasspeicherkapazitäten wurden für den Druck von 1 Bar bestimmt. Unabhängig von der vorherigen Behandlung wurden alle Proben vor der Messung nochmal für 24 h bei 140°C entgast.

### **Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung**

Die Trocknung der ethanolfuchten Polymere erfolgte mittels überkritischen Kohlenstoffdioxid am TousimisTM (Samdri – 795) Trockner in vier Zyklen. Die Zeit im überkritischen Zustand wurde mit jedem Zyklus verlängert, angefangen von 0,5 h im ersten Zyklus, nach 1 h im zweiten Zyklus, zu 2,5 h im dritten Zyklus bis über Nacht im letzten Zyklus.

## **2.5 Synthesevorschriften**

### **2.5.1 2,7-Dibrom-9H-fluoren (1)**



2,7-Dibromfluoren (50,0 g, 154 mmol) wurde in Dimethylsulfoxid (700 mL) vorgelegt, Kaliumcarbonat (64,0 g, 463,0 mmol) zugegeben und anschließend Sauerstoff durch die Reaktionslösung geleitet (RT, O<sub>2</sub>-Fluss ~ 1 mL/min). Nach vollständiger Umsetzung des Edukts (DC-Kontrolle: Kieselgel, Hexan) wurde das Reaktionsgemisch auf 4 L Wasser

---

gegeben und der entstandene Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert (45,0 g, 85 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm] = 7,66 (d,  $J = 1,8$  Hz, 2H), 7,52 (dd,  $J = 7,9$  Hz,  $J = 1,8$  Hz, 2H), 7,28 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm] = 191,1, 142,4, 137,7, 135,4, 128,0, 123,5, 122,0.

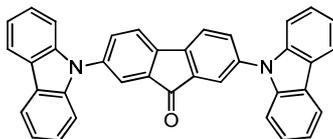
**Massenspektrometrie (APLI):**  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$

Gefunden:  $m/z = 337,8803$  (berechnet:  $m/z = 337,6211$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$

Gefunden: C: 46,44 %; H: 1,81 %; berechnet: C: 46,20 %; H: 1,79 %; O: 4,73 %; Br: 47,28 %.

#### 2.5.2 2,7-Di(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-on (M1)



2,7-Dibrom-9H-fluoren-9-on (**1**, 6,7 g, 19,9 mmol), 9H-Carbazol (8,0 g, 47,8 mmol), Kupfer(Iodid) (9,1 g, 47,9 mmol), Kaliumcarbonat (16,6 g, 120 mmol) und 2,2'-Bipyridyl (750 mg, 4,8 mmol) wurden unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss in 50 mL *o*-Dichlorbenzol vorgelegt und über Nacht bei 180°C gerührt. Das heiße Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und mit viel heißem Ethylacetat gewaschen. Die Reinigung erfolgte durch zwei aufeinanderfolgende säulenchromatographische Reinigungen (1: Kieselgel, Hexan/Dichlormethan 6/1, 2: Kieselgel, Hexan/Tetrahydrofuran/Chloroform 9/0,5/0,5, v/v/v). Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff isoliert (4,9 g, 48 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,16 (d,  $J = 7,8$  Hz, 4H), 7,92 (d,  $J = 1,9$  Hz, 2H), 7,83 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H), 7,76 (dd,  $J = 7,8$  Hz,  $J = 1,9$  Hz, 2 H) 7,46 (d,  $J = 10,7$  Hz, 8H), 7,39-7,28 (m, 4H).

---

$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 192,2, 142,7, 140,6, 139,0, 136,5, 133,3, 126,7, 123,8, 123,2, 122,4, 120,9, 120,8, 110,1.

$^{13}\text{C}$ -{H}-CPMAS-NMR (100 MHz, 293K):  $\delta$  [ppm] = 189, 140, 137, 134, 131, 127, 125, 120, 110.

**Massenspektrometrie (APLI):**  $\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$

Gefunden:  $m/z = 510,1803$  (berechnet:  $m/z = 510,1722$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$

Gefunden: C: 86,94 %; H: 4,44 %; N: 5,41 %; berechnet: C: 87,04 %; H: 4,34 %; O: 3,13 %.

**IR-Spektroskopie:**

$\lambda$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3052, 3015, 2359, 1892, 1713, 1598, 1491, 1470, 1452, 1443, 1353, 1332, 1309, 1221, 1191, 1145, 1120, 1075, 1018, 988, 922, 902, 828, 786, 771, 744, 719.

### 2.5.3 Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Polymernetzwerke P1-P21

Die Vorschriften für die Polymernetzwerke **P1-P21** orientieren sich an der Synthesevorschrift für das MPN **P17**. Variiert wurden gemäß der Tabelle 5 bzw. 6 nur der verwendete Katalysator (MSA, MSA/ $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , TFMSA und TSA) und die Reaktionstemperatur. MSA/ $\text{P}_4\text{O}_{10}$  wurde gemäß den Angaben in Literatur frisch zubereitet.<sup>[60]</sup> Im Falle der Reaktionsführung bei RT wurde DCM als Lösungsmittel eingesetzt.

**Tabelle 5: Matrix der synthetisierten Polymernetzwerke.**

	20°C (RT) <sup>b</sup>	50°C	80°C	110°C	140°C	160°C
MSA	--	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>11</b>	<b>15</b>	--
MSA/ $\text{P}_4\text{O}_{10}$	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>12</b>	<b>16</b>	<b>19</b>
TFMSA	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>13</b>	<b>17</b>	<b>20</b>
TSA	--	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>14</b>	<b>18</b>	<b>21</b>

**Tabelle 6: Charakteristische Daten der MPNs P1 bis P21 (spezifische BET-Oberfläche, totales Porenvolumen, Ausbeute<sup>a</sup>).**

	20°C (RT) <sup>b</sup>	50°C	80°C	110°C	140°C	160°C
MSA	--	löslich 34 m <sup>2</sup> /g 0,17 cm <sup>3</sup> /g (73%)	970 m <sup>2</sup> /g 1,15 cm <sup>3</sup> /g (83%)	1300 m <sup>2</sup> /g 1,48 cm <sup>3</sup> /g (90%)	1200 m <sup>2</sup> /g 1,29 cm <sup>3</sup> /g (91%)	--
MSA/P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	löslich 273 m <sup>2</sup> /g 0,28 cm <sup>3</sup> /g (85%)	787 m <sup>2</sup> /g 1,00 cm <sup>3</sup> /g (53%)	1488 m <sup>2</sup> /g 1,39 cm <sup>3</sup> /g (57%)	1467 m <sup>2</sup> /g 1,46 cm <sup>3</sup> /g (85%)	2195 m <sup>2</sup> /g 2,23 cm <sup>3</sup> /g (quant.)	1430 m <sup>2</sup> /g 1,23 cm <sup>3</sup> /g (quant.)
TFMSA	809 m <sup>2</sup> /g 0,78 cm <sup>3</sup> /g (90%)	910 m <sup>2</sup> /g 0,65 cm <sup>3</sup> /g (quant.)	820 m <sup>2</sup> /g 0,71 cm <sup>3</sup> /g (98%)	1700 m <sup>2</sup> /g 1,70 cm <sup>3</sup> /g (95%)	2250 m <sup>2</sup> /g 2,16 cm <sup>3</sup> /g (95%)	1500 m <sup>2</sup> /g 1,64 cm <sup>3</sup> /g (quant.)
TSA	--	löslich 10 m <sup>2</sup> /g 0,02 cm <sup>3</sup> /g (51%)	247 m <sup>2</sup> /g 0,30 cm <sup>3</sup> /g (31%)	245 m <sup>2</sup> /g 0,31 cm <sup>3</sup> /g (50%)	953 m <sup>2</sup> /g 1,10 cm <sup>3</sup> /g (quant.)	370 m <sup>2</sup> /g 1,87 cm <sup>3</sup> /g (quant.)

<sup>a</sup> Thermische Zersetzung von MSA beginnt bei 140-150°C;<sup>[60]</sup> thermische Zersetzung von TSA beginnt bei ca. 170°C;<sup>[62]</sup> Siedepunkt von TFMSA: 162 °C bei 1013 mBar.<sup>[64]</sup> <sup>b</sup> Dichlormethan als Lösungsmittel.

#### 2.5.4 Poly[2,7-di(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-on] (P17)

2,7-Di(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-on (300 mg, 0,59 mmol) und Trifluormethansulfonsäure (2,6 mL, 29,4 mmol) wurden in 20 mL *o*-Dichlorbenzol unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 140°C gerührt und anschließend in Methanol gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde nacheinander mit Methanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Chloroform und Ethanol gewaschen. Es folgte jeweils eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol und Tetrahydrofuran für die Dauer von einem Tag. Anschließend wurde der unlösliche Rückstand in Ethanol suspensiert, mit 2 mL Triethylamin versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur suspensiert. Anschließend wurde das Polymer weitere drei Tage in Ethanol suspensiert, wobei das Ethanol täglich gewechselt wurde. Das ethanolfeuchte Polymer wurde mittels überkritischem CO<sub>2</sub> getrocknet. Das Produkt wurde als grau-brauner Feststoff isoliert (263 mg, 91 %).

#### NMR-Spektroskopie:

<sup>13</sup>C-{H}-CPMAS-NMR (100 MHz, 293K): δ [ppm] = 149, 138, 123, 118, 108, 53.

---

**Elementaranalyse:** C<sub>37</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>

Gefunden: H: 4,35 %; N: 5,74 %; berechnet: C: 90,22 %; H: 4,09 %; N: 5,69 %.

Es war schwierig bei diesen Polymeren die C-Werte exakt zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden ausschließlich die H- und N-Werte herangezogen.

**Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe bei 383 °C (1,07 %).

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

S<sub>BET</sub>: 2250 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 2,16 cm<sup>3</sup>/g.

**IR-Spektroskopie:**

$\lambda$  [cm<sup>-1</sup>] = 3038, 1603, 1468, 1330, 1224, 1129, 1062, 1027, 919, 876, 802, 743.

**2.5.5 Allgemeine Vorschrift für Poly[2,7-di(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-on] (P22-x)**

2,7-Di(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-on (200 mg, 0,39 mmol) und Trifluormethansulfonsäure (Menge siehe Tabelle 7) wurden in Nitrobenzol (Menge siehe Tabelle 7) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 140°C gerührt und anschließend in Methanol ausgefällt. Die erhaltenen monolithischen Festkörper wurden mit 2 mL Triethylamin versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Polymer für einen Monat in Ethanol suspensiert, wobei das Lösungsmittel in der ersten Woche täglich erneuert wurde, in der zweiten Woche jeden dritten Tag und anschließend einmal in der Woche. Das ethanolfeuchte Polymer wurde mittels überkritischem CO<sub>2</sub> getrocknet. Das Produkt wurde als grau-brauner Feststoff isoliert (siehe Tabelle 7).

**Beobachtung:**

**P22-0,20** Während der Reaktion bis zum Flüssigkeitsspiegel vollständig geliert. Monolith zerfällt erst nach dem Trocknen in kleinere Fragmente.

**P22-0,1** Während der Reaktion bis zum Flüssigkeitsspiegel vollständig geliert. Monolith zerfällt erst nach dem Trocknen in kleinere Fragmente.

**P22-0,05** Während der Reaktion bis zum Flüssigkeitsspiegel vollständig geliert. Monolith zerfällt erst nach dem Trocknen in kleinere Fragmente.

---

**P22-0,25** Während der Reaktion bis zum Flüssigkeitsspiegel vollständig geliert. Monolith zerfällt erst nach dem Trocknen in kleinere Fragmente.

**P22-0,01** Während der Reaktion bis zum Flüssigkeitsspiegel vollständig geliert. Monolith zerfällt bereits bei der kleinsten Berührung.

**Tabelle 7: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für die syntheses von P22-x: Lösungsmittel Nitrobenzol, Katalysator TFMSA, 140°C, 24 h.**

	Monomer [g]	TFMSA [mL]	LM [mL]	Ausbeute	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	H <sub>2</sub> -Kapazität [Gew%]	CO <sub>2</sub> -Kapazität [Gew%]	CH <sub>4</sub> -Kapazität [Gew%]
<b>P22-0,20</b>	0,4	0,75	3,92	quant.	1100	1,19	11,18	1,21
<b>P22-0,10</b>	0,2	0,35	3,92	quant.	1150	1,15	11,12	1,17
<b>P22-0,05</b>	0,2	0,35	7,83	quant.	1050	1,17	11,08	1,12
<b>P22-0,025</b>	0,2	0,35	15,66	quant.	1050	1,18	11,13	1,19
<b>P22-0,01</b>	0,1	0,35	19,60	quant.	1050	1,15	11,04	1,14

---

## 2.6 Literaturverzeichnis

- [38] A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 8328-8344.
- [39] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* 2012, **112**, 3959-4015.
- [40] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.* 2012, **4**, 530-563.
- [41] M. Rose, N. Klein, I. Senkovska, C. Schrage, P. Wollmann, W. Böhlmann, B. Böhringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 711-716.
- [42] K. T. Jackson, M. G. Rabbani, T. E. Reich, H. M. El-Kaderi, *Polym. Chem.* 2011, **2**, 2775-2777.
- [43] M. G. Schwab, B. Fassbender, H. W. Spiess, A. Thomas, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 7216-7217.
- [44] M. G. Schwab, D. Crespy, X. Feng, K. Landfester, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* 2011, **32**, 1798-1803.
- [45] A. Laybourn, R. Dawson, R. Clowes, J. A. Iggo, A. I. Cooper, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, *Polym. Chem.* 2012, **3**, 533-537.
- [46] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* 2012, **24**, 2357-2361.
- [47] Z. Wang, B. Zhang, H. Yu, L. Sun, C. Jiao W. Liu, *Chem. Commun.* 2010, **46**, 7730-7732.
- [48] Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 8753-875.
- [49] Y. Luo, B. Li, L. Liang, B. Tan, *Chem. Commun.* 2011, **47**, 7704-7706.
- [50] S. Wan. J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 5547-5550.
- [51] J. Weber, M. Antonietty, A. Thomas, *Macromolecules* 2007, **40**, 1299-1304.
- [52] S. Altarawneh, T. Islamoglu, A. K. Sehizkardes, H. M. El-Kaderi, *Envir. Sci. & Techn.* 2015, **49**, 4715-4723.
- [53] K. D. S. Kundu, J. Schmidt, C. Bleschke, A. Thomas, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 5456-5459.

- 
- [54] R. R. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**, 4966-4981.
- [55] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* 2006, **35**, 675-683.
- [56] R. S. Sprick, A. Thomas, U. Scherf, *Polym. Chem.* 2010, **1**, 283-285.
- [57] E. Preis, C. Widling, U. Scherf, S. Patil, G. Brunklaus, J. Schmidt, A. Thomas, *Polym. Chem.* 2011, **2**, 2186-2189.
- [58] E. Preis, C. Widling, G. Brunklaus, J. Schmidt, A. Thomas, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* 2013, **2**, 380-383.
- [59] Z.-D. Liu, Y.-Z. Chang, C.-J. Ou, J.-Y. Lin, L.-H. Xie, C.-R. Yin, M.-D. Yi, Y. Qian, N.-E. Shi, W. Huang, *Polym. Chem* 2011, **2**, 2179-2182.
- [60] P. E. Eaton, G. R. Carlson, J- T. Lee, *J. Org. Chem.* 1973, **23**, 4071-4073.
- [61] J- L. Maldonado, N. Rehmann, K. Meerholz, S. King, A. P. Monkman, N. Fröhlich, C. J. Kudla, U. Scherf, M. C. G. Hernández, M. G. Zolotukhin, *Macromolecules* 2009, **42**, 9225-9230.
- [62] Merck-Sicherheitsdatenblatt für *p*-Toluolsulfonsäure; CAS: 104-15-4, Produktnummer 109613, zuletzt besucht am 20.15.2015.  
[www.merckmillipore.com/DE/de/Dokumente/](http://www.merckmillipore.com/DE/de/Dokumente/)
- [63] Z. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 9457-9460.
- [64] Merck-Sicherheitsdatenblatt für Trifluormethansulfonsäure; CAS: 1493-13-6, Produktnummer 821166, zuletzt besucht am 12.01.2016.  
[www.merckmillipore.com/DE/de/Dokumente/](http://www.merckmillipore.com/DE/de/Dokumente/)



---

## Kapitel 3

### Mikroporöse Polymernetzwerke hergestellt mittels Zyklotrimerisierungen von aromatischen Diisocyanaten

Die Zyklotrimerisierung von aromatischen Diisocyanaten ermöglicht die Ausbildung von stabilen monolithischen mikroporösen Polymernetzwerken mit hohen spezifischen BET-Oberflächen von 1300-1500 m<sup>2</sup>/g. Das Up-Scaling des Herstellungsprozesses wurde bis zu einer Ansatzgröße von 100 g erfolgreich durchgeführt. Auf diese Weise hergestellte monolithische Polymernetzwerke sind vielversprechende Kandidaten für die Entfernung von lipophilen Komponenten aus wässrigen Medien.

#### 3.1 Einleitung

Zyklotrimerisierungen stellen eine interessante Klasse von Reaktionen auf dem Gebiet der organischen Chemie dar. So ist ausreichend dokumentiert, dass aus reaktiven funktionellen Gruppen wie Aldehyden, Alkinen oder Butadienen die entsprechenden trimerisierten Spezies (1,3,5-Trioxan aus Formaldehyd<sup>[65]</sup>, Benzol aus Alkinen<sup>[66]</sup> oder 1,5,9-Cyclododecatrien aus 1,3-Butadien<sup>[67]</sup>) gebildet werden können. Darüber hinaus sind Zyklotrimerisierungen von Nitrilen zu Triazininen<sup>[68]</sup> bzw. Dinitrilen zu Sub-Phtalozyaninen,<sup>[69]</sup> von Methylketonen zu 1,3,5-trisubstituierten Benzolen,<sup>[70]</sup> von Borsäuren zu Triborsäureanhydriden,<sup>[71]</sup> von Indanonen zu Truxenen,<sup>[72]</sup> von Isocyanaten zu Isocyanuraten<sup>[73]</sup> und von Monocyanateestern zu Cyanuraten<sup>[74]</sup> bekannt. In Abbildung 13 sind die einzelnen Trimerisierungsreaktionen exemplarisch dargestellt.

Die Bandbreite von Zyklotrimerisierungsreaktionen geht über die Synthese von kleinen Molekülen hinaus und wurde bereits erfolgreich zur Herstellung von porösen Netzwerken eingesetzt. So benutzte Zhou *et al.*<sup>[75]</sup> 4,4'-Diethinyl-1,1'-biphenyl in einer Trimerisierungsreaktion um das entsprechende Polymernetzwerk zu bilden. Côté *et al.*<sup>[76]</sup> demonstrierten die Synthese von porösen Netzwerken basierend auf der Trimerisierung von Phenyldiboronsäuren. Zhao *et al.*<sup>[70]</sup> bildeten mikroporöse Polymernetzwerke auf der Basis von Poly-Aldol-Kondensation und erzielten damit spezifische BET-Oberflächen von 250-800 m<sup>2</sup>/g. Wissler *et al.*<sup>[77]</sup> demonstrierten, dass je nach Wahl der Monomereinheiten die Porenstruktur der resultierenden Netzwerke in einer Poly-Aldol-Kondensation beeinflusst werden können. Die Arbeiten von Ren *et al.*<sup>[78]</sup> und Thomas *et al.*,<sup>[79]</sup> die sich beide mit der Trimerisierung von Nitrilen zu den daraus resultierenden Polymernetzwerken beschäftigen, sowie die Arbeiten von Gürsen *et al.*<sup>[80]</sup> an Polycyanateestern konnten zeigen, dass die Wahl

der Katalysatoren bzw. der Reaktionsbedingungen einen signifikanten Einfluss auf das jeweilige hergestellte Polymernetzwerk hat.

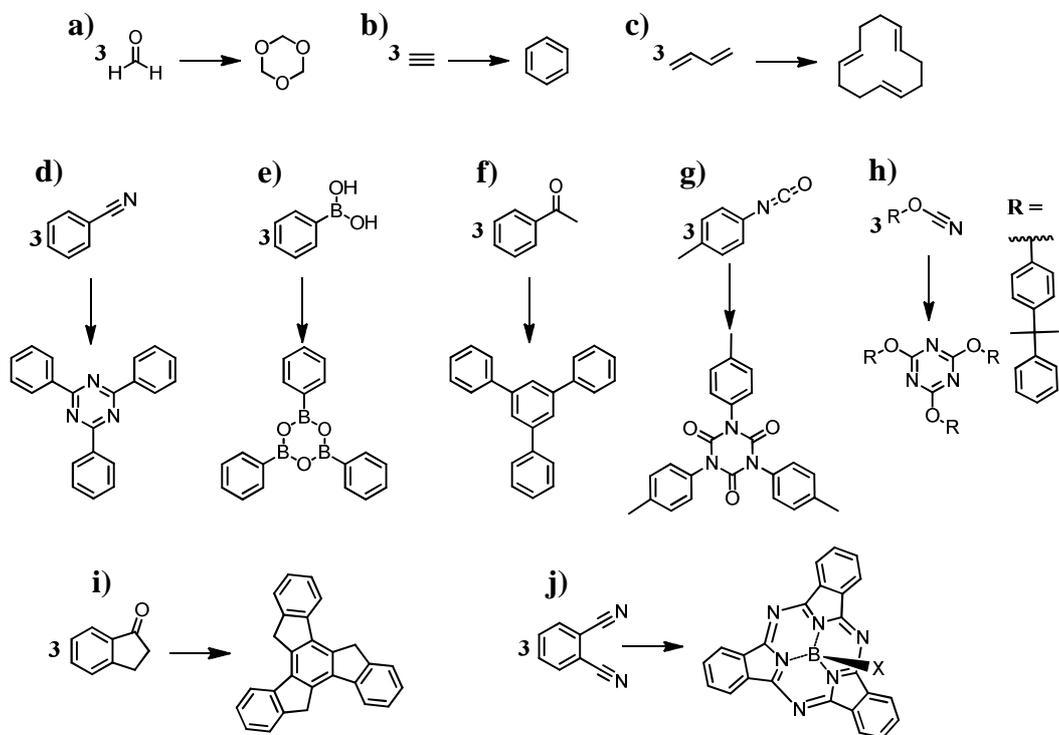
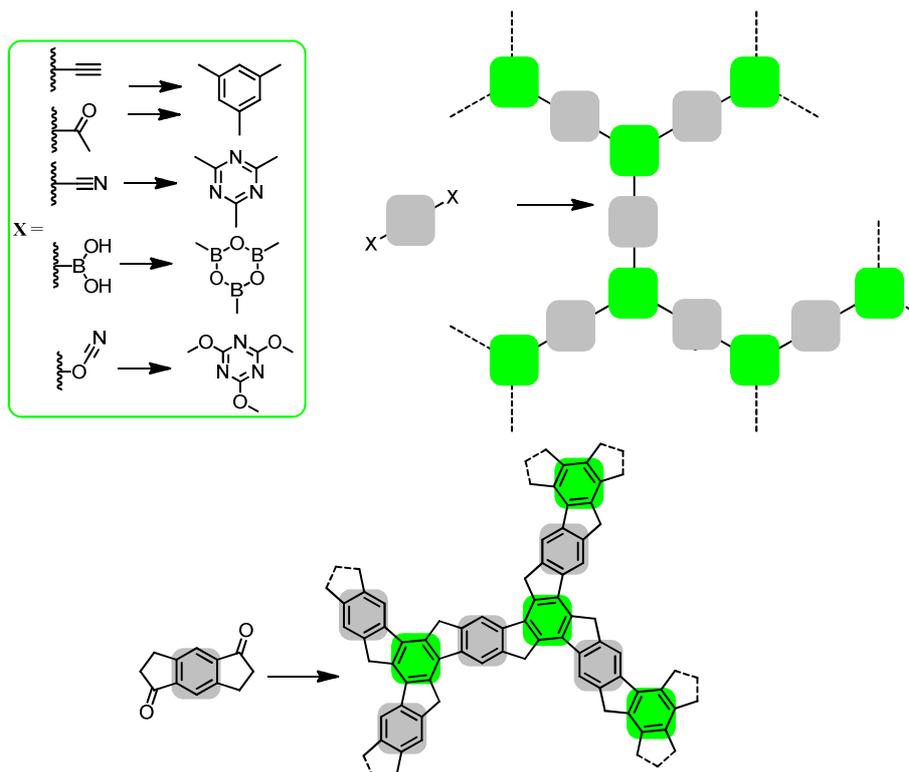


Abbildung 13: Beispiele der Zyklotrimerisierungen von Formaldehyd zu 1,3,5-Trioxan (a), Alkin zu Benzol (b), 1,3-Butadien zu all-*trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (c), Nitril zu Triazin (d), Borsäure zu Triborsäureanhydrid (e), Methylketon zu 1,3,5-trisubstituierten Benzol (f), Isocyanat zu Isocyanurat (g), Monocyanatester zu Cyanurat (h), Indanon zu Truxen (i) und von Dinitril zu Sub-Phtalozyanin (j).

Bei Netzwerken mit intrinsischer Porosität können die Tektone<sup>[81]</sup>, also die strukturbildenden Einheiten, als „Struts“ (Abstandshalter) und als „Knots“ (Knoten) bezeichnet werden. Auch wenn alle Trimerisierungsreaktionen für die Bildung von Polymeren bereits untersucht wurden, fand die Trimerisierung von Isocyanaten zu porösen Polymernetzwerken nur wenig Beachtung. In Abbildung 14 sind exemplarisch die verwendeten funktionellen Gruppen (grüner Kasten) und die darauf basierenden Polymernetzwerke schematisch am Beispiel von Bisindanon<sup>[82]</sup> dargestellt (unten). Die strukturbildenden Tektone wurden farblich gekennzeichnet: Struts (grau) und Knots (grün), sowie eine Auswahl anderer geeigneter funktioneller Gruppen und der daraus hervorgehenden Trimerisierungsprodukte (oben).



**Abbildung 14: Schematische Darstellung der trimerisierten Polymernetzwerke am Beispiel des Bisindanons (unten). Farbliche Kennzeichnung der strukturbildenden Tektone: Struts (grau) und Knots (grün). Exemplarische Darstellung von geeigneten funktionellen Gruppen und der daraus hervorgehenden Trimerisierungsprodukte (oben).**

In diesem Kapitel wird eine übergangsmetallfreie Syntheseroute zur Herstellung von MPNs vorgestellt. Diese beginnt bei aromatischen Diisocyanaten und führt zu mikroporösen Polymernetzwerken mittels einer Zyklotrimerisierungsreaktion (siehe Abbildung 15). Zyklotrimerisierungen wurden bereits erfolgreich zur Ausbildung von Polymernetzwerken eingesetzt. So wurden Dicyanoarene, wie z.B. Terephthalodinitrile, unter ionothermalen Reaktionsbedingungen zu Netzwerken mit 1,3,5-Triazin-Knoten bei erhöhter Temperatur u. a. in Salzschnmelzen hergestellt.<sup>[79,83,84]</sup> Diacetylen-substituierte Arene können zu 1,3,5-substituierten Benzol-Knoten umgesetzt werden.<sup>[85,86]</sup> Die bereits in Abbildung 14 vorgestellten Bisindanone sowie Makrozyklen mit  $\text{CH}_2\text{-CO}$ -Funktionalitäten können zu Polymernetzwerken mit Truxen- oder anderen multizyklischen Knoten konvertiert werden.<sup>[56,87]</sup> Außerdem können verschiedene diethynylsubstituierte Arene zu mikroporösen Materialien mit unsubstituierten Benzol-Knoten zu hyperverzweigten Polymeren oder unlöslichen Polymernetzwerken umgesetzt werden.<sup>[88,89]</sup>

Die an dieser Stelle vorgestellte Zyklotrimerisierung von kommerziell erhältlichen aromatischen Diisocyanaten, die bereits jetzt in Massenproduktion zu Polyurethanen

umgesetzt werden, führt zu Triarylisocyanurat-basierten mikroporösen Polymernetzwerken mit spezifischen BET-Oberflächen von bis zu 1300 m<sup>2</sup>/g. Dabei können diverse katalytische Systeme wie Metallsalze, Carboxylsäuren,<sup>[90]</sup> tertiäre Amine,<sup>[91,92]</sup> *para*-Toluolsulfinsäure Natriumsalz (*p*-TolSO<sub>2</sub>Na) in 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI),<sup>[93]</sup> Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF),<sup>[94]</sup> Tetrakis-(dimethylamino)ethylen (TDAE),<sup>[95]</sup> *N*-heterocyclische Carbene (NHC)<sup>[96-98]</sup> oder 2-Phosphatethynolat Anionen (OCP<sup>-</sup>)<sup>[99]</sup> eingesetzt werden. In einer Literaturstudie verwendeten Zhang *et al.* 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat als Monomer sowie NHCs als Katalysatoren in DMF und variierten dabei die Reaktionstemperatur von 25 bis 150°C. Die auf diese Weise synthetisierten mikroporösen Polymernetzwerke weisen spezifische BET-Oberflächen von 320 bis 569 m<sup>2</sup>/g auf.<sup>[97,98]</sup>

Die Zyklotrimerisierung der Isocyanate ist dafür bekannt, die Eigenschaften von Polyurethanen zu verbessern.<sup>[100-102]</sup>

Nicht-poröse Polymernetzwerke basierend auf Isocyanurat-Knoten, die durch Zyklotrimerisierung von araliphatischen Diisocyanaten, wie z.B. Methylendiphenylisocyanat (MDI) und/oder aliphatischen Diisocyanaten, wie z.B. Hexamethyldiisocyanat (HMI) erzeugt werden, wurde ebenfalls bereits beschrieben.<sup>[103]</sup>

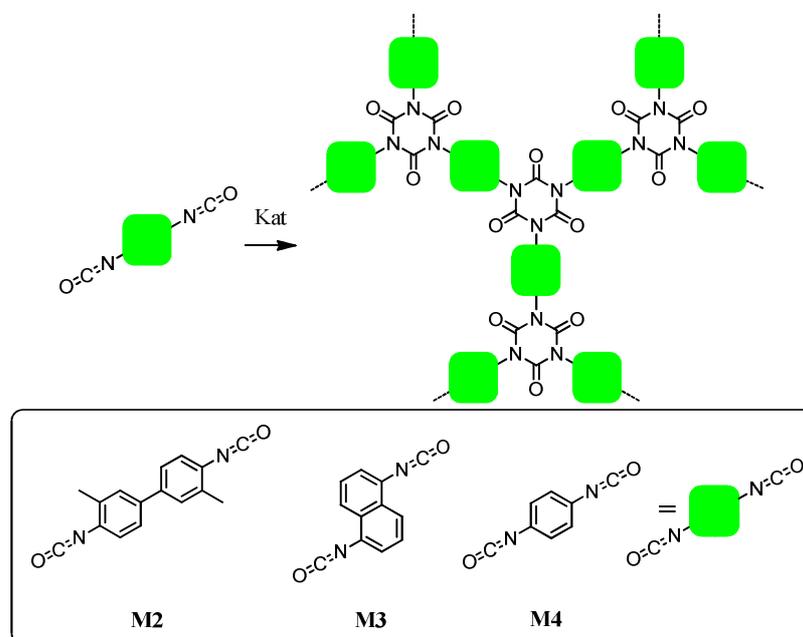
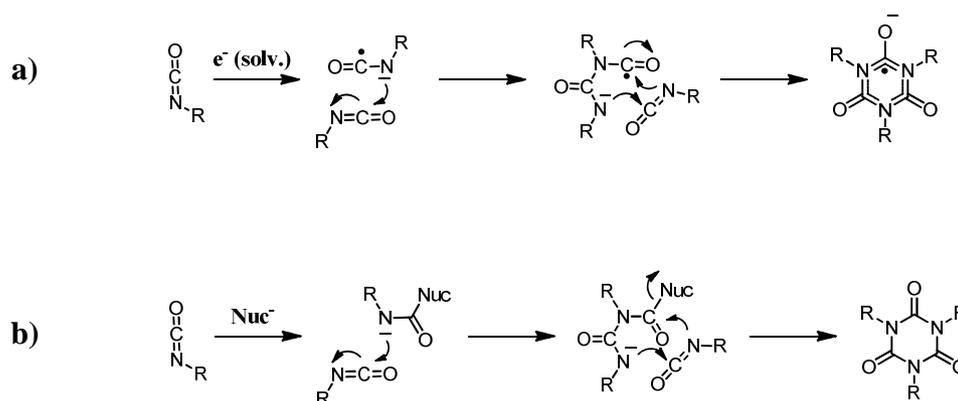


Abbildung 15: Chemische Strukturen der eingesetzten Diisocyanate sowie die daraus hervorgehenden aromatischen Polymernetzwerke.

Für die Zyklotrimerisierung von Isocyanaten werden zwei Mechanismen beschrieben, die sich formal durch den Initiierungsschritt unterscheiden. Die Zyklotrimerisierung kann sowohl durch ein Nukleophil (eine Auswahl geeigneter Nukleophile wurde bereits vorgestellt, z.B. TBAF, *p*-TolSO<sub>2</sub>Na) oder durch eine Ein-Elektron-Reduktion (single electron transfer, SET, z.B. durch TDAE, Alkalimetalle oder sonstige Elektronendonoren wie das Naphtalinanionradikal C<sub>10</sub>H<sub>8</sub><sup>•-</sup>)<sup>[104-106]</sup> eingeleitet werden.



**Schema 4: Mechanismen der Zyklotrimerisierung von Isocyanaten initiiert durch einen Ein-Elektron-Transfer (a) und durch ein Nukleophil (b).**

Diese beiden Reaktionsmechanismen werden im Folgenden aufgegriffen und für die Synthese neuer mikroporöser Netzwerke verwendet. Die geeigneten Reaktionsbedingungen werden durch Variation der Parameter Katalysator, Lösungsmittel und Temperatur untersucht.

### 3.2 Ergebnisse und Diskussion

Basierend auf den in der Literatur verwendeten Reaktionsbedingungen, wurden drei Katalysatoren für die Zyklotrimerisierung von difunktionalisierten Isocyanaten als Tektone für mikroporöse Polymernetzwerke ausgewählt: das Natriumsalz der *para*-Toluolsulfinsäure (*p*-TolSO<sub>2</sub>Na),<sup>[93]</sup> Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF)<sup>[94]</sup> und Tetrakis(dimethylamino)-ethylen (TDAE)<sup>[95]</sup> (Abbildung 16). Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran (THF), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI) und 1,2-Dichlorbenzol (ODB) für die Katalysatoren *p*-TolSO<sub>2</sub>Na und TBAF sowie DMI, Acetonitril (MeCN) und Tetramethylurethan (TMU) für den Katalysator TDAE verwendet. Tabelle 8 fasst die Ergebnisse der Ansätze, genauer die Ausbeuten und die spezifischen BET-Oberflächen (abgeleitet aus den Stickstoff-Sorptionsisothermen) unter Variation der Katalysatoren, Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen zusammen. Die Monomerkonzentrationen für diese erste Serie an

Experimenten wurden so gewählt, dass die Monomere gerade noch löslich waren (**M2**: 0,24 g/mL, **M3**: 0,11 g/mL und **M4**: 0,12 g/mL).

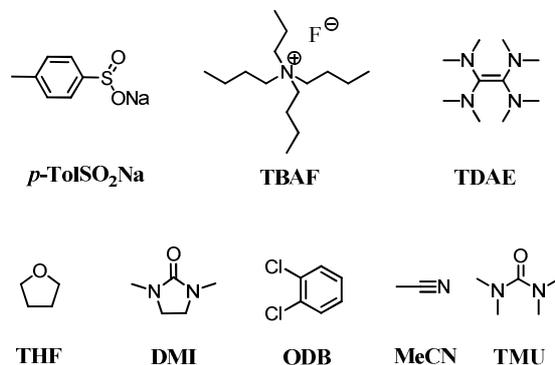


Abbildung 16: Chemische Strukturen der verwendeten Katalysatoren *p*-TolSO<sub>2</sub>Na, TBAF und TDAE (oben) sowie die eingesetzten Lösungsmittel THF, DMI, ODB, MeCN und TMU (unten).

Als genereller Trend kann beobachtet werden, dass für alle eingesetzten Lösungsmittel und Katalysatoren die Polymernetzwerke, die aus **M2** synthetisiert wurden, höhere spezifischen BET-Oberflächen aufweisen, abgesehen von einer Ausnahme (**M3P29**). Dabei zeigte das Monomer **M3** mit 10 % TDAE in DMI bei 150°C die höchsten Werte für diese Serie (375 m<sup>2</sup>/g). Die Reaktion bei RT mit 10 % TDAE als Katalysator in DMI lieferte für **M2** die höchsten  $S_{\text{BET}}$ -Werte von 711 m<sup>2</sup>/g. Für Monomer **M2** ist DMI für alle eingesetzten Katalysatoren ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, der höchste Wert dieser Serie wurde jedoch mit 971 m<sup>2</sup>/g mit 10 % TBAF bei 150°C in *o*-Dichlorbenzol beobachtet. Die Ergebnisse, die mit TBAF bei 150°C erzielt wurden, sollten dennoch mit Vorsicht betrachtet werden. Cox *et al.* beobachteten bei Versuchen zur Trocknung von TBAF-Trihydrat, dass dieser oberhalb einer Temperatur von 77°C erste Zersetzungserscheinungen zeigte.<sup>[114]</sup>

Aufbauend auf den Ergebnissen der ersten Experimente (Tabelle 8) wurden die Ansätze **P23**, **P24** und **P25** für Katalysator TBAF, **P26** für *p*-TolSO<sub>2</sub>Na und **P30** für TDAE (grüne Hervorhebung) aufgrund ihrer hohen spezifischen BET-Oberflächen und des hohen Umsatzes für weitere Optimierungen mit Monomer **M2** ausgewählt. Obwohl **P27** für Monomer **M4** höhere spezifische BET-Oberflächen als **P26** für Monomer **M2** aufweist, wurde **P27** wegen des Umsatzes von nur 51 % nicht weiter untersucht.

**Tabelle 8: Spezifischen BET-Oberflächen und Ausbeuten für die MPNs P23 bis P32, hergestellt aus den Monomeren M2-M4 (Reaktionszeit 24 h).**

Katalysator	Ansatz	Lösungsmittel (Tmp.)	M2	M3	M4
10% TBAF	<b>P23</b>	DMI (150°C)	783 m <sup>2</sup> /g 92 %	123 m <sup>2</sup> /g quant	16 m <sup>2</sup> /g quant.
	<b>P24</b>	ODB (150°C)	971 m <sup>2</sup> /g 92 %	724 m <sup>2</sup> /g quant.	73 m <sup>2</sup> /g 85 %
	<b>P25</b>	THF (RT)	216 m <sup>2</sup> /g 98 %	32 m <sup>2</sup> /g 75 %	34 m <sup>2</sup> /g 94 %
10 % <i>p</i> -TolSO <sub>2</sub> Na	<b>P26</b>	DMI (150°C)	115 m <sup>2</sup> /g quant.	30 m <sup>2</sup> /g quant.	12 m <sup>2</sup> /g quant.
	<b>P27</b>	ODB* (150°C)	99 m <sup>2</sup> /g 23 %	78 m <sup>2</sup> /g 44 %	273 m <sup>2</sup> /g 51 %
	<b>P28</b>	THF (RT)	löslich	löslich	löslich
10 % TDAE	<b>P29</b>	DMI (150°C)	152 m <sup>2</sup> /g 83 %	375 m <sup>2</sup> /g 77 %	79 m <sup>2</sup> /g 87 %
	<b>P30</b>	DMI (RT)	711 m <sup>2</sup> /g 86 %	180 m <sup>2</sup> /g 50 %	283 m <sup>2</sup> /g 37 %
	<b>P31</b>	MeCN (RT)	506 m <sup>2</sup> /g 96 %	291 m <sup>2</sup> /g 78 %	125 m <sup>2</sup> /g 50 %
	<b>P32</b>	TMU (RT)	246 m <sup>2</sup> /g 34 %	50 m <sup>2</sup> /g 58 %	löslich

\* *p*-TolSO<sub>2</sub>Na ist sehr schlecht löslich in diesem Lösungsmittel, Zugabe als Suspension (nach Ultraschallbehandlung)

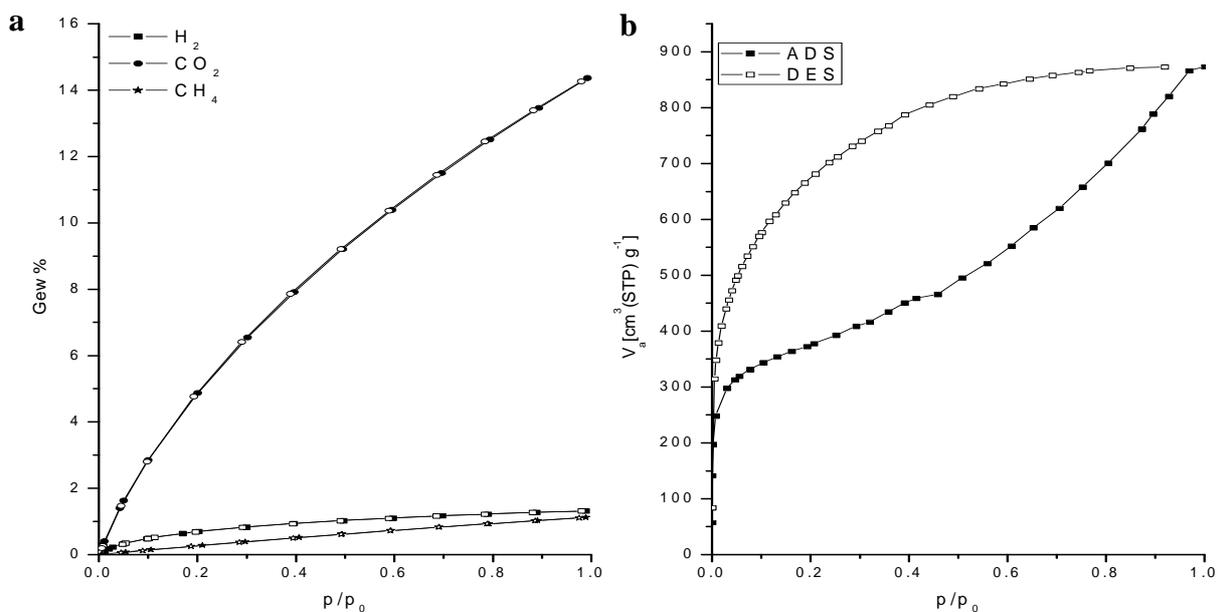
Tabelle 9 fasst die Ergebnisse für die zweite Serie zum Einfluss der Reduktion der Katalysator/Monomer-Verhältnisse zusammen. Die Resultate zeigen zumindest für die Katalysatorsysteme *p*-TolSO<sub>2</sub>Na in DMI bei 150°C (Ansatz **P33-1 %**) und TBAF in THF bei RT (Ansatz **P36-1 %**) eine signifikante Steigerung der berechneten spezifischen BET-Oberflächen auf 1300 und 600 m<sup>2</sup>/g.

Die Stickstoffsorptionsisotherme von **P33-1%** zeigt einige besondere Charakteristika (siehe Abbildung 17). Der starke Anstieg der hier beobachteten Sorptionsisotherme bei niedrigen Relativdrücken ( $p/p_0 < 0,05$ ) entspricht einer Typ I-Isotherme wie dies bei mikroporösen Materialien häufig zu beobachten ist. Allerdings fehlt der schnelle Übergang in ein horizontales Plateau bei höheren Relativdrücken. Ab einem Relativdruck von  $p/p_0 > 0,01$  entspricht der Verlauf der Isotherme eher einer Typ II-Isotherme. Dieser Anstieg weist auf die Ausbildung einer Adsorptionsschicht hin, die mit steigendem Relativdruck  $p/p_0$  weiter wächst, wie dies oft bei makroporösen Materialien zu erkennen ist.

**Tabelle 9: Spezifische BET-Oberflächen und Ausbeuten für die MPNs P33-x bis P37-x hergestellt aus M2 mit Variation der Katalysator-Konzentration.**

Ansatz	P33	P34	P35	P36	P37
LM. (Tmp.) Kat.	DMI (150°C) <i>p</i> -TolSO <sub>2</sub> Na	DMI (150°C) TBAF	ODB (150°C) TBAF	THF (RT) TBAF	DMI (RT) TDAE
10 % Kat.	115 m <sup>2</sup> /g quant.	783 m <sup>2</sup> /g 92 %	971 m <sup>2</sup> /g 92 %	216 m <sup>2</sup> /g 98 %	711 m <sup>2</sup> /g 86 %
5 % Kat.	970 m <sup>2</sup> /g quant.	575 m <sup>2</sup> /g quant.	21 m <sup>2</sup> /g 54 %	486 m <sup>2</sup> /g 96 %	319 m <sup>2</sup> /g 85 %
1 % Kat.	1320 m <sup>2</sup> /g quant.	415 m <sup>2</sup> /g quant.	löslich	600 m <sup>2</sup> /g 99 %	452 m <sup>2</sup> /g 90 %

Der Desorptionsstrang liegt oberhalb des Adsorptionsstrangs und zeigt eine ausgeprägte Hysterese. Auch wenn die Mechanismen, die zur Entstehung der Hysterese beitragen, noch nicht restlos aufgeklärt sind, existieren Modelle, um diese Hysteresen zu kategorisieren.<sup>[107]</sup> Innerhalb dieser Kategorien wird die vorliegende Hysterese am besten als „Typ H2“-Hysterese beschrieben. In solchen Systemen wird die Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen üblicherweise als inhomogene Verteilung von miteinander verbundenen Poren verstanden,<sup>[108]</sup> bei der die Poren mit kleinen Durchmessern als Engpass fungieren. Die auf diese Weise erhaltene Porenstruktur wird, wie bereits im Kapitel 2 erwähnt, gerne als „inc-bottle“ Poren bezeichnet.



**Abbildung 17: Wasserstoff-, Methan- und Kohlendioxid- (a) sowie Stickstoff-Sorptionsisothermen (b) für P33-1% (ADS = Adsorptionsisotherme, DES = Desorptionsisotherme).**

Tabelle 10 fasst die Gassorptionseigenschaften von MPN **P33-1%** zusammen. Es wurde eine hohe spezifische BET-Oberfläche von 1320 m<sup>2</sup>/g mit einem totalen Porenvolumen von 1,35 cm<sup>3</sup> berechnet. Es wurden annehmbare Gassorptionskapazitäten von 1,3 Gew% für Wasserstoff (bei 77 K), 1,1 Gew% für Methan (bei 273 K) und 14,4 Gew% für Kohlendioxid (bei 273 K) bestimmt. Wird die Leichtigkeit der Erzeugung von mikroporösen Polymernetzwerken nach der hier vorgestellten Methode betrachtet, sind die Ergebnisse durchaus bemerkenswert, auch in Relation zu den in der Literatur genannten Werten. Aus den vorliegenden Adsorptionsisothermen wurden ebenfalls die Selektivitäten für die Gas-Paare Kohlendioxid/Methan (4,69) und Stickstoff/Wasserstoff (5,99) berechnet.

**Tabelle 10: Gassorptionscharakteristika und die daraus ermittelten Selektivitäten für das Polymer P33-1%.**

S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Poren- volumen [cm <sup>3</sup> /g]	H <sub>2</sub> - Kapazität [Gew%]	CO <sub>2</sub> - Kapazität [Gew%]	CH <sub>4</sub> - Kapazität [Gew%]	Selektivität (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) (273 K)	Selektivität (N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> ) (77K)
1320	1,35	1,3	14,4	1,1	4,69	5,99

Die Beobachtung, dass monolithische Netzwerke unter geeigneten Bedingungen entstehen, wurde zum Anlass genommen, den Einfluss der Monomerkonzentration auf die resultierenden monolithischen Netzwerke zu untersuchen. Dass dieser Parameter einen signifikanten Einfluss haben kann, wurde bereits im vorhergehenden Kapitel 2 festgestellt.

Für diese Serie an Experimenten wurde das Monomer **M2** und TBAF als Katalysator in THF bei RT ausgewählt. Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Polymerserie **P25** (siehe Tabelle 8). In Abbildung 18 wird die berechnete spezifische BET-Oberfläche gegen die eingesetzte Monomerkonzentration aufgetragen. Die Verringerung der Monomerkonzentration verursacht eine Verringerung der berechneten spezifischen Oberfläche (**M2P25-1** bis **M2P25-4**), mit hoher Wahrscheinlichkeit wegen der verringerten Vernetzungsdichte. Nach Unterschreiten eines Schwellenwertes (gestrichene Linie, Abbildung 18) entstehen keine stabilen Monolithen mehr, die Netzwerke werden als Pulver isoliert. Die korrespondierenden Stickstoffsorptions-Isothermen sind in Abbildung 19 gezeigt. Für die höchste Monomerkonzentration dieser Serie (0,23 g/mL, Ansatz **M2P25-1**) kann der Isothermenverlauf leicht als Typ I-Isotherme (gemäß der IUPAC-Definition) klassifiziert werden, mit einer starken Gassorptionszunahme bei geringen relativen Drücken  $p/p_0 < 0,05$ , welche für eine prädominierte mikroporöse Struktur spricht, gefolgt von einer zweiten Adsorptionsstufe bei höheren Drücken  $p/p_0 < 0,9$ . Die „Typ H4“-Hysterese, welche mehr oder weniger stark ausgeprägt in allen Isothermen dieser Serie zu beobachten ist, wird

klassischerweise mit einer schlitzartigen Porenstruktur in Verbindung gebracht. Hysteresen, die sich bis in den niedrigen relativen Druckbereiche ausdehnen, werden mit einer Porenstruktur mit eingeschränktem Zugang in Verbindung gebracht.<sup>[109]</sup>

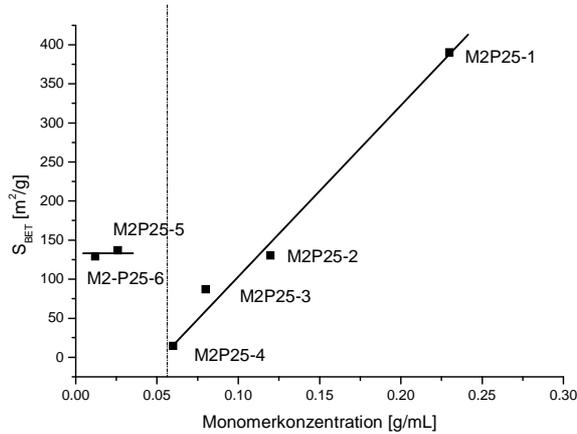


Abbildung 18: Abhängigkeit der spezifischen BET-Oberfläche von der Monomerkonzentration der Serie M2P25 1-6.

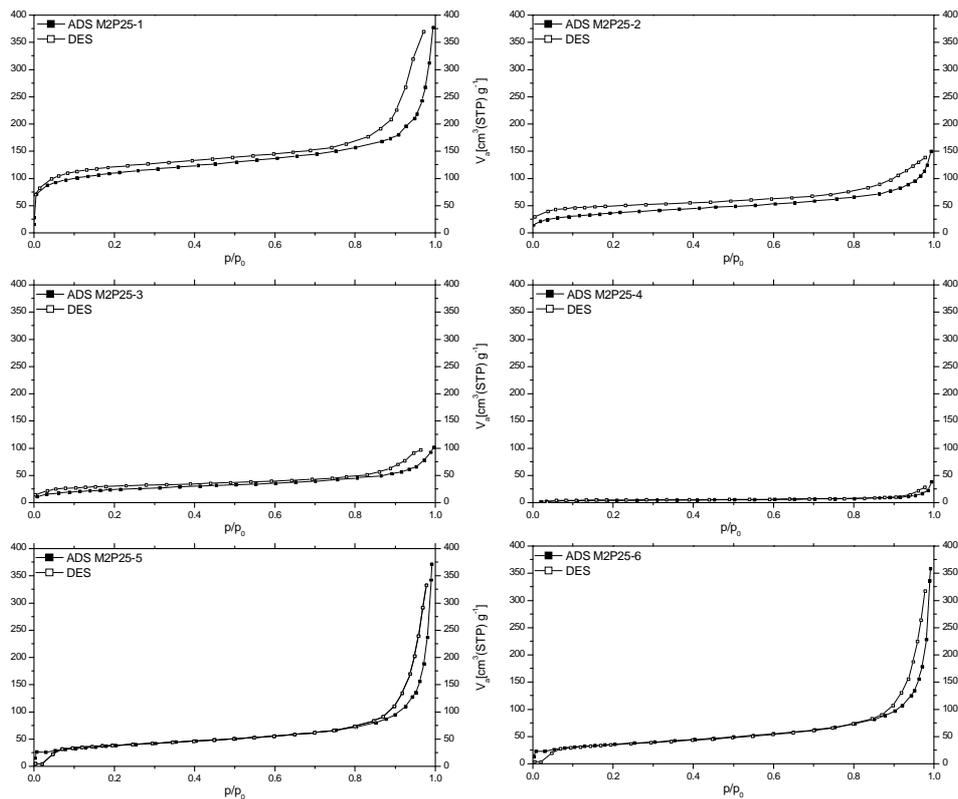


Abbildung 19: Stickstoffsorptionsisothermen, Adsorption (gefüllte Symbole) und Desorption (leere Symbole) für die Serie M2P25 1-6.

Die Erhöhung des Lösungsmittel/Monomer-Verhältnisses führt zu einer Verringerung der Vernetzungsdichte und damit einer geringeren berechneten spezifischen BET-Oberfläche der

erhaltenen Monolithen. Mit der Erhöhung des Lösungsmittelvolumens nimmt die Dichte der resultierenden Monolithen genau wie deren mechanische Stabilität ab. Nach Unterschreitung eines Schwellenwertes für die Ausbildung monolithischer Netzwerke zeigen die Stickstoffsorptionsisothermen des erhaltenen Pulvers eine klare Typ III-Isotherme (siehe **M2P25-5**) mit einer geringen spezifischen BET-Oberfläche von  $130 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer dominanter Gasaufnahme bei höheren relativen Drücken, welche mit der Auffüllung der Interpartikelräume assoziiert werden kann. Eine weitere Erniedrigung der Monomerkonzentration hat keinen Effekt bezüglich der berechneten spezifischen BET-Oberfläche der resultierenden Proben (Ansatz **M2P25-6**).

Die erhaltenen mikroporösen Materialien wurden ebenfalls mittels Infrarotspektroskopie (FTIR) charakterisiert (siehe Abbildung 20). Diese Spektren bestätigen eine (annähernd) vollständige Transformation der Isocyanat-Funktion in die erwarteten Isocyanurat-Ringe: Für alle MPNs ist die charakteristische Bande der Isocyanat-Funktion bei  $2250 \text{ cm}^{-1}$  nicht mehr nachweisbar. Stattdessen ist eine Bande bei ca.  $1695$  bis  $1710 \text{ cm}^{-1}$  für die neu gebildeten Isocyanurat-Ringe (Abbildung 20) zu beobachten. Jones *et al.* beobachteten die Carbonyl-Schwingung für die zyklischen Isocyanurate bei  $1694$  bis  $1711 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[95]</sup> Eine Ausnahme ist die **P32**-Serie, bei welcher neue Signale bei  $1630/1640 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind. Daher ist in diesem Fall die Bildung der Isocyanurat-Ringe fraglich.

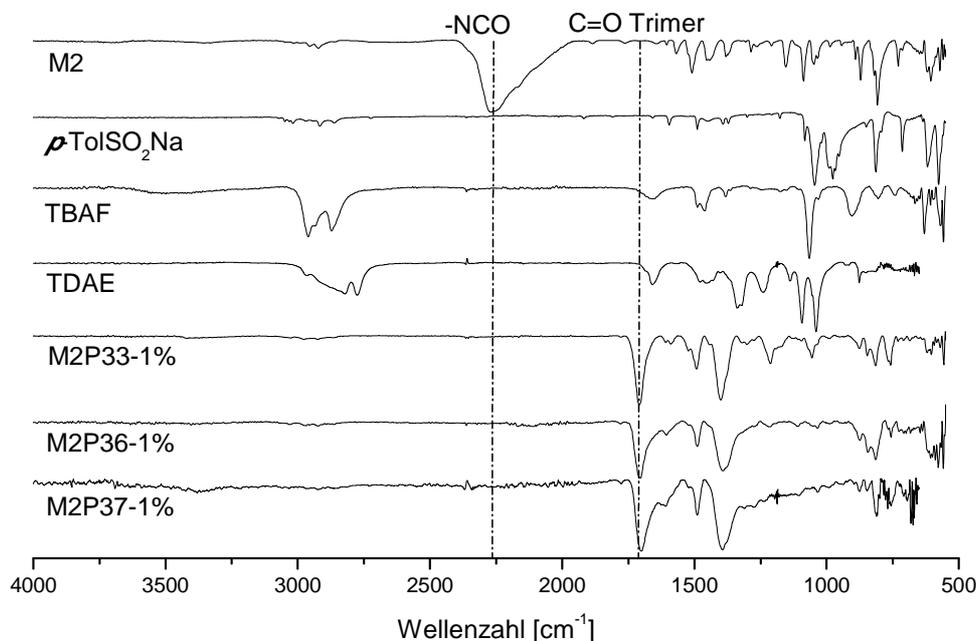


Abbildung 20: FTIR-Spektren des Monomers M2, der Katalysatoren *p*-TolSO<sub>2</sub>Na, TBAF, TDAE, sowie der MPNs P33-1%, P36-1% und P37-1% (alle hergestellt aus M2) als Beispiele für Polymernetzwerke hergestellt mit 1% Katalysatorzugabe.

### 3.3 Entfernung von lipophilen Komponenten aus wässrigen Medien

Die Beseitigung von Ölkontaminationen aus Meerwasser wird mehr und mehr zu einer globalen Herausforderung, im speziellen hinsichtlich zahlreicher Umweltkatastrophen. Daher besteht ein dringender Bedarf für die Entwicklung von effizienten und ökonomischen Systemen für die Beseitigung der Ölkontaminationen in wässrigen Medien.<sup>[110-112]</sup>

Um die Eignung der in diesem Kapitel vorgestellten mikroporösen Monolithen für die Absorption von lipophilen Komponenten zu testen, wurden diese mit einer Dodekan/Wasser-Mischung in Kontakt gebracht. Ein Monolith der Zusammensetzung **M2P25-3** (siehe Stickstoffsorptionsisotherme, Abbildung 19) wurde für die Öl-Rückgewinnungsexperimente verwendet.

Der Monolith wurde in eine Dodekan/Wasser-Mischung getaucht, bei der die Dodekan-Komponenten mit Sudan I angefärbt wurde.<sup>[113]</sup> Aufgrund der geringen Dichte des MPNs von ca. 0,18 g/mL schwimmen die Monolithen auf der Wasseroberfläche.

Der Prozess der Aufnahme der lipophilen Komponente ist in Abbildung 21 dargestellt. Von links nach rechts ist der schwimmende Monolith in Wasser, nach Zugabe des Dodekans (angefärbt mit Sudan I) und bei der sukzessiven Aufnahme von Dodekan unter Einschluss der lipophilen Komponente innerhalb des Monolithen gezeigt. Eine vierfache Gewichtszunahme des Monolithen nach vollständiger Sättigung mit Dodekan (125 mg Trockenmasse, nach Dodekan-Aufnahme 485 mg) konnte beobachtet werden. Die ölgefüllten MPNs zeigen eine gute mechanische Stabilität, eine wichtige Eigenschaft für die angestrebte Anwendung.

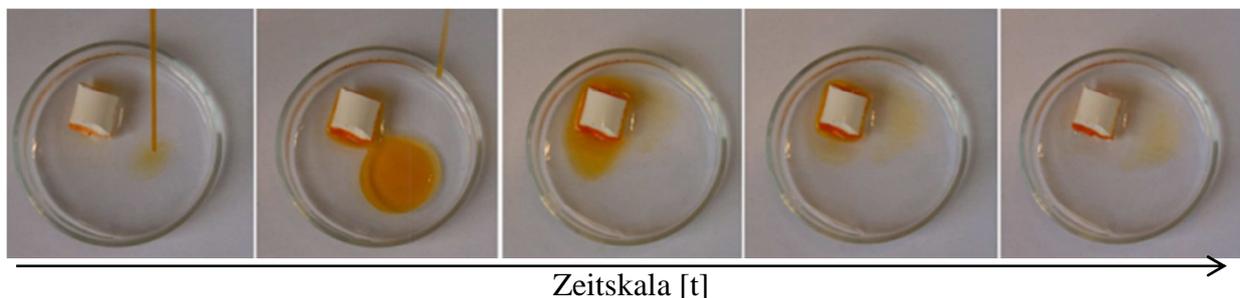


Abbildung 21: Ölaufnahme-Test für die Absorption von Dodekan (angefärbt mit Sudan I) im wässrigem Medium.

Im Anschluss an den erfolgreichen Vortest wurde das Up-Scaling-Potential der Methode für die Reaktionsbedingungen analog zu **P33-1%** mit Monomer **M2** und den Katalysatoren *p*-TolSO<sub>2</sub> und TBAF untersucht. Auch eine Erhöhung der Ansatzgröße bis zu 100 g Monomer

---

führt zur Ausbildung stabiler mikroporöser Monolithe, die interessanterweise für das Katalysatorsystem *p*-TolSO<sub>2</sub>Na sogar leicht erhöhte spezifische BET-Oberfläche von bis zu 1510 m<sup>2</sup>/g zeigen. Abbildung 22 zeigt die Photographien der erhaltenen monolithischen Polymernetzwerke aus dem 100 g Ansatz für die beiden verwendeten Katalysorsysteme.



**Abbildung 22: Photographien der erhaltenen Monolithen aus den Up-Scaling-Experimenten: 100 g Ansatz analog zu P33-1% mit M2 und TBAF (a), 100 g Ansatz analog zu P33-1% mit M2 und *p*-TolSO<sub>2</sub>Na (b).**

### 3.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde ein einfaches Protokoll zur Ausbildung von mikroporösen monolithischen Polymernetzwerken aus difunktionalisierten Isocyanaten vorgestellt. Die Monolithe zeigen eine hohe spezifische BET-Oberfläche von bis zu 1300-1500 m<sup>2</sup>/g. Der Einfluss der Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur und Katalysator haben einen signifikanten Effekt auf die Struktur und die spezifische BET-Oberfläche der resultierenden Polymernetzwerke. Durch die Variation der Monomerkonzentration kann direkt Einfluss auf die Dichte, aber auch auf die mechanische Stabilität wie auch auf die spezifische BET-Oberfläche genommen werden. Zudem wurde im ersten richtungsweisenden Experiment das Potential der hergestellten Polymernetzwerke für die Entfernung von lipophilen Komponenten aus wässrigem Medium aufgezeigt.

Als weiterführende Experimente sollte zum einen die Vernetzungsdichte durch eine größere Anzahl der Isocyanat-Gruppen erhöht und/oder die räumliche Ausrichtung der funktionellen Gruppen modifiziert werden, wie dies z.B. durch die Verwendung von Tetraphenylmethan-Tektonen (Abbildung 23) möglich ist. Zum anderen bietet sich eine Untersuchung der Eigenschaften bei Modifikation des hydrophoben Charakters der Polymernetzwerke durch Verwendung perfluorierter Tektone an. Außerdem könnten Zyklotrimerisierungsreaktion mit „Art“-verwandten funktionellen Gruppen wie  $-P=C=O$  durchgeführt werden.

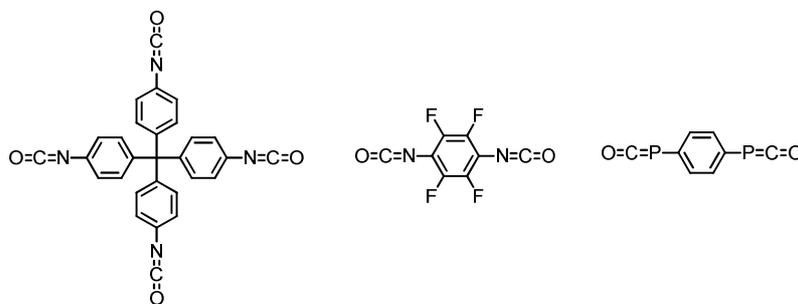


Abbildung 23: Chemische Struktur potentieller Tektone für weiterführende Studien.

---

## **3.5 Experimenteller Teil**

### **3.5.1 Chemikalien**

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei Sigma-Aldrich Chemie GmbH, ABCR GmbH & Co. KG oder Fisher Scientific GmbH erworben.

Zur Synthese der MPNs wurden die kommerziell erhältlichen Diisocyanate ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Tetrabutylammoniumfluorid wurde entweder als 1 Molare-Lösung oder als Trihydrat, welches bei 45°C im Hochvakuum gemäß der Literatur<sup>[114]</sup> getrocknet wurde, verwendet. Alle Lösungsmittel wurden über aktiviertem Aluminiumoxid getrocknet. Alle Zyklisierungsreaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionszeit wurde auf 24 Stunden festgesetzt, mit Ausnahme der Up-Scaling-Experimente, bei denen die Reaktionszeit auf sieben Tage für das 100 g Monomer-Ansatz hochgesetzt wurde. Die resultierenden MPNs wurden mittels aufeinanderfolgenden Soxhletextraktionen mit Ethanol, THF und Chloroform für jeweils einen Tag gereinigt. Als Vorbereitung für die superkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung wurde über drei Tage ein Lösungsmittelaustausch mit Ethanol durchgeführt, das täglich erneuert wurde. Die Trocknung erfolgte in mindestens zwei und maximal vier Zyklen, gemäß den Literaturangaben.<sup>[115]</sup>

### **3.5.2 Geräte und Parameter**

#### **Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)**

Die IR-Spektren wurden an einem FT/IR-4200 von JASCO mit dem „Golden Gate“ Single Reflection ATR System von Specac gemessen.

#### **Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung**

Die Trocknung der ethanolfeuchten Polymere erfolgte mittels überkritischen Kohlenstoffdioxid am Tousimis<sup>TM</sup> (Samdri – 795) Trockner in vier Zyklen. Die Zeit im überkritischen Zustand wurde mit jedem Zyklus verlängert, angefangen von 0,5 h im ersten Zyklus nach 1 h im zweiten Zyklus, zu 2,5 h im dritten Zyklus bis über Nacht im letzten Zyklus.

#### **Thermogravimetrie (TGA)**

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem TGA Star System der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich 35-900°C mit einer Heizrate 10 K/Minute unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Für die Rückstandsanalyse wurde die Messungen unter Luft-Atmosphäre wiederholt.

## Stickstoffsorption-Messungen

Die Stickstoffsorption-Messungen wurden an einem BelsorpMax von Belsorp durchgeführt. Die spezifische Oberfläche wurde durch Stickstoffsorption bei 77 K bestimmt. Die  $S_{\text{BET}}$ -Berechnung erfolgte nach dem Brunauer-Emmett-Teller (BET) Modell im Relativdruckbereich  $p/p_0$  von 0,05-0,25. Das totale Porenvolumen wurde bei einem relativen Druck von 0,95 Bar bestimmt. Die Wasserstoffsorption wurde bei 77 K, die Methan- und Kohlendioxidsorption bei 298 K beim absoluten Druck durchgeführt. Die Gasspeicherkapazitäten wurden für den Druck von 1 Bar bestimmt. Unabhängig von der bisherigen Behandlung wurden alle Proben vor der Messung nochmal für 24 h bei 140°C entgast.

## 3.6 Synthesevorschriften

Tabelle 11: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P23: Lösungsmittel DMI, Katalysator 10 % TBAF, 150°C, 24 h.

	<b>M2 P23</b>	<b>M3 P23</b>	<b>M4 P23</b>
Diisocyanat DMI	0,501 g (1,896 mmol) 2,00 mL	0,504 g (2,398 mmol) 5,00 mL	0,520 g (3,247 mmol) 3,0 mL
TBAF	0,052 g (0,29 mmol)	0,065 g (0,36 mmol)	0,086 g (0,48 mmol)
Ausbeute	0,460 g (92 %)	0,503 g (quant.)	0,518 g (quant.)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	783 m <sup>2</sup> /g	123 m <sup>2</sup> /g	16 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,89 cm <sup>3</sup> /g	0,12 cm <sup>3</sup> /g	0,02 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
stabil bis zu:	240°C	225°C	220°C
Degradation (-5%):	460°C	280°C	270°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1703 (C=O, Trimer)	1705 (C=O, Trimer)	1698 (C=O, Trimer)

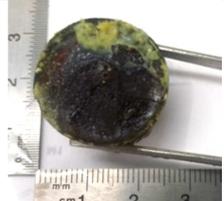
**Tabelle 12: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P24: Lösungsmittel *o*-DCB, Katalysator 10 % TBAF, 150°C, 24 h**

	<b>M2 P24</b>	<b>M3 P24</b>	<b>M4 P24</b>
Diisocyanat <i>o</i> -DCB	0,501 g (1,896 mmol) 2,00 mL	0,501 g (2,384 mmol) 5,00 mL	0,499 g (3,116 mmol) 3,0 mL
TBAF	0,048 g (0,27 mmol)	0,065 g (0,36 mmol)	0,081 g (0,45 mmol)
Ausbeute	460 mg (92 %)	0,499 g (quant.)	425 mg (85 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	971 m <sup>2</sup> /g	724 m <sup>2</sup> /g	73 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,34 cm <sup>3</sup> /g	0,34 cm <sup>3</sup> /g	0,09 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	280°C	215°C	220°C
Degradation (-5%):	460°C	290°C	270°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1703 (C=O, Trimer)	1702 (C=O, Trimer)	1706 (C=O, Trimer)

**Tabelle 13: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P25: Lösungsmittel THF, Katalysator 10 % TBAF, RT, 24 h**

	<b>M2 P25</b>	<b>M3 P25</b>	<b>M4 P25</b>
Diisocyanat THF	1,010 g (3,822 mmol) 2,0 mL	1,023 g (4,866 mmol) 6,5 mL	1,02 g (6,257 mmol) 5,0 mL
1M TBAF	0,38 mL (0,38 mmol)	0,48 mL (0,48 mmol)	0,63 mL (0,63 mmol)
Ausbeute	0,986 g (98 %)	0,769 g (75 %)	0,951 g (94%)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	216 m <sup>2</sup> /g	32 m <sup>2</sup> /g	34 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,37 cm <sup>3</sup> /g	0,06 cm <sup>3</sup> /g	0,09 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	210°C	190°C	215°C
Degradation (-5%):	300°C	260°C	270°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1706 (C=O Trimer)	1697 (C=O Trimer)	1698 (C=O Trimer)

**Tabelle 14: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P27: Lösungsmittel DMI, Katalysator 10 % *p*-TolSO<sub>2</sub>Na, 150°C, 24 h**

	<b>M2 P26</b>	<b>M3 P26</b>	<b>M4 P26</b>
Diisocyanat DMI	1,080 g (4,086 mmol) 3,0 mL	1,015 g (4,827 mmol) 3,5 mL	0,996 g (6,219 mmol) 2,5 mL
<i>p</i> -TolSO <sub>2</sub> Na	0,095 g (0,53 mmol)	0,099 g (0,55 mmol)	0,113 g (0,63 mmol)
Ausbeute	1,063 g (quant.)	0,993 g (quant.)	0,980 g (quant.)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
S <sub>BET</sub>	115 m <sup>2</sup> /g	30 m <sup>2</sup> /g	12 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,06 cm <sup>3</sup> /g	0,05 cm <sup>3</sup> /g	0,02 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	250°C	210°C	210°C
Degradation (-5%):	325°C	305°C	260°C
<b>FTIR [cm<sup>-1</sup>]</b>	1705 (C=O Trimer)	1699 (C=O Trimer)	1698 (C=O Trimer)

**Tabelle 15: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P27: Lösungsmittel *o*-DCB, Katalysator 10 % *p*-TolSO<sub>2</sub>Na, 150°C, 24 h.**

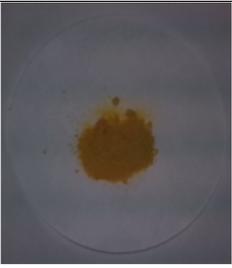
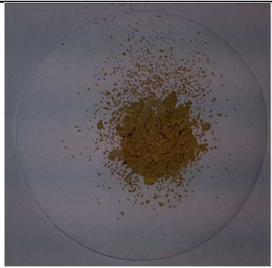
	<b>M2 P27</b>	<b>M3 P27</b>	<b>M4 P27</b>
Diisocyanat <i>o</i> -DCB	0,503 g (1,903 mmol) 2,0 mL	0,516 g (2,455 mmol) 5,0 mL	0,517 g (3,229 mmol) 3,0 mL
<i>p</i> -TolSO <sub>2</sub> Na*	0,034 g (0,19 mmol)	0,043 g (0,24 mmol)	0,056 g (0,31 mmol)
Ausbeute	0,115 g (23 %)	0,230 g (44 %)	0,265 g (51 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
S <sub>BET</sub>	99 m <sup>2</sup> /g	78 m <sup>2</sup> /g	273 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,06 cm <sup>3</sup> /g	0,31 cm <sup>3</sup> /g	0,19 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	200°C	230°C	220°C
Degradation (-5%):	280°C	290°C	290°C
<b>FTIR [cm<sup>-1</sup>]</b>	1703 (C=O Trimer)	1703 (C=O Trimer)	1697 (C=O Trimer)

\* *p*-TolSO<sub>2</sub>Na ist sehr schlecht löslich in ODB, Zugabe als Suspension nach Ultraschallbehandlung.

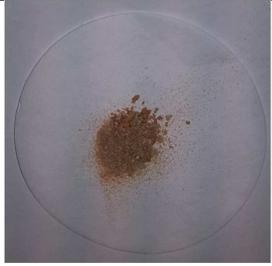
**Tabelle 16: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P28: Lösungsmittel THF, Katalysator 10 %  
p-TolSO<sub>2</sub>Na, 150°C, 24 h.**

	<b>M2 P28</b>	<b>M3 P28</b>	<b>M4 P28</b>
Diisocyanat THF	1,00 g (4,086 mmol) 3,0 mL	1,015 g (4,827 mmol) 3,5 mL	0,996 g (6,219 mmol) 2,5 mL
p-TolSO <sub>2</sub> Na	0,095 g (0,53 mmol)	0,099 g (0,55 mmol)	0,113 g (0,63 mmol)
Ausbeute	(löslich)	(löslich)	(löslich)

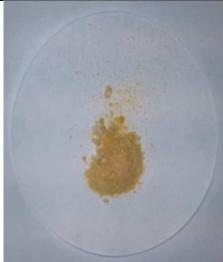
**Tabelle 17: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P29: Lösungsmittel DMI, Katalysator 10 %  
TDAE, 150°C, 24 h**

	<b>M2 P29</b>	<b>M3 P29</b>	<b>M4 P29</b>
Diisocyanat DMI	0,30 g (1,14 mmol) 1,5 mL	0,30 g (1,87 mmol) 1,5 mL	0,30 g (1,439 mmol) 1,5 mL
TDAE	23 mg (0,114 mmol)	38 mg (0,19 mmol)	29 mg (0,14 mmol)
Ausbeute	0,248 g (83 %)	0,214 g (77 %)	0,261 g (87 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
S <sub>BET</sub>	152 m <sup>2</sup> /g	375 m <sup>2</sup> /g	79 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,44 cm <sup>3</sup> /g	2,63 cm <sup>3</sup> /g	0,12 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	180°C	180°C	200°C
Degradation (-5%):	290°C	290°C	300°C
<b>FTIR [cm<sup>-1</sup>]</b>	1700 (C=O Trimer)	1700 (C=O Trimer)	1702 (C=O Trimer)

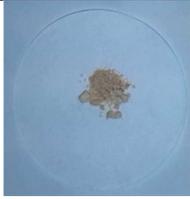
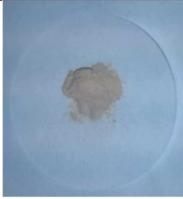
**Tabelle 18: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P30: Lösungsmittel DMI, Katalysator 10 % TDAE, RT, 24 h**

	<b>M2 P30</b>	<b>M3 P30</b>	<b>M4 P30</b>
Diisocyanat DMI	0,30 g (1,14 mmol) 1,5 mL	0,30 g (1,87 mmol) 1,5 mL	0,30 g (1,439 mmol) 1,5 mL
TDAE	23 mg (0,114 mmol)	38 mg (0,19 mmol)	29 mg (0,14 mmol)
Ausbeute	0,26 g (86 %)	0,15 g (50 %)	0,11 (37 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	711 m <sup>2</sup> /g	180 m <sup>2</sup> /g	283 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0.40 cm <sup>3</sup> /g	0.49 cm <sup>3</sup> /g	1.68 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	230°C	200°C	200°C
Degradation (-5%):	400°C	280°C	300°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1702 (C=O Trimer)	1700 (C=O Trimer)	1704 (C=O Trimer)

**Tabelle 19: Reaktions- und Charakterisierungs-Daten für den Ansatz P31: Lösungsmittel MeCN, Katalysator 10 % TDAE, RT, 24 h**

	<b>M2 P31</b>	<b>M3 P31</b>	<b>M4 P31</b>
Diisocyanat MeCN	0,30 g (1,14 mmol) 1,5 mL	0,30 g (1,87 mmol) 1,5 mL	0,30 g (1,439 mmol) 1,5 mL
TDAE	23 mg (0,114 mmol)	38 mg (0,19 mmol)	29 mg (0,14 mmol)
Ausbeute	0,26 g (86 %)	0,24 (78 %)	0,15 g (50 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	506 m <sup>2</sup> /g	291 m <sup>2</sup> /g	125 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,85 cm <sup>3</sup> /g	0,88 cm <sup>3</sup> /g	0,57 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	220°C	220°C	220°C
Degradation (-5%):	370°C	290°C	290°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1712 (C=O Trimer)	1700 (C=O Trimer)	1700 (C=O Trimer)

**Tabelle 20: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P32: Lösungsmittel TMU, Katalysator 10 % TDAE, 150°C, 24 h**

	<b>M2 P32</b>	<b>M3 P32</b>	<b>M4 P32</b>
Diisocyanat TMU	0,30 g (1,14 mmol) 1,5 mL	0,30 g (1,87 mmol) 1,5 mL	0,30 g (1,439 mmol) 1,5 mL
TDAE	23 mg (0,114 mmol)	38 mg (0,19 mmol)	29 mg (0,14 mmol)
Ausbeute	0,102 g (34 %)	174 (58 %)	(löslich)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	246 m <sup>2</sup> /g	50 m <sup>2</sup> /g	(löslich)
totales Porenvolumen	1,37 cm <sup>3</sup> /g	0,16 cm <sup>3</sup> /g	
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	240°C	210°C	
Degradation (-5%):	320°C	340°C	
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1640 (C=O Trimer)	1630 (C=O Trimer)	

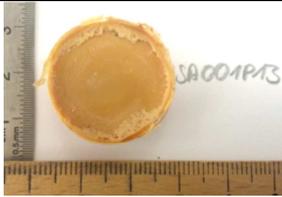
**Tabelle 21: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P33: Lösungsmittel DMI, Katalysator *p*-TolSO<sub>2</sub>Na, 150°C, 24 h**

	<b>M2 P33-1%</b>	<b>M2 P33-5%</b>	<b>M2 P33-10%</b>
Diisocyanat DMI	0,505 g (1,911 mmol) 1,5 mL	1,017 g (3,848 mmol) 1,5 mL	1,080 g (4,086 mmol) 3,0 mL
<i>p</i> -TolSO <sub>2</sub> Na	0,047 g (0,02 mmol)	0,036 g (0,20 mmol)	0,095 g (0,53 mmol)
Ausbeute	0,467 g (quant.)	1,009 g (quant.)	1,063 g (quant.)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	1320 m <sup>2</sup> /g	970 m <sup>2</sup> /g	115 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,06 cm <sup>3</sup> /g	0,6 cm <sup>3</sup> /g	1,35 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	210°C	220°C	250°C
Degradation (-5%):	330°C	340°C	325°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1704 (C=O Trimer)	1704 (C=O Trimer)	1705 (C=O Trimer)

**Tabelle 22: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P34: Lösungsmittel DMI, Katalysator TBAF, 150°C, 24 h**

	<b>M2 P34-1%</b>	<b>M2 P34-5%</b>	<b>M2 P34-10%</b>
Diisocyanat DMI	1,00 g (3,78 mmol) 2 mL	1,00 g (3,78 mmol) 2 mL	0,501 g (1,896 mmol) 0,75 mL
1M TBAF in DMI	0,04 mL (0,04 mmol)	0,16 mL (0,16 mmol)	0,19 mL (0,19 mmol)
Ausbeute	1,002 g (quant.)	0,998 g (quant.)	0,509 g (quant.)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	415 m <sup>2</sup> /g	575 m <sup>2</sup> /g	783 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,39 cm <sup>3</sup> /g	0,26 cm <sup>3</sup> /g	0,19 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	200°C	220°C	240°C
Degradation (-5%):	275°C	360°C	460°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1703 (C=O Trimer)	1703 (C=O Trimer)	1703 (C=O Trimer)

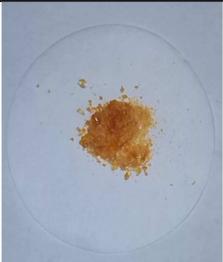
**Tabelle 23: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P35: Lösungsmittel o-DCB, Katalysator TBAF, 150°C, 24 h**

	<b>M2 P35-1%</b>	<b>M2 P35-5%</b>	<b>M2 P35-10%</b>
Diisocyanat o-DCB	1,00 g (3,78 mmol) 2 mL	1,00 g (3,78 mmol) 2 mL	0,501 g (1,896 mmol) 2 mL
1M TBAF in DMI	0,04 mL (0,04 mmol)	0,16 mL (0,16 mmol)	0,19 mL (0,19 mmol)
Ausbeute	(löslich)	0,536 g (54 %)	0,48 g (92 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$		21 m <sup>2</sup> /g	971 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen		0,02 cm <sup>3</sup> /g	0,34 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:		220 °C	280°C
Degradation (-5%):		350 °C	460°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]		1703 (C=O Trimer)	1703 (C=O Trimer)

**Tabelle 24: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P36: Lösungsmittel THF, Katalysator TBAF, RT, 24 h**

	<b>M2 P36-1%</b>	<b>M2 P36-5%</b>	<b>M2 P36-10%</b>
Diisocyanat THF	0,511 g (1,934 mmol) 1,0 mL	1,014 g (3,836 mmol) 2,0 mL	1,010 g (3,822 mmol) 2,0 mL
1M TBAF	0,02 mL (0,02 mmol)	0,19 mL (0,19 mmol)	0,38 mL (0,38 mmol)
Ausbeute	0,504 g (99 %)	0,975 g (96 %)	0,986 g (98 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	600 m <sup>2</sup> /g	486 m <sup>2</sup> /g	216 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,76 cm <sup>3</sup> /g	0,87 cm <sup>3</sup> /g	0,37 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	220°C	230°C	210°C
Degradation (-5%):	295°C	360°C	300°C
<b>FTIR [cm<sup>-1</sup>]</b>	1703 (C=O Trimer)	1707 (C=O Trimer)	1706 (C=O Trimer)

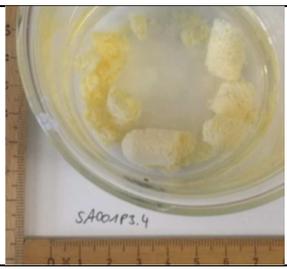
**Tabelle 25: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P37: Lösungsmittel DMI, Katalysator TDAE, RT, 24 h**

	<b>M2 P37-1%</b>	<b>M2 P37-5%</b>	<b>M2 P37-10%</b>
Diisocyanat DMI	0,3 g (1,14 mmol) 1,5 mL	0,3 g (1,14 mmol) 1,5 mL	0,3 g (1,14 mmol) 1,5 mL
TDAE	2,3 mg (0,011 mmol)	12 mg (0,057 mmol)	23 mg (0,114 mmol)
Ausbeute	0,27 g (90 %)	0,255 g (85 %)	0,258 g (86 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	452 m <sup>2</sup> /g	319 m <sup>2</sup> /g	711 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,32 cm <sup>3</sup> /g	0,18 cm <sup>3</sup> /g	0,40 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	240°C	210°C	230°C
Degradation (-5%):	320°C	340°C	400°C
<b>FTIR [cm<sup>-1</sup>]</b>	1698 (C=O Trimer)	1700 (C=O Trimer)	1702 (C=O Trimer)

**Tabelle 26: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P25: (Variation des Lösungsmittel/Monomer Verhältnisse: Lösungsmittel THF, Katalysator 10 % TBAF, RT, 24 h**

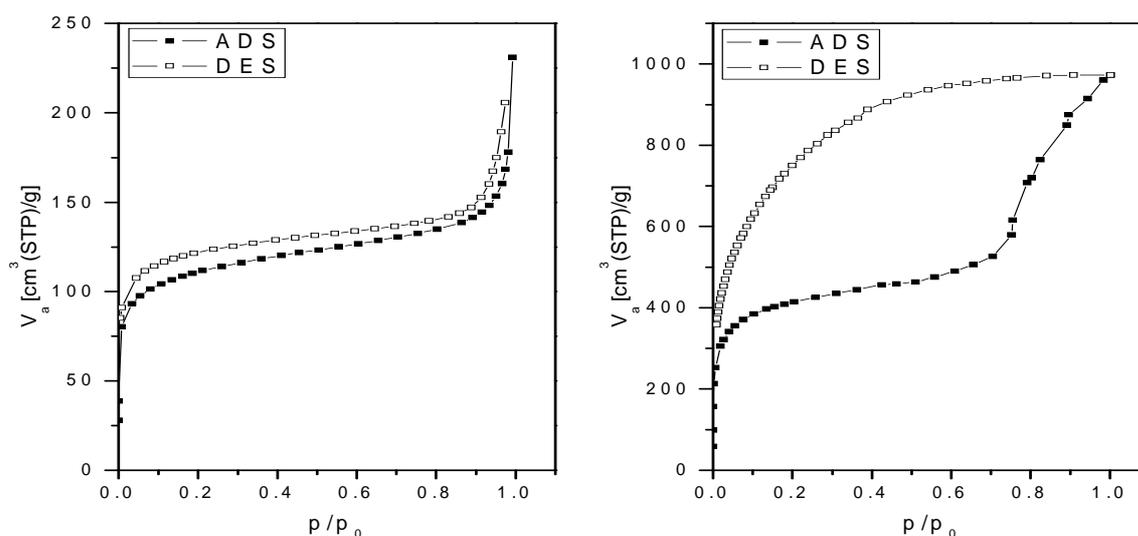
	<b>M2 P25-1</b>	<b>M2 P25-2</b>	<b>M2 P25-3</b>
Diisocyanat THF	0,505 g (1,911 mmol) 2,0 mL	0,501 g (1,896 mmol) 4,0 mL	0,502 g (1,90 mmol) 6,0 mL
1M TBAF	0,19 mL (0,19 mmol)	0,19 mL (0,19 mmol)	0,19 mL (0,19 mmol)
Ausbeute	0,493 g (98 %)	0,449 g (90 %)	0,498 g (99 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	390 m <sup>2</sup> /g	132 m <sup>2</sup> /g	88 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,54 cm <sup>3</sup> /g	0,22 cm <sup>3</sup> /g	0,14 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	200°C	200°C	205°C
Degradation (-5%):	315°C	295°C	280°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1709 (C=O Trimer)	1709 (C=O Trimer)	1709 (C=O Trimer)

**Tabelle 27: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für den Ansatz P25: (Variation des Lösungsmittel/Monomer Verhältnisse: Lösungsmittel THF, Katalysator 10 % TBAF, RT, 24 h**

	<b>M2 P25-4</b>	<b>M2 P25-5</b>	<b>M2 P25-6</b>
Diisocyanat THF	0,504 g (1,907 mmol) 8,0 mL	0,105 g (0,397 mmol) 4,0 mL	0,098 g (0,371 mmol) 8,0 mL
1M TBAF	0,19 mL (0,19 mmol)	0,05 mL (0,05 mmol)	0,05 mL (0,05 mol)
Ausbeute	0,418 g (83 %)	0,093 g (88 %)	0,067 g (68 %)
			
<b>BET-Oberfläche</b>			
$S_{\text{BET}}$	14,5 m <sup>2</sup> /g	137 m <sup>2</sup> /g	129 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,05 cm <sup>3</sup> /g	0,54 cm <sup>3</sup> /g	0,53 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>			
Stabil bis zu:	205°C	200°C	200°C
Degradation (-5%):	280°C	280°C	345°C
<b>FTIR</b> [cm <sup>-1</sup> ]	1709 (C=O Trimer)	1714 (C=O Trimer)	1643 (C=O Trimer)

**Tabelle 28: Reaktions- und Charakterisierungsdaten für die Up-Scaling Experimente: Monomer M2, Katalysator 1 %, Reaktionszeit 7 Tage.**

	<b>THF, TBAF, RT</b>	<b>DML, <i>p</i>-TolSO<sub>2</sub>Na, 150°C</b>
Diisocyanat	100 g (378 mmol)	100 g (378 mmol)
Lösungsmittel	250 mL	250 mL
Katalysator	0.989 g (3,78 mmol)	0.674 g (3,78 mmol)
Ausbeute	98,1 g (98 %)	99,8 g (quant.)
		
<b>BET-Oberfläche</b>		
$S_{\text{BET}}$	400 m <sup>2</sup> /g	1510 m <sup>2</sup> /g
totales Porenvolumen	0,34 cm <sup>3</sup> /g	1,49 cm <sup>3</sup> /g
<b>TGA</b>		
Stabil bis zu:	190°C	215°C
Degradation (-5%):	310°C	440°C
FTIR [cm <sup>-1</sup> ]	1704 (C=O Trimer)	1704 (C=O Trimer)



**Abbildung 24: Stickstoffgasabsorptions-Isotherme (77 K) für die 100 g Up-Scaling-Experimente mit M2 mit den Reaktionsbedingungen THF, TBAF, RT, 7 Tage**

---

### 3.6 Literaturverzeichnis

- [65] K. H. Burg, K. F. Mueck, Deutsches Patent 1984 Nr: DE 1984-3445921.
- [66] K. R. Pörschke, Yi.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 1985, **97**, 334-335.
- [67] E. Breitmaier, G. Jung, „*Organische Chemie, 7. Vollst. Überar. U. erw. Auflage 2012*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2014. ISBN: 9783131599872.
- [68] T. P. Burns, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 3674-3680.
- [69] A. Meller, A. Ossko, *Monatsh. Chem.* 1972, **103**, 150–155.
- [70] Y.-C. Zhao, D. Zhou, Q. Chen, X.-J. Zhang, N. Bian, A.-D. Qi, B.-H. Han, *Macromolecules* 2011, **44**, 6382-6388.
- [71] A. L. Korich, P. M. Iovine, *Dalton Trans.* 2010, **39**, 1423-1431.
- [72] E. V. Dehmlow, T. Kelle, *Synth. Commun.* 1997, **27**, 2021-2031.
- [73] M. Moritsugu, A. Sudo, T. Endo, *J. Polym. Sci. A; Polym. Chem.* 2013, **51**, 2631-2637.
- [74] Y. P. Koh, S. L. Simon, *J. Phys. Chem B* 2010, **114**, 7727-7734.
- [75] H. Zhou, J. Liu, S. Du, L. Zhang, G. Li, Y. Zhang, B. Z. Tang, H.-J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 5567-5570.
- [76] A. P. Côté, A. I. Benin, N.W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, 2005, **310**, 1166–1170.
- [77] F. M. Wisser, K. Eckhardt, D. Wisser, W. Böhlmann, J. Grothe, E. Brunner, S. Kaskel, *Macromolecules* 2014, **47**, 4210-4216.
- [78] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* 2012, **24**, 2357-2361.
- [79] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, 4893-4908.
- [80] S. Gürsen, S. Yildirim, H. Deligöz, *Polym. Eng. Sci.* 2013, **53**, 662-670.
- [81] X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 12119-12120.
- [82] R. S. Sprick, A. Thomas, U. Scherf, *Polym. Chem.* 2010, **1**, 283-285.

- 
- [83] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**, 3450-3453.
- [84] M. J. Bojdys, J. O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* 2008, **14**, 8177-8182.
- [85] M. Rose, N. Klein, I. Senkovska, C. Schrage, P. Wollmann, W. Böhlmann, B. Böhringer, S. Fichtnerd, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 711-716.
- [86] F. M. Wisser, K. Eckhardt, D. Wisser, W. Böhlmann, J. Grothe, E. Brunner, S. Kaskel, *Macromolecules* 2014, **47**, 4210–4216.
- [87] S. K. Samanta, E. Preis, C. W. Lehmann, R. Goddard, S. Bag, P. K. Maiti, G. Brunklaus, U. Scherf, *Chem. Comm.* 2015, **51**, 9046-9049.
- [88] J. Liu, R. Zheng, Y. Tang, M. Häussler, J. W. Y. Lam, A. Qin, M. Ye, Y. Hong, P. Gao, B. Z. Tang, *Macromolecules* 2007, **40**, 7473-7486.
- [89] R. Hu, J. W. Y. Lam, M. Deng, H. Li, J. Li, B. Z. Tang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2013, **51**, 4752–4764.
- [90] W. Frenzel, *Chem. Ber.* 1888, **21**, 411-413
- [91] I. C. Kogon, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, **78**, 4911-1914.
- [92] I. C. Kogon, *J. Org. Chem.* 1959, **24**, 83-86.
- [93] M. Moritsugu, A. Sudo, T. Endo, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2011, **49**, 5186–5191.
- [94] Y. Nambu, T. Endo, *J. Org. Chem.* 1993, **58**, 1932-1934.
- [95] A. G. Giuglio-Tonolo, C. Spitz, T. Terme, P. Vanelle, *Tetrahedron Lett.* 2014, **55**, 2700-2702.
- [96] H. A. Duong, M. J. Cross, J. Louie, *Org. Lett.* 2004, **6**, 4679-4681.
- [97] Y. Zhang, S. N. Riduan, J. Y. Ying, *Chem Eur. J.* 2009, **15**, 1077-1081.
- [98] Y. Zhang, M. Tan, H. Li, Y. Zheng, S. Gao, H. Zhang, J. Y. Ying, *Chem. Commun.* 2011, **47**, 7365-7367.
- [99] D. Heift, Z. Benö, H. Grützmacher, A. R. Jupp, J. M. Goicoechea, *Chem. Sci.* 2015, **6**, 4017-4024.

- 
- [100] R. Samborska-Skowron, A. Balas, *Polym. Adv. Technol.* 2002, **13**, 653-662.
- [101] Herausgeber: E. Pearce, „*Flame –Retardant Polymeric Materials*“, Springer Science & Business Media Verlag, London 2012. ISBN: 1468421484.
- [102] H. Y. Ahmadabadi, S. Rastegar, Z. Ranjbart, A. Allaandini, *Prog. Org. Coat.* 2014, **77**, 1688-1694.
- [103] M. Moritzu, A. Sudo, T. Endo, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2013, **51**, 2631-2637.
- [104] V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 866-873.
- [105] A. Bur, L. Fetters, *J. Chem. Rev.* 1976, **76**, 727-746.
- [106] P. N. Shah, J. Min, C. Chae, N. Nishikawa, D. Suemasa, Y. Kondo, T. Kakuchi, T. Satoh, J. Lee, *Macromolecules* 2012, **45**, 8961-8969.
- [107] Sergej Naumov, *Dissertation* 2009, Universität Leipzig.
- [108] G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* 1982, **88**, 36-46.
- [109] J. Jeromenok, J. Weber, *Langmuir*, 2013, **29**, 12982-12989.
- [110] L. Zhang, Y. Zhong, D. Cha, P. Wang, *Sci. Rep.* 2013, **3:2326**, 1-5.
- [111] R.-X. Yang, T.-T. Wang, W.-Q. Deng, *Sci. Rep.* 2015, **5:10155**, 1-9.
- [112] A. Li, H.-X. Sun, D.-Z. Tan, W.-J. Fan, S.-H. Wen, X.-J. Qing, G.-X. Li, S.-Y. Li, W. Q. Deng, *Energy Environ. Sci.* 2011, **4**, 2062-2065.
- [113] B. Wang, W. Liang, Z. Guo, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 2015, **44**, 336-361.
- [114] D. P. Cox, J. Terpinski, W. Lawrynowicz, *J. Org. Chem.* 1984, **49**, 3216-3219.
- [115] E. Preis, C. Widling, G. Brunklaus, J. Schmidt, A. Thomas, *ACS Macro Lett.* 2013, **2**, 380-383.



---

## Kapitel 4

### Mikroporöse Tetraphenylethylen-basierte Polymernetzwerke hergestellt mittels reduktiver Polyolefinierung

*Im nachfolgenden Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von Tetraphenylethylen-basierten Polymernetzwerken beschrieben. Als Polymerbildungsreaktion wurde die reduktive Polyolefinierung ausgewählt. Auf diese Weise gelingt es, die porösen Eigenschaften der Polymernetzwerke mit den optischen Eigenschaften der Tetraphenylethylen-basierten Materialien zu verbinden. Die so erzeugten MPNs weisen spezifische BET-Oberflächen von bis zu  $620 \text{ m}^2/\text{g}$  und exzellente Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) von bis zu 25,3 % im Festkörper auf.*

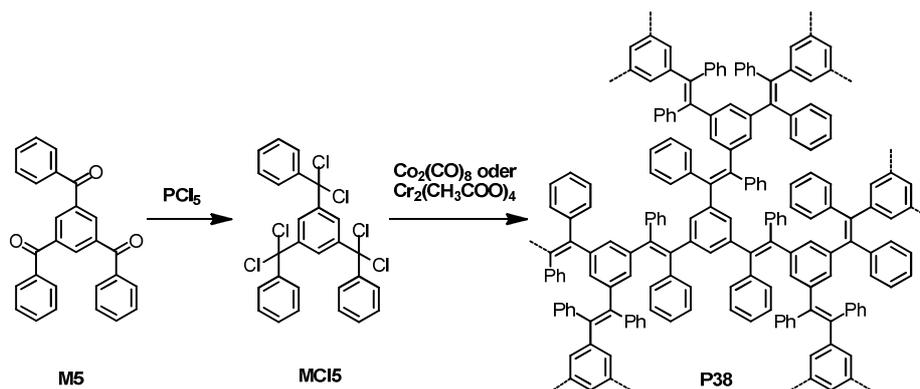
#### 4.1 Tetraphenylethylen-basierte MPNs aus Tektonen mit drei Verknüpfungspunkten

##### 4.1.1 Einleitung

Tetraphenylethylen (TPE) und die daraus bestehenden Wiederholungseinheiten repräsentieren aufgrund ihrer rigiden dreidimensionalen Struktur und der interessanten optischen Eigenschaften, im speziellen ihre aggregationsinduzierten Emission (AIE), vielseitige Bausteine für den rationalen Aufbau von MPNs. Erste lineare Poly-TPEs wie z.B. Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinyliden) (DP-PPV) wurden erstmals vor 30 Jahren von Hörhold *et al.* beschrieben.<sup>[116]</sup> In den folgenden Jahrzehnten wurde eine breite Vielfalt von TPE-basierten Monomeren, Oligomeren und (Co)-Polymeren intensiv untersucht. Insbesondere Tang *et al.* dokumentierten sehr vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten in den Bereichen Materialwissenschaften und Biologie<sup>[117-121]</sup>.

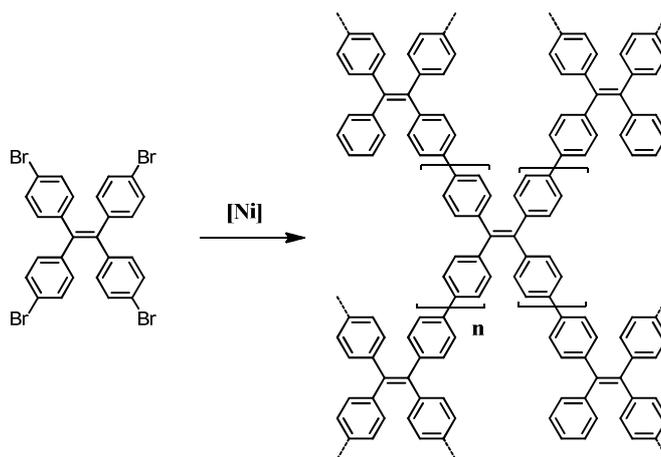
Die erste Synthese von MPNs basierend auf TPE-Wiederholungseinheiten, die einen ausgeprägten AIE-Effekt zeigten, wurde von Jiang *et al.* 2011 berichtet.<sup>[122]</sup> Die dort vorgestellten MPNs wurden in einer Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion nach Yamamoto ausgehend von Tetrabrom-TPE mit Nickelbiscyclooctadien ( $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ) als Kupplungsreagenz hergestellt.

In diesem Kapitel wird die Synthese und die Charakterisierung von strukturverwandten Poly-TPE-Netzwerken vorgestellt, die in einem reduktiven Olefinierungsprozess ausgehend von Tris( $\alpha, \alpha$ -dichlorbenzyl)aren-Monomeren mittels Dicobaltoctacarbonyl<sup>[123,124]</sup> oder Chrom(II)acetat<sup>[116,125]</sup> als Kupplungsreagenz hergestellt wurden (siehe Schema 5).



Schema 5: Synthese des TPE-basierten Polymer P38 in einem reduktiven Polyolefinierungsprozess.

In diesen Netzwerken werden die Tetraarylethylen-Einheiten (Abbildung 25) miteinander mittels 1,3,5-substituierter Benzol- oder 2,4,6-substituierter 1,3,5-Triazin-Kerne verknüpft. Bei den von Jiang *et al.* synthetisierten MPNs werden dagegen TPE-Bausteine mit olefinischen Doppelbindungen durch Biphenyl-Untereinheiten verknüpft (Schema 6).<sup>[122]</sup>



Schema 6: Schematische Darstellung der MPN-Synthese nach der Methode von Jiang *et al.*<sup>[122]</sup>

Durch den Austausch der elektronenreichen Phenyl-Untereinheit gegen elektronenarme 1,3,5-Triazin-Untereinheiten soll der Einfluss der Elektronendichte auf die optischen Eigenschaften des Polymernetzwerks untersucht werden. Daneben sollte sich die Veränderung der „Spacer“ zwischen den Verknüpfungspunkten (P40 und P41, siehe Abbildung 25) auf die resultierende poröse Struktur und damit auf die spezifische BET-Oberfläche auswirken.

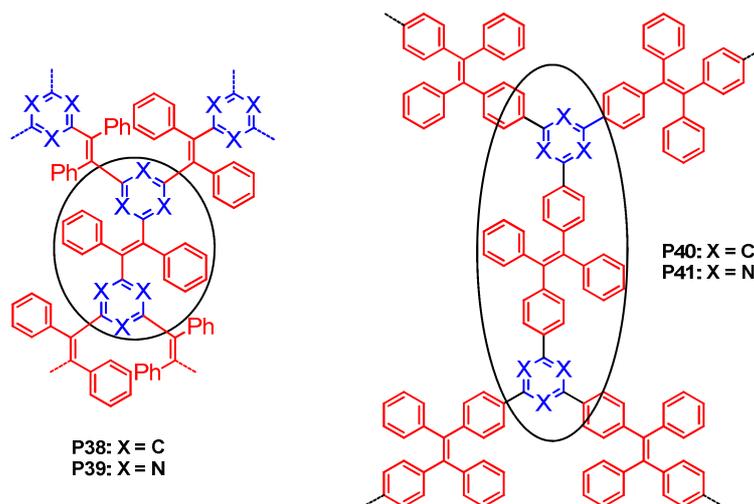


Abbildung 25: Idealierte Struktur der Polymernetzwerke P38 bis P41.

## 4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

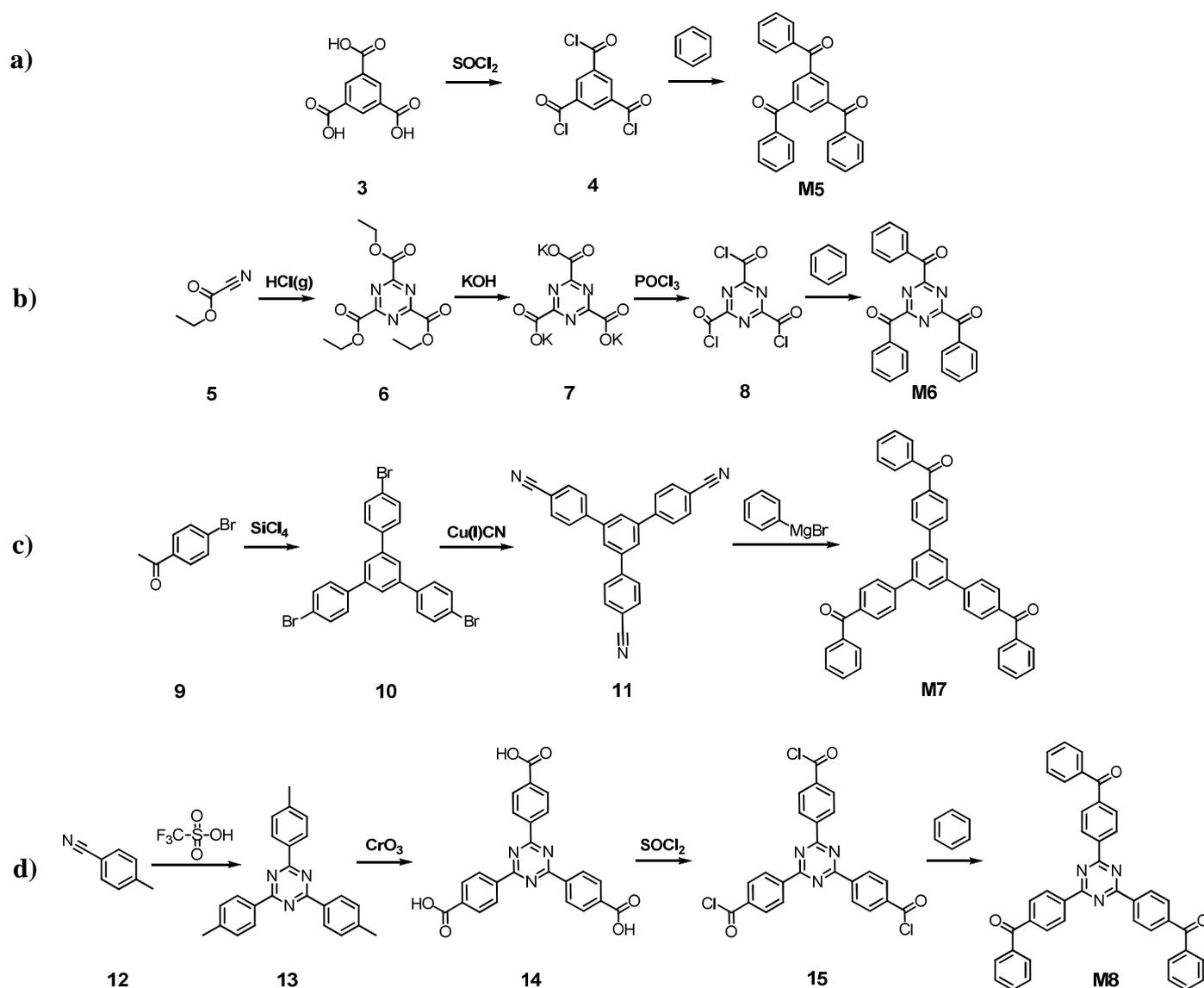
### 4.1.2.1 Synthese von 1,3,5-Trisbenzoylbenzol (M5)

Die Synthese des Monomers 1,3,5-Trisbenzoylbenzol (**M5**) folgt der von Chan *et al.* <sup>[126]</sup> beschriebenen Route (Schema 7). Hierbei wurde das kommerziell erhältliche 1,3,5-Phenyltricarbonsäurechlorid in einer Acylierungsreaktion nach Friedel-Craft mit Aluminiumchlorid als Katalysator mit Benzol umgesetzt. Das erhaltene weiße Produkt wurde mit einer Ausbeute von 94 % isoliert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale: ein Singulett bei 8,40 ppm für den 1,3,5-substituierten Aromaten sowie ein Dublett vom Dublett bei 7,85 ppm und zwei Multipletts bei 7,71-7,62 ppm und 7,58-7,51 ppm (Abbildung 26). Die Ergebnisse der APCI-MS-Messung (390 m/z) und die NMR-Spektren stimmen mit den Literaturdaten überein. <sup>[126]</sup>

### 4.1.2.2 Synthese von 2,4,6-Tris(benzoyl)-1,3,5-triazin (M6)

Das verwendete Monomer 2,4,6-Tris(benzoyl)-1,3,5-triazin (**M6**) wurde erstmalig von Grundmann *et al.* 1956 beschrieben. <sup>[127]</sup> Der erste Schritt dieser Syntheseroute, die Trimerisierung von Ethylcyanoformat zu 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonsäureethylester (**6**) wurde bereits von Ott *et al.* 1919 beschrieben. <sup>[128]</sup> Die klassische saure Esterhydrolyse <sup>[129]</sup> sowie die Isolierung der freien Säure durch Erniedrigung des pH-Wertes im Anschluss an die basischen Esterspaltung führte nicht zum gewünschten Produkt. Wie bereits Grundmann *et al.* festgestellt haben, neigt die Tricarbonsäure in Anwesenheit von verdünnter Säuren dazu, zu Oxalsäure-Derivaten zu hydrolysieren. Somit liegt es nahe, das erhaltene Triazin-tricarbonsäure-Salz direkt zum Säurechlorid umzusetzen. Die erfolgreiche Umsetzung des

Kaliumsalzes der Tricarbonsäure mit Phosphoroxychlorid wurde bereits in einem schweizerischem Patent von 1924<sup>[130]</sup> beschrieben und später von Grundmann *et al.* 1956<sup>[127]</sup> sowie von Schmidt *et al.* 2012<sup>[131]</sup> modifiziert. Der letzte Schritt zum Aufbau von **M6** erfolgte in Analogie zu **M5**. Nach Hinweisen von Grundmann *et al.* wird dabei auf die Isolierung des Tricarbonsäurechlorids verzichtet. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorids wurde eine Friedel-Craft-Acylierung mit Benzol und Aluminiumchlorid als Katalysator durchgeführt und lieferte das gewünschte Produkt nach Umkristallisation aus Toluol mit einer Ausbeute von 58 %.



Schema 7: Syntheserouten für die Monomere **M5** bis **M8** (a-d).

---

#### 4.1.2.3 Synthese von 1,3,5-Tris(4-benzoylphenyl)benzol (M7)

Die Synthese von 1,3,5-Tris(4-benzoylphenyl)benzol (**M7**) (Schema 7) wurde mit der Zyklotrimerisierung von 4-Bromacetophenon mit Siliziumtetrachlorid gemäß dem Syntheseprotokoll von Kotha *et al.*<sup>[132]</sup> begonnen. Die anschließende Transformation der Bromid-Funktion zur Nitril-Funktion mittel Kupfer(I)cyanid folgte dem Protokoll von Dinca *et al.*<sup>[133]</sup> Im nächsten Schritt wurde die Nitril-Funktion mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Die anschließende wässrige Hydrolyse des intermediär gebildeten Imins lieferte schließlich das gewünschte Monomer **M7** mit einer Ausbeute von 44 % analog zur modifizierten Prozedur von Bachmann *et al.*<sup>[134,135]</sup>

#### 4.1.2.4 Synthese von 2,4,6-Tris(4-benzoylphenyl)-1,3,5-triazin (M8)

Die Synthese des Monomers 2,4,6-Tris(4-benzoylphenyl)-1,3,5-triazin (**M8**) folgte den bewährten Strategien: Es beginnt mit der Zyklotrimerisierung von *p*-Tolylnitril mit Trifluormethansulfonsäure zu 2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin gemäß dem Protokoll von Li *et al.*<sup>[136]</sup> und Park *et al.*<sup>[137]</sup> folgte die Oxidation der terminalen Methyl-Reste zur Carbonsäuren mittels Chromtrioxid.<sup>[138]</sup> Diese Reaktionssequenz endete mit der Transformation der Carbonsäure zum Carbonsäurechlorid mittels Thionylchlorid und der daran anschließenden Acylierung zum 2,4,6-Tris(4-benzoylphenyl)-1,3,5-triazin (**M8**).

Die Verringerung der Elektronendichte des 1,3,5-Tribenzoylbenzols (**M5**) durch den Austausch der 1,3,5-Phenyl- gegen die 1,3,5-Triazin-Untereinheit lässt sich anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren abschätzen (Abbildung 26). Wird der Effekt der Keto-Gruppe auf die benachbarten Protonen der endständigen Phenylringe (Abbildung 26, grüne Hervorhebung) betrachtet, so wird durch den Austausch des Phenyl-Kerns gegen einen Triazin-Kern eine effektive Tieffeldverschiebung von 0,23 ppm beobachtet; die durch geringere Ladungsdichte im aromatischen System verursacht wird. Das Singulett-Signal der Wasserstoffatome am 1,3,5-substituierten Kern von **M5** bei 8,40 ppm sowie die drei Signalgruppen der Benzoyl-Reste sind eindeutig zu erkennen. Die Signale der Wasserstoffatome in *ortho*-Position zur Carbonylfunktion erscheinen bei 7,85 ppm (**M5**) bzw. 8,08 ppm (**M6**) als Dublett vom Dublett, die Signale in *meta*-Position bei 7,54 ppm (**M5**) bzw. 7,56 ppm (**M6**) als *pseudo*-Triplets und die Signale in *para*-Position zur Carbonylfunktion als *pseudo*-Triplets bei 7,66 ppm (**M5**) bzw. 7,72 ppm (**M6**). In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren treten neben den aromatischen Signalen zwischen 120-140 ppm die charakteristischen Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe bei 195 ppm (**M5**) bzw. 189 ppm (**M6**) auf. In **M6** ist darüber hinaus das Signal für die Kohlenstoffatome im Triazinring bei 171 ppm zu erkennen.

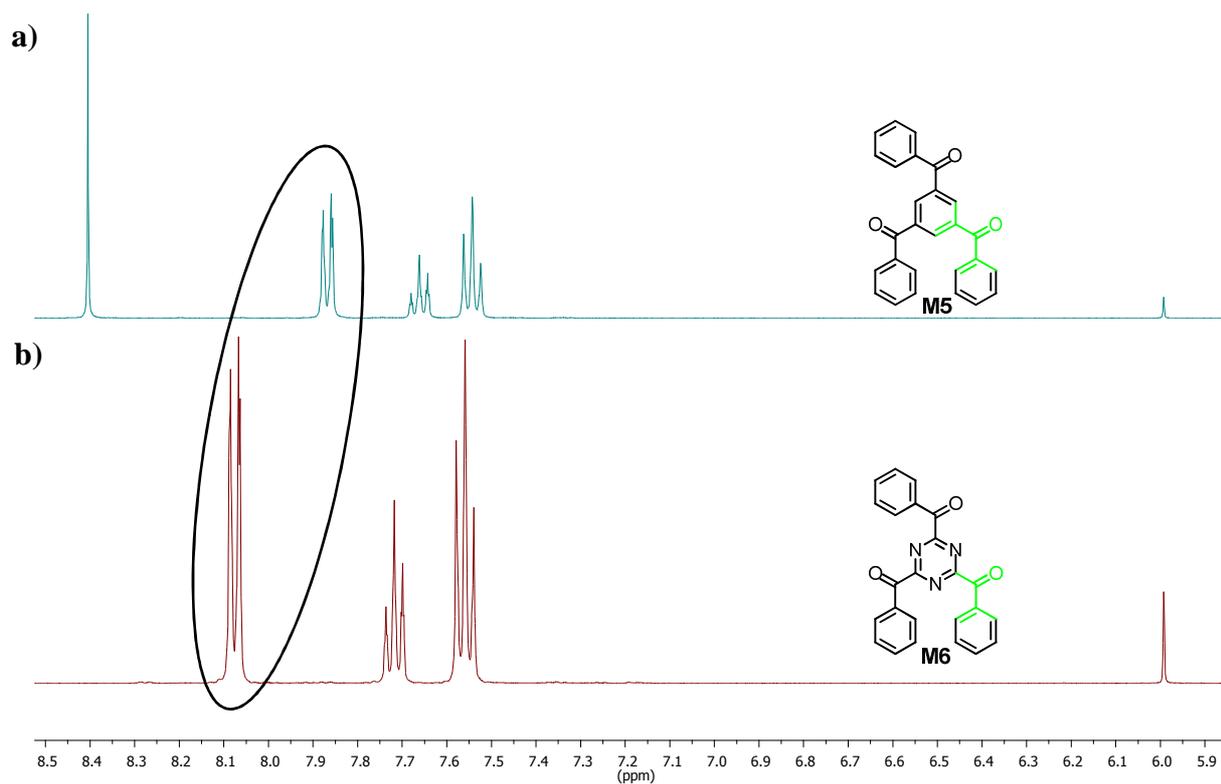


Abbildung 26: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von M5 (a) und M6 (b) in Tetrachlorethan-d<sub>2</sub>.

Der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren-Vergleich der Monomere **M7** und **M8** (Abbildung 27) zeigt den elektronenziehenden Effekt der Triazin-Untereinheit noch deutlicher. Während die Lage der Protonensignale der endständigen Benzoylgruppe zwischen 7,50 und 7,90 ppm bei beiden Monomeren nahezu identisch ist und auch mit den Signalen von Monomer **M5** übereinstimmt (siehe Abbildung 26 und Abbildung 27), ist der Effekt der Ladungsdichteverringung durch die Triazin-Einheit auf die *ortho*- und *meta*-Position der Wasserstoffatome der inneren Phenylrings deutlich sichtbar. Während die beiden Dubletts der Wasserstoffatome des inneren Phenylrings bei **M8** bei 8,98 ppm (*ortho*-Position zum Triazin-Kern) und 8,03 ppm (*meta*-Position zum Triazin-Kern) stark aufgespalten sind, ist bei **M7** eine deutlich geringere Aufspaltung und eine Überlagerung des Singuletts des 1,3,5-substituierten Phenylkerns mit dem Dublett der Wasserstoffe des inneren Phenylrings in *ortho*-Position zum 1,3,5-substituierten Kern zu einem Dublett bei 7,96 ppm zu beobachten. Die beiden Dubletts für die Wasserstoffe in *meta*-Position zum 1,3,5-substituierten Kern und die Wasserstoffe in *ortho*-Position zum Carbonyl am endständigen Benzoylrest überlagern zu einem *pseudo*-Tripletts bei 7,88 ppm. Somit bewirkt der Austausch des 1,3,5-substituierten Phenyl-Kerns durch einen Triazin-Kern für die Wasserstoffatome in *ortho*-Position eine effektive Tieffeldverschiebung von 0,97 ppm und für die Wasserstoffatome in *meta*-Position immerhin eine Verschiebung von 0,15 ppm.

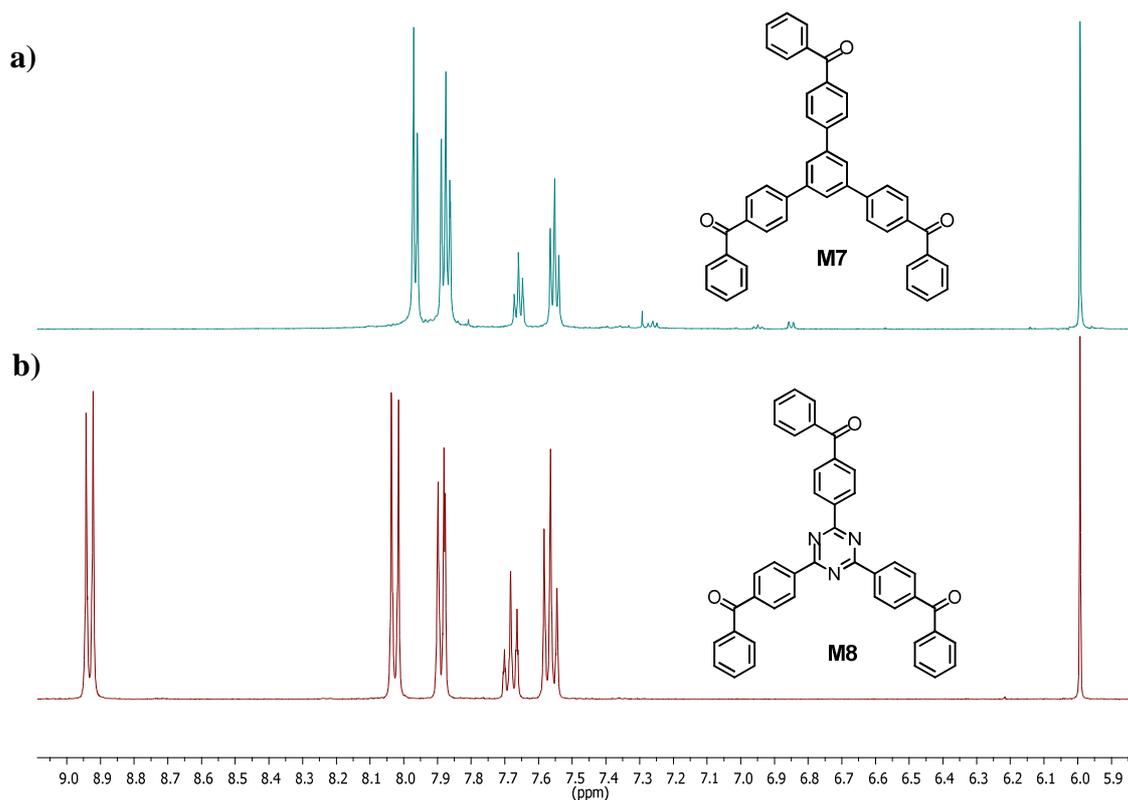


Abbildung 27: <sup>1</sup>H NMR-Spektren von M7 (a) und M8 (b) in Tetrachlorethan-d<sub>2</sub>.

#### 4.2.1.5 Synthese der Polymernetzwerke P38-P41

Die allgemeine Syntheseroute für die Herstellung der Polymernetzwerke **P38-P41** wurde bereits in Schema 5 am Beispiel von Polymer **P38** gezeigt. Die für den Polyolefinierungsprozess benötigte reaktive Spezies 1,3,5-Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)benzol (**MC15**) wurde durch eine Reaktion von **M5** mit Phosphorpentachlorid (PCl<sub>5</sub>) in Chlorbenzol als Lösungsmittel hergestellt. Nach Entfernung des bei der Reaktion entstandenen Phosphoroxychlorids (POCl<sub>3</sub>) durch Destillation und des überschüssigen PCl<sub>5</sub> durch Sublimation wurde das erhaltene ölige Produkt ohne weitere Aufarbeitung zu Polymernetzwerk **P38** umgesetzt.<sup>[139]</sup> Im Falle einer unvollständigen Umsetzung zu **MC15** können die intermediär entstehenden Zwischenverbindungen mittels einer säulenchromatographischen Aufreinigung über Kieselgel mit Hexan als Eluent, dem sukzessiv Chloroform (0-100 %, v/v) zugesetzt wird, abgetrennt werden. Im Zuge dieser Arbeit wurde festgestellt, dass eine Verlängerung der Reaktionszeit ausreicht um eine quantitative Umsetzung zu erreichen und die säulenchromatographische Aufreinigung zu vermeiden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Abbildung 28) der Derivate mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad zeigen die stufenweise Transformation der drei Keto-Gruppen von **M5** in die korrespondierenden  $\alpha,\alpha$ -Dichlormethylen-Gruppen. Der Fortschritt der Reaktion kann anhand der NMR-Signale der

1,3,5-substituierten Phenyl-Kerne verfolgt werden. Sowohl die Ausgangsverbindung **M5** als auch die gewünschte Zielverbindung **MC15** besitzen die gleiche Symmetrie, so dass ein ähnliches Aufspaltungsmuster bei unterschiedlicher chemischer Verschiebung aufgrund der unterschiedlichen Abschirmung der Sauerstoff- und Chloratome zu erwarten ist. Durch die Transformation der erste Keto-Gruppe in eine  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-Gruppe zum 1-( $\alpha,\alpha$ -Dichlorbenzyl)-3,5-dibenzoylbenzol **16** ändert sich die Symmetrie des Moleküls und die Protonen des 1,3,5-substituierten Benzolkerns zeigen zwei Singulets (Verhältnis der Integrale 2:1). Außerdem ist eine Hochfeldverschiebung des Edukt-Singulets von 8,40 ppm (**M5**) zu 8,18 (2H) und 8,09 ppm (1H) bei Verbindung **16** zu beobachten. Eine weitere Verschiebung der beiden Singulets nach 8,02 und 7,92 ppm sowie eine Veränderung des Integralverhältnisses zu 1:2 tritt durch die Umsetzung der zweiten Keto-Gruppe in eine  $\alpha,\alpha$ -Dichlormethylen-Gruppe zum 1,3-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-5-benzoylbenzol **17** ein. Nach dem vollständigen Umsatz der Keto-Gruppen zu Endprodukt **MC15** ist erwartungsgemäß wieder nur noch ein einziges Singulett für die Protonen des Benzolkerns zu beobachten, das von 8,40 ppm in der Ausgangsverbindung **M5** nach 7,75 ppm im **MC15** verschoben ist.

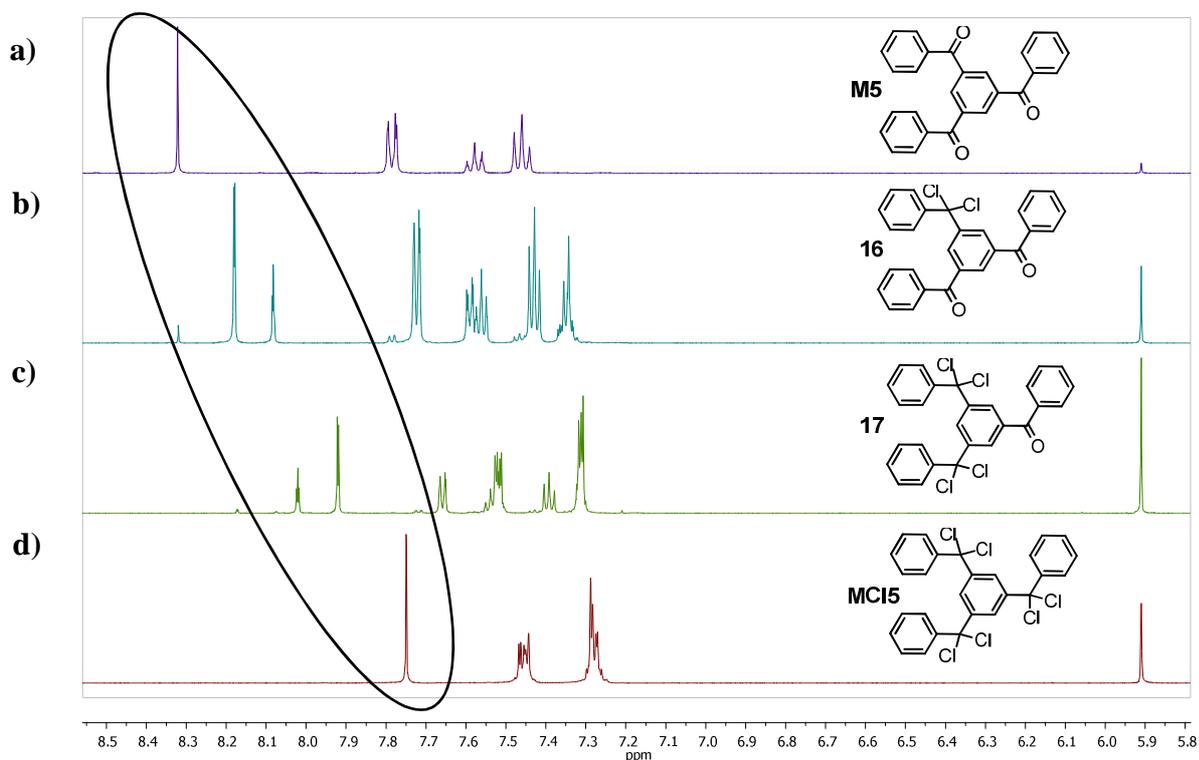


Abbildung 28: Überlagerung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **M5** (a), der zweifach-(**16**, b) bzw. vierfach chlorierten Verbindung (**17**, c) und **MC15** (d) in Tetrachlorethan- $\text{d}_2$ .

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **M5** ist das charakteristische Signal der Keto-Gruppen bei 195 ppm zu beobachten. Aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls überlagern sich die

Signale der verbleibenden Kohlenstoffatome und zeigen somit nur sechs Signalgruppen im aromatischen Bereich zwischen 138 bis 129 ppm. Bei **MCI5** hingegen weist das Fehlen des Signals bei 195 ppm bei gleichzeitiger Beobachtung eines neuen Signals bei 92 ppm auf eine erfolgreiche Umsetzung hin. Gleiches gilt für die Monomere **MCI6** bis **MCI8**.

Die resultierenden Hexachlor-Monomere wurden wie bereits erwähnt ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt. Als Reduktions- und Kupplungsreagenz wurden Dicobaltoctacarbonyl ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ )<sup>[123,124]</sup> und Chrom(II)acetat ( $\text{Cr}_2\text{ac}_4$ )<sup>[116,125]</sup> getestet. Die bei der Reaktion entstehenden Polymernetzwerke sind unlöslich und können als gelbe bis braune Pulver isoliert werden. Sie wurden nacheinander mit Methanol, Ethylacetat, 1,4-Dioxan und Chloroform extrahiert und anschließend in vier Zyklen mit superkritischem Kohlenstoffdioxid getrocknet, wie dies in vorhergehenden Kapiteln bereits beschrieben wurde.

In den Festkörper  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektren vom Polymer **P38**, das sowohl mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als auch mit  $\text{Cr}_2\text{ac}_4$  als Kupplungsreagenz hergestellt wurde, sind in beiden Fällen im Bereich von 120-150 ppm die aromatischen Signale des Polymernetzwerkes zu beobachten (Abbildung 29). Bei dem mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  synthetisierten Netzwerk **P38A** ist ein zusätzliches Signal bei 170 ppm zu beobachten. In diesem Bereich sind Signale von Säuren oder Estern zu finden, die im Zuge von Nebenreaktionen, wahrscheinlich durch  $\text{CO}_2$ -Insertion entstanden sind. Bei dem mit  $\text{Cr}_2\text{ac}_4$  synthetisierten Netzwerk **P38B** treten hingegen zwei zusätzliche Signale bei 195 ppm (für die verbleibenden Carbonylgruppen) und bei 83 ppm (im aliphatischen Bereich) auf, jedoch kein Signal bei 170 ppm. Das Vorhandensein der Carbonylsignale deutet dabei auf einen unvollständigen Umsatz hin. Aus diesem Grund wurden die weiteren Experimente und Charakterisierungen nur mit Netzwerken durchgeführt, die mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  hergestellt wurden.

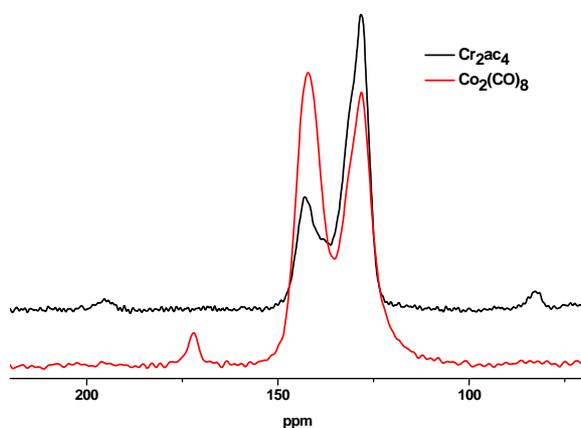


Abbildung 29: Festkörper- $^{13}\text{C}$ -CPMAS -NMR-Spektren von **P38** mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (blau) bzw.  $\text{Cr}_2\text{ac}_4$  (schwarz) als Kupplungsreagenz.

Bei der Überlagerung der Festkörper- $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektren der Monomere **M5-M8** mit den zugehörigen Polymernetzwerken **P38-P41** (Abbildung 30a-d) dient das Fehlen der Signale bei 195 ppm jeweils als Nachweis für einen vollständigen Reaktionsablauf. Die Signale zwischen 120-150 ppm können dem aromatischen Grundgerüst der Monomere und der daraus entstandenen Polymernetzwerke zugeordnet werden, während die Signale der 1,3,5-Triazin-Untereinheit (bei **M6/P39** und bei **M8/P41**) bei 170 ppm zu finden sind.

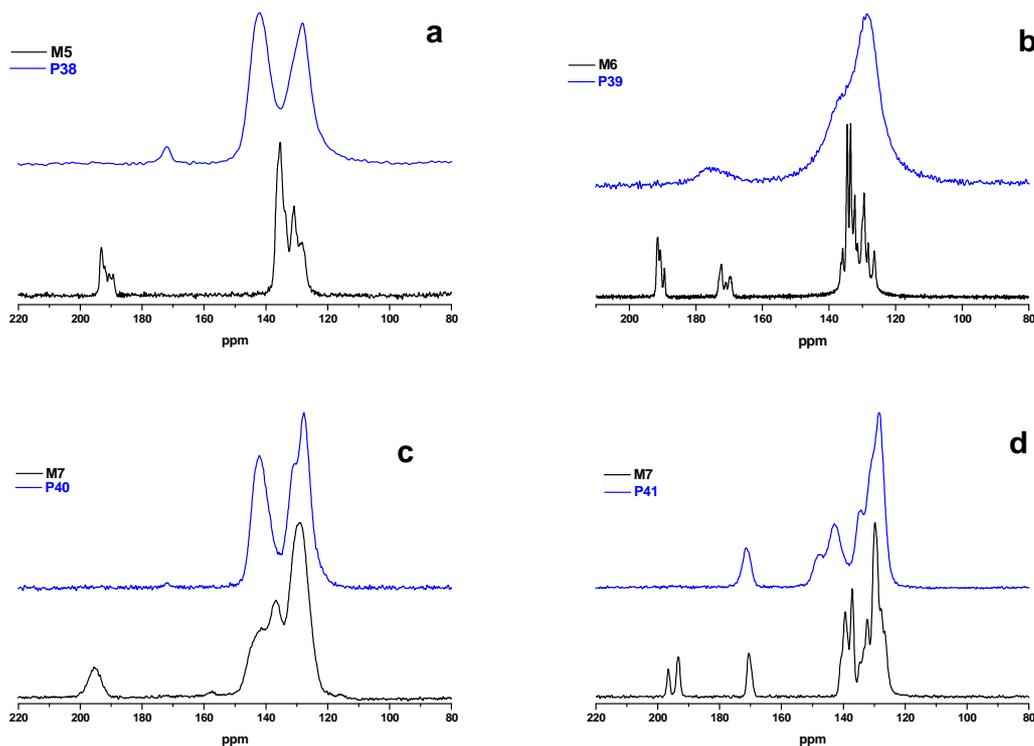


Abbildung 30:  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektren der Monomere **M5-M8** und der zugehörigen Polymernetzwerke **P38-P41**(a-d).

Die Betrachtung der thermogravimetrischen Rückstandsanalyse unter Luftatmosphäre bei  $900^\circ\text{C}$  zeigt, dass bei den Polymeren **P38** und **P39** ca. 8-9 % Rückstand verbleiben, bei den beiden anderen Polymeren **P40/P41** lediglich unter 1 %. Diese Rückstände wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES) untersucht und der Rückstand als Cobaltverbindung identifiziert. Bei den Messwerten, die deutlich unterhalb der Kalibrierungsgrenze des Gerätes liegen (30-1200  $\mu\text{g/L}$ ), wird angenommen, dass kein Cobalt im Rückstand vorliegt. Dies trifft bei dieser Serie nur bei Polymeren **P40/P41** zu. Bei den Polymeren **P38/P39** (Tabelle 29) beträgt der Cobalt-Anteil im Rückstand bei  $> 99\%$ , so dass von metallischem Cobalt ausgegangen werden kann.

Tabelle 29: Thermogravimetrische Rückstandsanalyse unter Luft bei 900°C und ICP-OES Ergebnisse der Rückstände der Polymernetzwerke P38-P41.

Polymernetzwerk	Messwerte ICP-OES [µg/L]	Cobalt im Rückstand [Gew.%]	Rückstand aus TGA (Luft) in [%]
<b>P38</b>	329	> 99	8,3
<b>P39</b>	211	> 99	8,9
<b>P40</b>	< 30	n.b.	0,8
<b>P41</b>	< 30	n.b.	0,4

#### 4.1.3 Gassorptionsuntersuchungen an der Polymernetzwerke P38-P41

Die Gassorption der Netzwerke **P38-P41** wurde sowohl mit Stickstoff und Wasserstoff (bei 77 K) als auch mit Methan und Kohlendioxid (bei 298 K) durchgeführt. Bei den Adsorptionsisothermen (Abbildung 31) sind vor allem die Bereiche zwischen 0,05 - 0,2  $p/p_0$  von besonderer Bedeutung. Der starke Anstieg des adsorbierten Volumens in diesem Bereich ist ein deutliches Zeichen für die vorhandene Mikroporosität der Netzwerke. Der starke Anstieg der Isotherme im Druckbereich oberhalb von 0,8  $p/p_0$  ist ein Hinweis auf Makroporen oder, in diesem Fall wahrscheinlicher, auf Freiräume, die zwischen den einzelnen Polymerpartikeln gebildet werden.

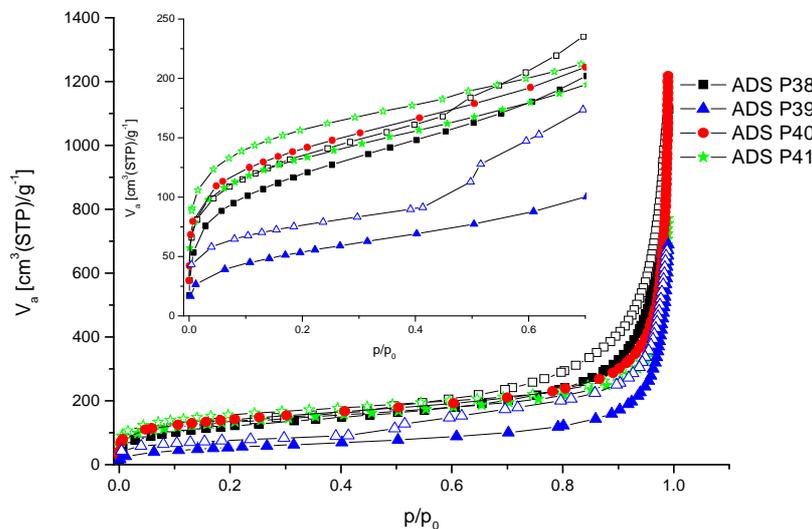


Abbildung 31: Stickstoffadsorption- (gefüllte Symbole)/Desorption- (leere Symbole) Isothermen bei 77 K für P38 (schwarze Rechtecke), P39 (blaue Dreiecke), P40 (rote Kreise), P41 (grüne Sterne). Die eingeschobene Graphik stellt einen Ausschnitt im Druckbereich  $p/p_0$  (0 bis 0,7) dar.

In Tabelle 30 sind die Gassorptionseigenschaften der Polymernetzwerke **P38-P41** zusammengefasst. Alle Netzwerke zeigen eine Type I-Isotherme, sowie eine leichte H3-Hysterese im relativen Druckbereich oberhalb von  $p/p_0 < 0,7$ . Bemerkenswert ist hierbei, dass

trotz der ähnlichen spezifischen BET-Oberflächen (Ausnahme **P39**) in den Gasadsorptionskapazitäten und den daraus berechneten Selektivitäten gewisse Trends zu erkennen sind:

Bei den Polymernetzwerken **P38** und **P39** werden Vergleich zu den Netzwerken **P40** und **P41**, die einen größeren Abstand zwischen den Knotenpunkten aufweisen (siehe Hervorhebung in Abbildung 32), kleinere Poren erwartet.

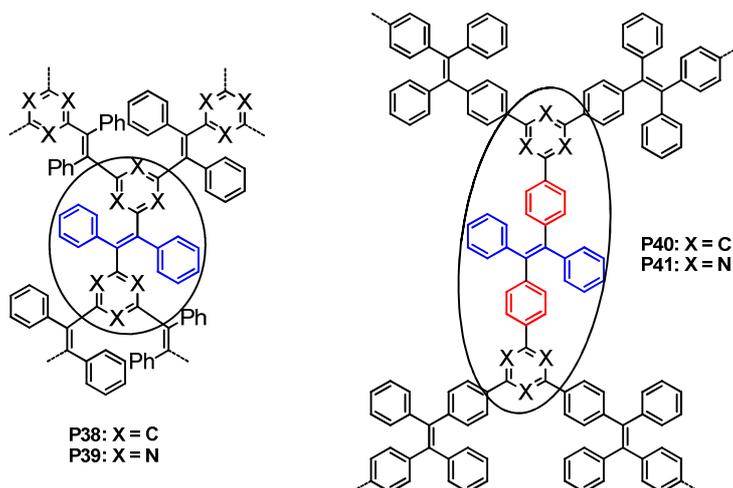


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Polymernetzwerke P38-P41. Die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Knotenpunkten ist hier rot hervorgehoben.

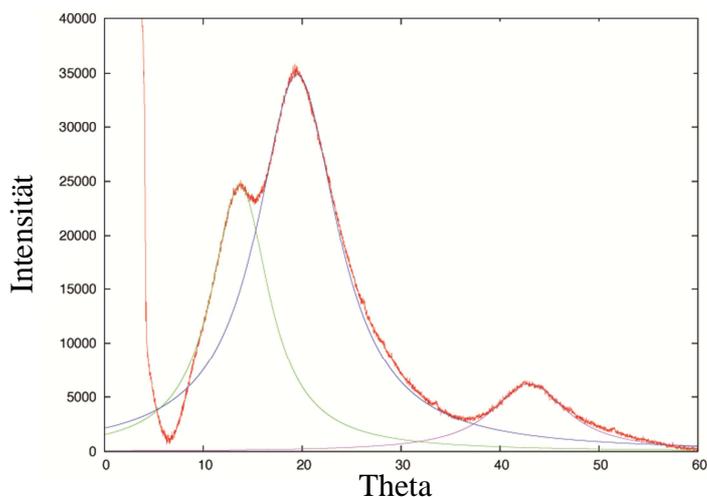
Die Gesamtkapazität von Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid wurde bei 1 Bar bestimmt und in Gewichtsprozent angegeben. Dabei wurden als Gassorptionskapazitäten moderate Werte bestimmt, für Wasserstoff maximal 0,57 Gew.% (**P40**), für Kohlendioxid 2,58 Gew.% (**P41**) sowie für Methan 0,26 Gew.% (**P40-P41**). Bei berechneten Selektivitäten für die Gaspaare Kohlendioxid/Methan und Stickstoff/Wasserstoff ist ein Trend für die Verringerung der Selektivitäten bei Vergrößerung des Knotenabstandes von 4,7 nach 3,6 ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) und 24,2 nach 19,3 ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) für die Polymere **P38** und **P40**, sowie von 4,6 nach 3,6 ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) und 18,0 nach 12,6 ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) für Polymere **P39** und **P41** zu erkennen. Somit kann eine gewisse Korrelation zwischen der chemischen Struktur der Monomere und der korrespondierender Selektivität der Polymernetzwerke hergestellt werden.

**Tabelle 30: Gasadsorptionseigenschaften der Polymernetzwerke P38-P41.**

	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	Poren- volumen (cm <sup>3</sup> /g)	H <sub>2</sub> - Kapazität [%]	CO <sub>2</sub> - Kapazität [%]	CH <sub>4</sub> - Kapazität [%]	Selektivität (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) (298 K)	Selektivität (N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> ) (77 K)
<b>P38</b>	462	1,76	0,44	1,46	0,11	4,7	24,2
<b>P39</b>	200	1,05	0,35	1,58	0,12	4,6	18,0
<b>P40</b>	502	1,87	0,57	2,54	0,26	3,6	19,3
<b>P41</b>	475	1,16	0,55	2,58	0,26	3,6	12,6

#### 4.1.4 Untersuchung von P41 mittels Pulverröntgendiffraktometrie

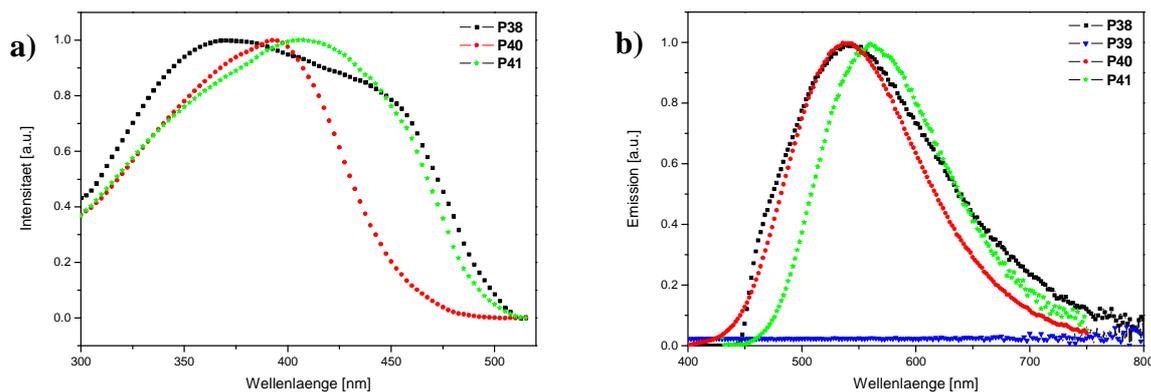
Eine pulverröntgendiffraktometrische Analyse wurde am Polymer **P41** als repräsentatives Beispiel durchgeführt (Abbildung 33). Es zeigt drei breite Reflexe mit geringer Intensität in der Weitwinkelregion von 10 bis 50 Grad. Dies ist ein Hinweis auf die hauptsächlich amorphe Struktur des Polymernetzwerkes. Diese Reflexe entsprechen Abständen von 2,1 Å, 4,5 Å und 6,45 Å korrespondierend zur periodischen Struktur der Untereinheiten in Polymer **P41** (TPE-TPE- bzw. Triazin-Triazin-Abstände).



**Abbildung 33: Pulverröntgendiffraktometrie von P41 (rot) mit mathematischer Peakdekonvolution (grün, blau, magenta).**

#### 4.1.5 Untersuchung der optischen Eigenschaften

Wie es für Polymernetzwerke basierend auf TPE-Untereinheiten zu erwarten ist, zeigen die Polymernetzwerke **P38-P41** mit Ausnahme von **P39** eine intensive Emission (siehe Abbildung 34). In Tabelle 31 werden die optischen und thermischen Eigenschaften der Polymere **P38-P41** zusammengefasst.



**Abbildung 34: Festkörper Anregungsspektren (P38-P41) mit Detektion bei 600 nm (a) und Emissionsspektren (P38-P41) mit Anregung bei 340 nm (b).**

Die Festkörper-Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) steigen von 3,5 % (**P38**) bis 25,3 % (**P41**) an, was einem AIE-Effekt zugeschrieben werden kann. Durch den Einbau der 1,3,5-Triazin-Untereinheiten in das Polymernetzwerk wird die Emissionswellenlänge des Netzwerkes von 540 nm in **P38** und **P40** um 20 nm nach 560 nm in **P41** verschoben. **P39** zeigt bei diesen Untersuchungen keinerlei Photolumineszenz, was im Vergleich mit den Polymeren **P38**, **P40** und **P41** unerwartet ist. Bei der Betrachtung der Eigenschaften von **P39** fallen sowohl die im Vergleich deutlich niedrigere spezifische BET-Oberfläche als auch eine deutliche Verbreiterung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals bei etwa 170 ppm im Festkörper-NMR-Spektrum auf, die auf strukturelle Defekte im Netzwerk **P39** hinweisen, durch die die unerwarteten optischen Eigenschaften erklärt werden können.

**Tabelle 31: Optische und thermische Eigenschaften von P38-P41.**

	UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm)	PL ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm)	PLQY [%]	Erste Abbaustufe (TGA, unter Argon, °C)
<b>P38</b>	352	540	3,5	272 (2,5 %)
<b>P39</b>	367	keine Emission	-	296 (7,9 %)
<b>P40</b>	363	540	6,5	386 (2,6 %)
<b>P41</b>	392	560	25,3	408 (1,5 %)

Auch wenn die Festkörper-Absorptionsspektren (UV/Vis) aufgrund der deutlichen Streuwirkung der Partikel und der daraus resultierenden Verbreiterung der Banden für die Bestimmung der optischen Bandlücke der Polymernetzwerke nicht verwendet werden können, kann dennoch aus den Anregungsspektren (Abbildung 34, mit Detektion bei 600 nm) die optische Bandlücke für die Polymernetzwerke **P40** und **P41** bestimmt werden. Durch Austausch des Benzolkerns gegen 1,3,5-Triazin-Untereinheiten in das Polymerrückgrat wird

eine Erniedrigung der optischen Bandlücke von 2,90 eV (**P40**) um 0,12 eV auf 2,78 eV (**P41**) festgestellt.

#### 4.1.6 Fluoreszenzlöschungsexperimente

Für die Fluoreszenzlöschungsexperimente wurde ausschließlich **P41** verwendet, da dieses Netzwerk innerhalb dieser Serie die mit Abstand höchste Emissionsquantenausbeute im Festkörper besitzt (25,3 %, vergleiche Tabelle 31). Fluoreszenzlöschungsexperimente mit elektronenarmen Nitroaromaten und elektronenreichen Polymeren mit hohen PLQY wurden von Dong *et al.* beispielweise für Polycarbazol- (PCzTPAN) und Polytriphenylamin- (PTPATPAN) Polymere mit 2,3,3-Triphenylacrylonitril- (TPAN) Seitengruppen (Abbildung 35) beschreiben. Diese Polymere zeigen eine starke aggregationsinduzierte Emission und eine ausgeprägte Neigung zur Fluoreszenzlöschung bei Wechselwirkung mit Nitroaromaten wie z.B. 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB).<sup>[140]</sup>

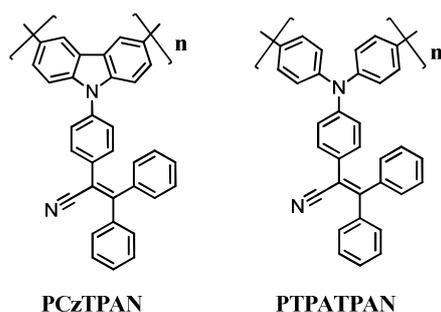
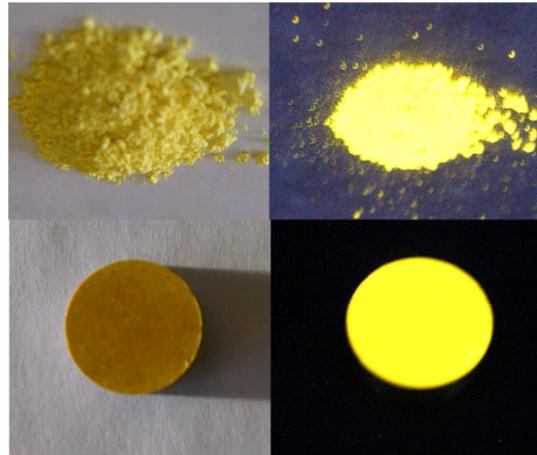


Abbildung 35: Chemische Strukturen der Polymere PCzTPAN und PTPATPAN.<sup>[140]</sup>

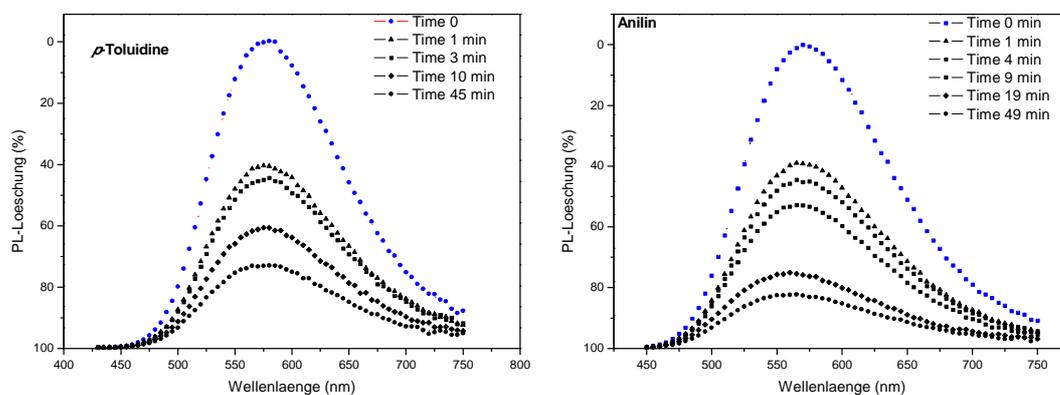
Beim Polymernetzwerk **P41** handelt es sich um ein elektronenarmes Polymernetzwerk. Somit liegt es nahe, elektronenreiche aromatische Analyten für die nachfolgenden Experimente auszuwählen. Als Analyten für die Fluoreszenzlöschungsexperimente wurden Anilin (Schmelzpunkt  $-6^{\circ}\text{C}$ , Siedepunkt  $184^{\circ}\text{C}$  und Dampfdruck 0,681 hPa bei  $20^{\circ}\text{C}$ )<sup>[141]</sup> und *p*-Toluidin (Schmelzpunkt  $45^{\circ}\text{C}$ , Siedepunkt  $200^{\circ}\text{C}$  und Dampfdruck 2,1 hPa bei  $50^{\circ}\text{C}$ )<sup>[142]</sup> gewählt. Da das Polymernetzwerk **P41** als Pulver vorliegt, wurde mittels einer handelsüblichen Presse zur Herstellung von Kaliumbromid-Presslinge für die Infrarot-Spektroskopie eine Tablette hergestellt (drei Tonnen Druck für 20 Minuten) (Abbildung 36). Für die Durchführung der Experimente wurde die **P41**-Tablette in einer geschlossenen Kammer mit dem gewählten Analyten eingebracht und die relative Fluoreszenzintensität zu den angegebenen Zeiten gemessen (Abbildung 37). Um einen gesättigten Partialdruck des Analyten in der Probenkammer zu gewährleisten, wurde der Analyt für mindestens

24 Stunden bei RT in der Probenkammer aufbewahrt, bevor die Fluoreszenzlöschungsexperimente durchgeführt wurden.



**Abbildung 36: Polymer P41 unter normalem Licht (links) und unter UV (rechts), als Pulver (oben) und als Tablette (unten) wurde mit einem Druck von drei Tonnen gepresst.**

Für *p*-Toluidin wurde eine Verminderung der Fluoreszenzintensität um 41 % nach einer Minute festgestellt. Beim Ende der Untersuchung nach 45 Minuten beträgt die PL-Löschung 73 %. Für Anilin als Analyt wurde eine Verminderung der Fluoreszenzintensität von 39 % nach einer Minute und eine maximale PL-Löschung von 82 % nach 49 Minuten beobachtet. Diese starke Fluoreszenzlöschung sollte auf eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen aromatischen Analyten und dem elektronenverarmten Triazinbasierten Netzwerk **P41** zurückgehen. Die signifikante Wechselwirkung der aromatischen Amine (Anilin bzw. *p*-Toluidin) mit dem Polymernetzwerk **P41** bereits nach einer Einwirkungszeit von einer Minute prädestiniert **P41** als potentiellen Kandidaten für die Detektion von aromatischen Aminen in der Raumluft. Insbesondere vor dem Hintergrund, dass viele aromatische Amine als Stoffe mit akuter oder chronischer Gesundheitsgefährdung eingestuft werden, ist dies eine interessante Anwendung.<sup>[141,142]</sup>



**Abbildung 37: Fluoreszenzlöschung mittels *p*-Toluidin und Anilin im Festkörper.**

---

#### 4.1.7 Zusammenfassung und Ausblick

Vier neue mikroporöse Polymernetzwerke, **P38-P41**, wurden mittels einer reduktiven Polyolefinierungsreaktion ausgehend von Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-substituierten aromatischen Monomeren mit Cobaltoctacarbonyl oder Chrom(II)acetat als Kupplungsreagenz synthetisiert. Da das Festkörper- $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektrum des Polymernetzwerks **P38B**, das mit  $\text{Cr}_2\text{ac}_4$  als Kupplungsreagenz synthetisiert wurde, im Gegensatz zu dem mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  synthetisierten Netzwerk **P38A** noch Carbonyl-Signale bei 195 ppm zeigt, die auf einen unvollständigen Reaktionsumsatz hinweisen, wurde in weiteren Verlauf der Arbeit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als bevorzugtes Kupplungsreagenz verwendet. Bei den Gassorptionsuntersuchungen wurden moderate Gassorptionskapazitäten ermittelt. Die Höchstwerte der Kapazitäten für Wasserstoff liegen bei 0,57 Gew.% (**P40**), für Kohlenstoffdioxid bei 2,58 Gew.% (**P41**) sowie für Methan bei 0,26 Gew.% (**P40-P41**). Bei den berechneten Selektivitäten für die Gaspaare Kohlendioxid/Methan und Stickstoff/Wasserstoff ist ein Trend für eine verringerte Selektivität (3,6 bzw. 4,7 ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) und 19,3 bzw. 24,2 ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ )) für Polymer **P40** im Vergleich zu Polymer **P38**, sowie für Polymer **P41** im Vergleich zu Polymer **P39** (3,6 bzw. 4,6 ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) und 12,6 bzw. 18,0 ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ )) zu beobachten.

Das Polymernetzwerk **P41** (Abbildung 38), bestehend aus 1,3,5-Triazin-Untereinheiten als Abstandhalter zwischen den AIE-aktiven Tetraphenylethylen-Untereinheiten, zeigt im Festkörper eine intensive gelbe Emission mit einem Maximum bei 560 nm und einer hohen PLQY von 25,3 %. Die spezifische BET-Oberfläche liegt bei 475  $\text{m}^2/\text{g}$ . Diese Kombination von Mikroporosität und einer intensiven Fluoreszenz im Festkörper (basierend auf dem AIE-Effekt) prädestiniert **P41** mit seinen elektronenverarmten 1,3,5-Triazin-Untereinheiten als Kandidaten für weitere Untersuchungen mit elektronenreichen Gast-Molekülen. Darüber hinaus zeigen erste Fluoreszenzlöschungsexperimente eine deutliche Reaktion mit Dämpfen von aromatischen Aminen mit einer Fluoreszenzlöschung nach einer Minute von 41 % für *p*-Toluidin und 39 % für Anilin. Röntgenpulverdiffraktometrische Messungen am Polymer **P41** ergaben eine hauptsächlich amorphe Struktur des Polymernetzwerkes.

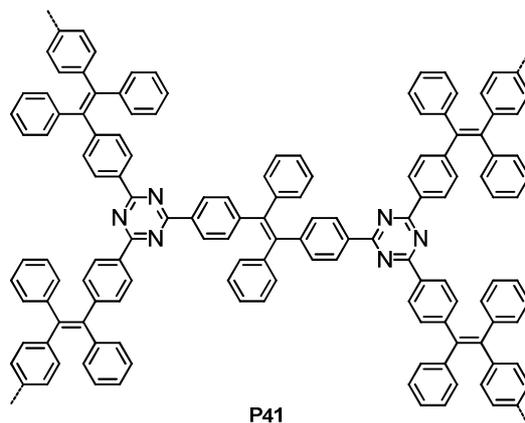


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Polymernetzwerkes P41

Für weiterführende Experimente bietet es sich an, sich an Polymer **P41** als Leitstruktur zu orientieren. In Abbildung 39 ist eine mögliche Struktur potentieller Tektone für weiterführende Studien abgebildet. Dabei kann die *p*-Benzoylphenyl-Untereinheit als Vorläufer für die Ausbildung von TPE-Einheiten eingesetzt werden.

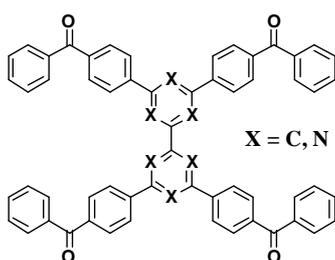


Abbildung 39: Chemische Struktur eines potentiellen Tektons für weiterführende Studien an TPE-basierten Polymernetzwerken.

## 4.2 Tetraphenylethylen-basierte MPNs aus Tektonen mit vier Verknüpfungspunkten

### 4.2.1 Einleitung

In Kapitel 4.1 wurde die Synthese und Charakterisierung von Polymernetzwerken mit 1,3,5-substituierten Aromaten als Knotenpunkte beschrieben. In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der Verwendung vierfach substituierten Aromaten. Dabei sollen die Einflüsse, die sich aus der sterischen Ausrichtung der Knotenpunkte ergeben, und der Einfluss des konjugierten  $\pi$ -Systems auf die optischen Eigenschaften der erhaltenen Netzwerke untersucht werden.

Während bei den 1,3,5-substituierten Systemen aus Kapitel 4.1 zwar eine gewisse  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung entlang des Polymerrückgrats vorliegt, ist formal betrachtet, zwischen den aktiven Tetraphenylethylen-Einheiten (TPE) keine Konjugation vorhanden. Wird die TPE-Einheit als Knotenpunkt verwendet, ist hingegen eine vollständige Konjugation (*cis*- und *trans*-Ausrichtung bezogen auf die tetraarylierte Doppelbindung) vorhanden, allerdings existiert lediglich eine Kreuzkonjugation bezogen auf die geminalen Aryle (siehe dazu auch Abbildung 40).

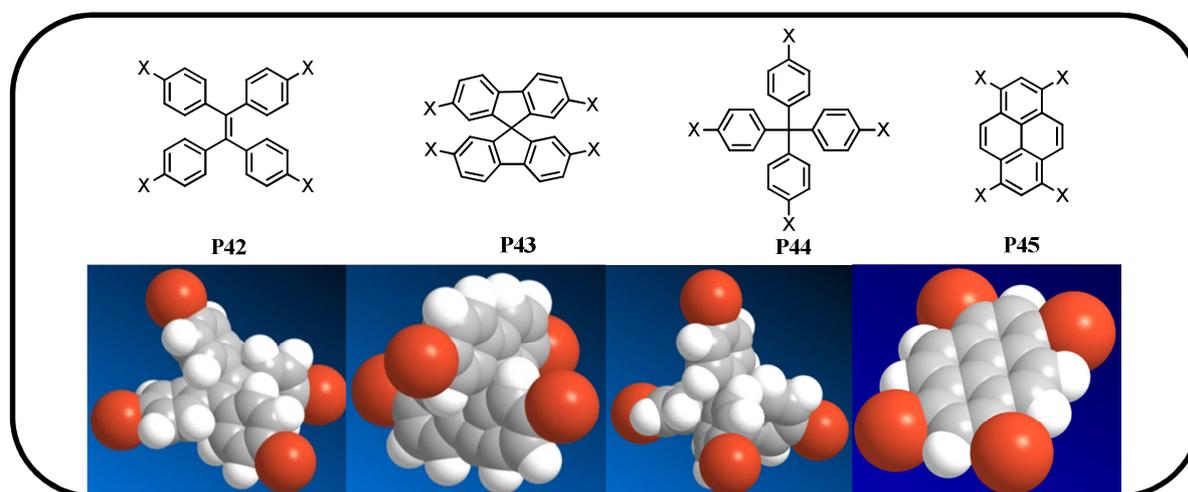


Abbildung 1: Chemische Struktur der TPE-, Spirobifluoren- und Tetraphenylmethan-, Pyren- basierten Tektonen und die zugehörigen Kalotten-Modelle

Zu den tetrafunktionierten Tektonen, die in dieser Arbeit verwendet werden, gehören außerdem Spirobifluoren-, Tetraphenylmethan- sowie Pyren-basierte Derivate. Wird Spirobifluoren als Knotenpunkt eingesetzt, wird im Netzwerk eine vollständige Konjugation

entlang jeder Fluoren-Achse, jedoch nicht zwischen den Achsen erhalten, da diese im Spirobifluoren orthogonal zueinander ausgerichtet sind. Bei Tetraphenylmethan als Knotenpunkt ist die Konjugation durch den zentralen „Methyl“-Kohlenstoff unterbrochen. Bei dem 1,3,6,8-substituierten Pyren stehen die 1,6-, 1,8-, 3,6- und 3,8-Positionen zueinander in Konjugation, die 1,3- und 6,8-Positionen nicht. In Abbildung 40 sind die räumlichen Ansprüche der in den Polymeren **P42-P45** verwendeten Tektone auf der Basis eines Kalottenmodells visualisiert. Aus dieser Darstellung kann ein erster Eindruck der zu erwartenden dreidimensionalen Strukturen gewonnen werden.

Abbildung 41 ist stellvertretend das TPE-basierte MPN (Polymer **P42**) als Beispiel für ein Netzwerk mit tetrafunktionalisierten Knotenpunkten dargestellt. Die aus dem 1,1,2,2-Tetrakis(4-benzoylphenyl)ethylen (**M9**) stammende tetrafunktionalisierte Untereinheit ist hierbei blau hervorgehoben und schwarz eingrahmt. Wie bereits im vorherigen Kapitel 4.1 wird die reduktive Polyolefinierungsreaktion der ( $\alpha,\alpha$ -Dichlorbenzyl)aren-Monomere mit Cobaltocta-carbonyl als Kupplungsreagenz durchgeführt. Die während der Reaktion neu gebildeten TPE-Untereinheiten sind rot hervorgehoben. Die weitere Ausdehnung des Netzwerkes ist mit den gestrichelten Bindungen angedeutet. Wird der „Leserahmen“ (graue Einrahmung) verschoben, sind für **P42** weitere TPE-Untereinheiten zu erkennen.

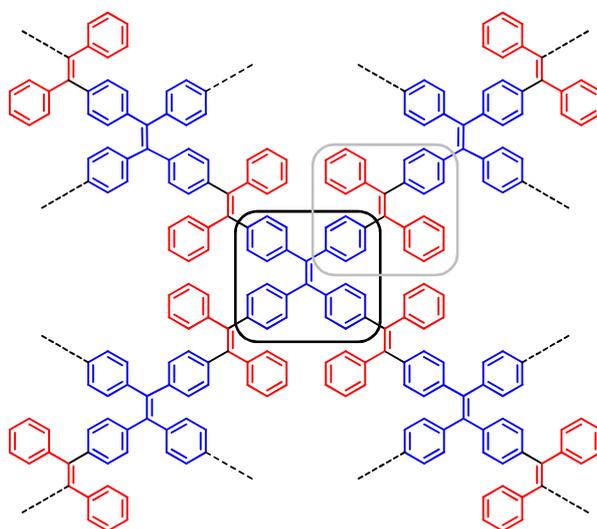


Abbildung 41: Idealisierte Struktur des Polymernetzwerkes **P42**.

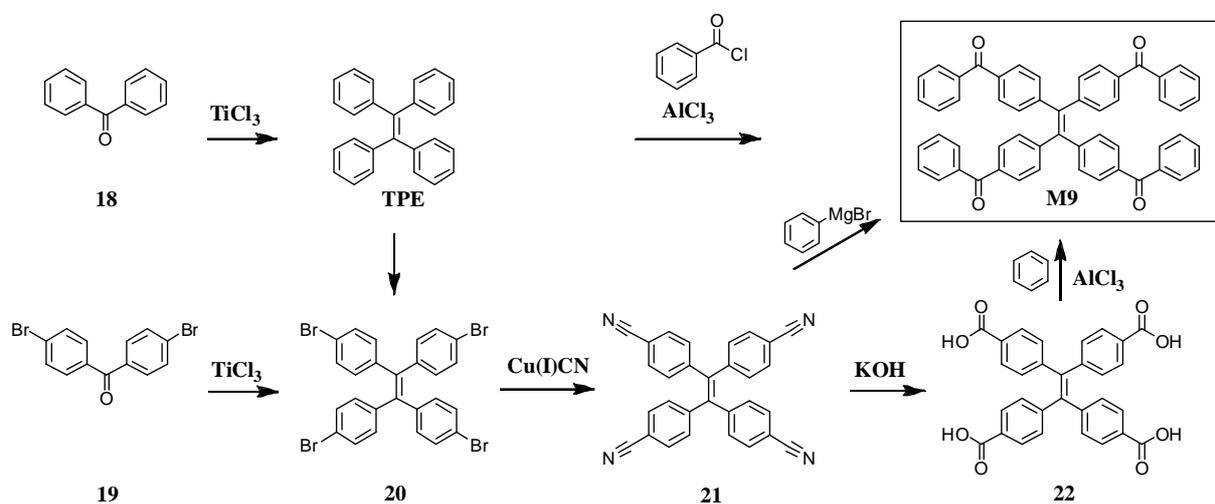
#### 4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Im diesem Unterkapitel wird zuerst die Synthese der Monomere **M9-M12** beschrieben, angefangen mit dem TPE-basierten System, gefolgt von Spirobifluoren- und Tetraphenylmethan-basierten Systemen und zuletzt dem Pyren-basierten System. Anschließend wird wie

bereits im Kapitel 4.1 die Transformation zu den Tetra( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)aren-Monomeren und die reduktiven Polyolefinierungsreaktion eingegangen, gefolgt von den Gassorptions- und optischen Untersuchungen an den resultierenden Polymernetzwerken.

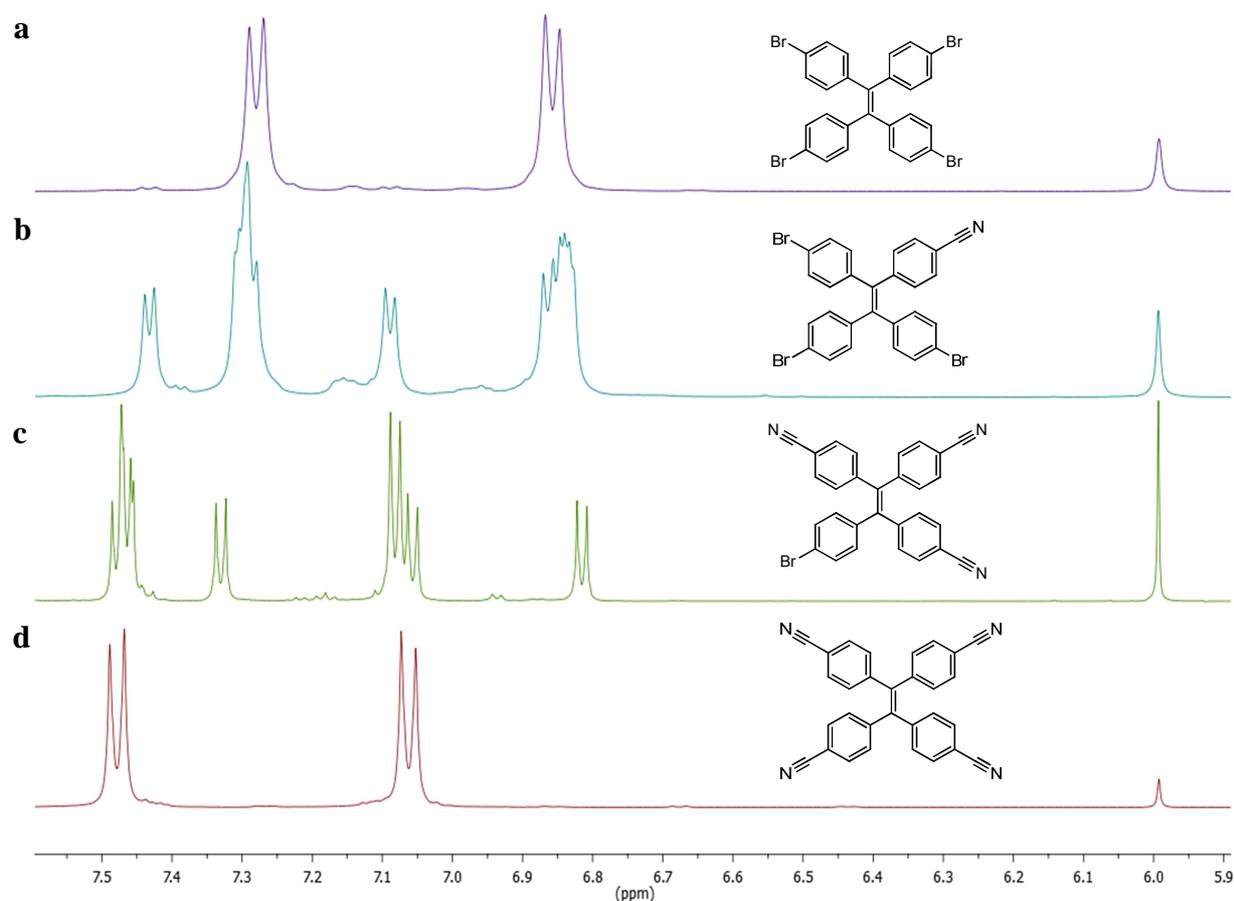
#### 4.2.2.1 Synthese von 1,1,2,2-Tetrakis(4-benzoylphenyl)ethylen (M9)

Für die Herstellung von 1,1,2,2-Tetrakis(4-benzoylphenyl)ethylen (**M9**) sind mehrere Syntheserouten vorstellbar (Schema 8). Basierend auf der Syntheseroute für Monomer **M7** (Schema 7, Kapitel 4.1) kann 1,1,2,2-Tetraphenylethylen (**TPE**) über eine McMurry-Reaktion<sup>[143]</sup> ausgehend von Benzophenon (**18**), synthetisiert werden, das kommerziell erhältlich ist. Tetrakis(4-bromphenyl)ethylen (**20**) wird anschließend nach dem Protokoll von Vyas *et al.*<sup>[144]</sup> durch Bromierung von **TPE** mit einer Ausbeute von 90 % erhalten. Verbindung **20** kann durch den direkten Umsatz von 4,4'-Dibrombenzophenon (**19**) in einer McMurry-Reaktion mit einer Ausbeute von 79 % erhalten werden. Die nachfolgende Transformation der funktionellen Gruppen zu der Tetranitrilverbindung **21** (analog zur Syntheseroute von **M7**) liefert das gewünschte Tetrakis(4-cyanophenyl)ethylen (**21**) mit einer Ausbeute von 32 %. Da Nitrile eine Tendenz zu Trimerisierungen zeigen,<sup>[145,146]</sup> ist die Ausbeute zusätzlich verringert. Der anschließende vierfache, nukleophile Angriff von Phenylmagnesiumbromid auf die Nitril-Funktionen gefolgt von der Hydrolyse des intermediär gebildeten Imins liefert das gewünschte Monomer **M9**. Alternativ kann die Synthese wie bei den Monomeren **M5** und **M8** über eine klassische basische Verkohlung der Nitrile zu Carbonsäuren mit anschließender Aktivierung der Carbonylfunktion zum Carbonsäurechlorid durch Reaktion mit Thionylchlorid und konsekutiver Friedel-Crafts-Acylierung durchgeführt werden. Allerdings stellte sich die direkte Acylierung von **TPE** mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid als Katalysator als die effektivere Methode heraus. Das gewünschte Monomer wurde in einer Stufe mit 74 % Ausbeute erhalten.



Schema 8: Übersicht der verschiedenen Synthesestrategien für die Herstellung von **M9**.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Tetrakis(4-bromphenyl)ethylen (**20**) und Tetrakis(4-phenylcyano)ethylen (**21**) zeigen erwartungsgemäß aufgrund der Molekülsymmetrie jeweils zwei Dubletts (**20**: 7,28 ppm und 6,86 ppm, Kopplungskonstante von 8,5 Hz; **21**: 7,48 ppm und 7,06 ppm, Kopplungskonstante 8,3 Hz) (Abbildung 42). Dabei sind die Dubletts der Tetranitril-Verbindung **21** im Vergleich zum Tetrabromid **20** zu tiefem Feld verschoben. Bei dieser Reaktion konnten zwei Intermediate (die Tribrommononitril- sowie die Monobromtrinitril-Verbindung) isoliert und ebenfalls im  $^1\text{H-NMR}$  charakterisiert werden.



**Abbildung 42:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Tetrakis(4-bromphenyl)ethylen (a) und Tetrakis(4-cyanophenyl)ethylen (d) sowie der isolierten Tribrommononitril- (b) und Monobromtrinitril- (c) Intermediate aufgenommen in Tetrachlorethan- $\text{d}_6$ .

Aufgrund der geringeren Symmetrie werden dabei zusätzliche Signale beobachtet. Aus der Überlagerung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Tetrabrom-, Tetranitrilverbindung, sowie der beiden Intermediate ist die Lage der Protonen an den Brom- bzw. den Nitril-funktionalisierten Aromaten ersichtlich. Während bei Tribrommononitril-TPE zwei Dubletts bei 7,45 und 7,06 ppm sowie eine Überlagerung der Signale zu Multipletts bei etwa 7,28 und 6,86 ppm zu

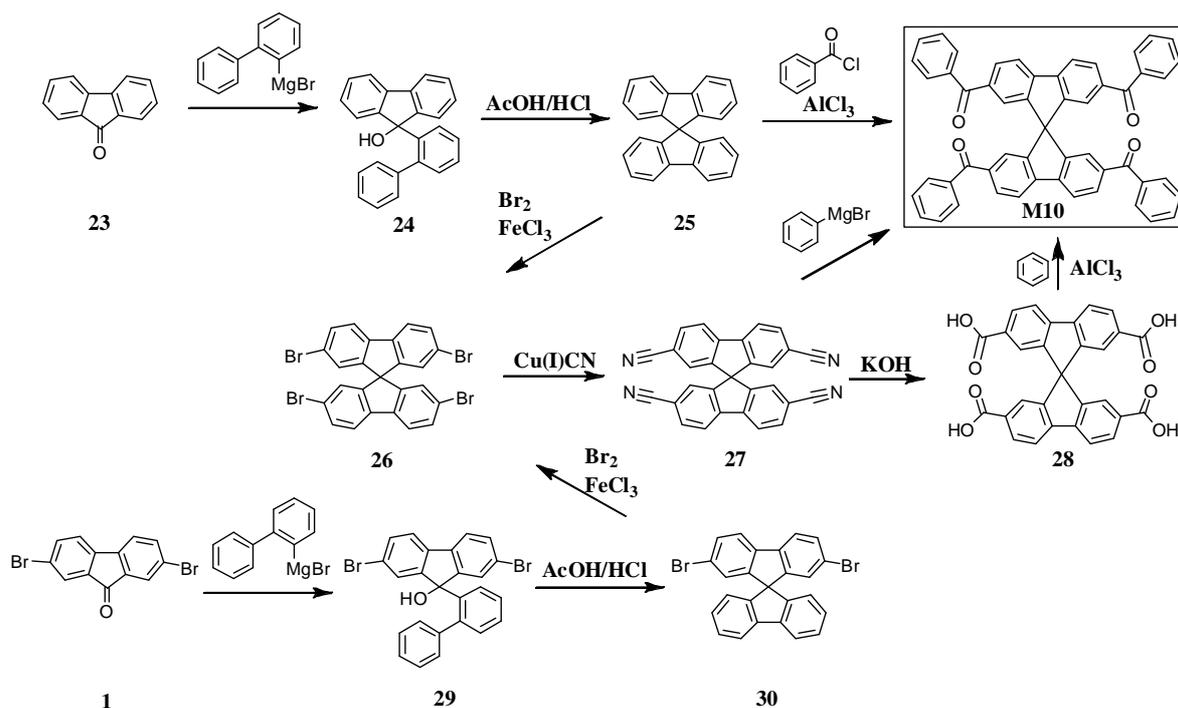
---

beobachten sind, ist die Lage der Signale bei Monobromtrinitril-TPE genau umgekehrt. Aufgrund der geringen Ausbeute von Tetrakis(4-cyanophenyl)ethylen (**21**) und der aufwendigen Trennung von den ebenfalls entstandenen Intermediaten hat sich die direkte Friedel-Crafts-Acylierung von 1,1,2,2-Tetraphenylethylen (**TPE**) mit Benzoylchlorid als die effizientere Syntheseroute erwiesen. Dabei wird ausgenutzt, dass bei einer Friedel-Crafts-Acylierung aus elektronischen Gründen nur die *ortho*- und *para*-Position von monosubstituierten Benzolringen besonders aktiviert sind. Aufgrund der sterischen Wechselwirkungen ist bei TPE jedoch lediglich die *para*-Position begünstigt, somit konnte das 1,1,2,2-Tetrakis(4-benzoylphenyl)ethylen (**M9**) als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 74 % isoliert werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M9** (siehe dazu Abbildung 45a, Seite 98) sind die charakteristischen Signale der neu eingeführten Benzoylgruppen als *pseudo*-Triplet bei 7,57 ppm (4H), einem *pseudo*-Triplet bei 7,46 ppm (8H) und einem Dublett bei 7,72 ppm (8H) zu finden. Außerdem treten die verbleibenden beiden Dubletts des AB-Systems des vierfach substituierten TPE Kerns bei 7,73 und 7,21 ppm auf (8H, Kopplungskonstante von 8,4 Hz). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 46a, Seite 97) ist das charakteristische Signal bei 196 ppm für die Carboxylgruppen zu beobachten. Im aromatischen Bereich zwischen 150 bis 125 ppm werden die erwarteten neun Signale beobachtet.

#### 4.2.2.2 Synthese von 2,2',7,7'-Tetrabenzoyl-9,9'-spirobifluoren (**M10**)

Ausgehend von den Erfahrungen zu den Synthesen von **M5-M9** können auch für 2,2',7,7'-Tetrabenzoyl-9,9'-spirobifluoren (**M10**) verschiedene Routen als aussichtsreich betrachtet werden. Zum Aufbau des Spirobifluoren-Grundgerüsts konnte auf bereits etablierte Syntheserouten zurückgegriffen werden: Erstmals wurde die Friedel-Crafts-Zyklisierung-Kondensation von 2-Phenyltriphenylcarbinol zum 9,9-Diphenylfluoren von Ullman *et al.* 1905 beschrieben.<sup>[147]</sup> Clarkson *et al.*<sup>[148]</sup> wendeten diese Synthesestrategie 1930 zur Herstellung von Spirobifluoren an. 2001 haben Wu *et al.*<sup>[149]</sup> ein modifiziertes und vereinfachtes Syntheseprotokoll vorgestellt. Die modifizierte Route beginnt entweder mit dem bromierten- (**1**) oder unbromierten- (**23**) 9-*H*-Fluorenon (Schema 9). Das jeweilige Fluorenon wird nukleophil von 2-Biphenylmagnesiumbromid angegriffen und der erhaltene Alkohol (**24** bzw. **29**) in einer Friedel-Crafts-Zyklisierung-Kondensation zu der Spirobifluoren-Verbindung (**25** bzw. **30**)<sup>[150]</sup> umgesetzt.



Schema 9: Synthesestrategie zur Herstellung von **M10** ausgehend von **9H-Fluorenon** (**23**) und **2,7-Dibrom-9H-fluorenon** (**1**).

2,2',7,7'-Tetrabromspirobifluoren wurde aus diesen Verbindungen nach dem Protokoll von Pei *et al.*<sup>[151]</sup> mit Brom und Eisen(III)-Chlorid als Katalysator erhalten. Bei der Verwendung von 2,7-Dibromfluorenon (**1**) als Edukt ist von Vorteil, dass bei der Bromierungsreaktion nur noch eine zweifache Bromierung notwendig ist. Dadurch wird die Anzahl der Intermediate verringert und die Aufreinigung erleichtert. Die folgende Transformation der Bromsubstituenten zu Nitril-Gruppen, die analog zur Synthese von **M9** durchgeführt wurde, lieferte das gewünschte 2,2',7,7'-Tetracyanospirobifluoren **27** mit einer Ausbeute von 35 %. Die Ausbeuten der Tetranitril-Spezies liegen somit für **M9** und das Monomer **M10** in der gleichen Größenordnung.

In Abbildung 43 a-b (Seite 95) ist ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 2,2',7,7'-Tetrabrom- mit 2,2',7,7'-Tetracyanospirobifluoren abgebildet. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2,2',7,7'-Tetrabromspirobifluoren **26** sind aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls nur drei Signalgruppen zu beobachten, ein Dublett bei 7,71 ppm (Kopplungskonstante 8,1 Hz), ein Dublett vom Dublett bei 7,59 ppm (Kopplungskonstanten 8,1 Hz und 1,8 Hz) sowie ein Dublett bei 6,89 ppm (Kopplungskonstante 1,8 Hz). 2,2',7,7'-Tetracyanospirobifluoren (**27**) zeigt erwartungsgemäß das gleiche Aufspaltungsmuster, die Signale sind allerdings durch die Entschirmung, die durch die Erweiterung des konjugierten  $\pi$ -Systems durch die Nitril-Gruppen auftritt, tiefeldverschoben (8,06 ppm, 7,82 ppm und 7,01 ppm). Im <sup>13</sup>C-NMR-

---

Spektrum des Tetrabromids **26** sind aufgrund der Symmetrie erwartungsgemäß nur sieben Signale zu beobachten, darunter das für den Spiro-Kohlenstoff charakteristische aliphatische Signal bei 65,7 ppm. Nach der Transformation zum Tetranitril **27** tritt ein zusätzliches Signal bei 113,5 ppm für die neu eingeführten Nitril-Gruppen auf. In Analogie zu der Syntheseroute von **M7** wurde die Nitril-Spezies **27** mit Phenylmagnesiumbromid nukleophil umgesetzt, das intermediär entstandene Imin hydrolysiert und das gewünschte Monomer 2,2',7,7'-Tetrakisbenzoyl-9,9'-spirobifluoren (**M10**) wird mit einer Ausbeute von 50 % erhalten.

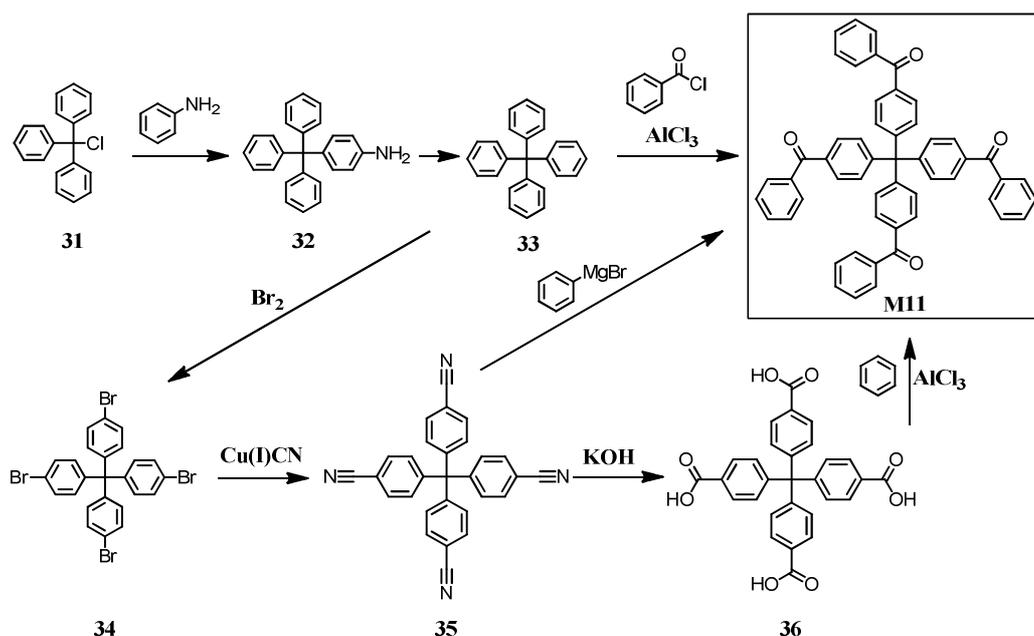
Der zweite Syntheseweg zu **M10** über eine direkte Friedel-Crafts-Acylierung des unbromierten Spirobifluorens (**25**) mit Benzoylchlorid zeigte wie bei **M9** eine größere Effizienz und höhere Ausbeuten bei geringerer Anzahl an Reaktionsschritten und ist daher zu bevorzugen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M10** (siehe Abbildung 45b, Seite 98) sind die charakteristischen Signale der neu eingeführten Benzoylgruppen als *pseudo*-Triplet bei 7,59 ppm (vier Protonen), einem *pseudo*-Triplet bei 7,46 ppm (acht Protonen) und einem Dublett bei 7,73 ppm (acht Protonen) zu finden. Die Protonen des Spirobifluoren-Grundgerüsts treten als Signale bei 8,04 ppm (Dublett, Kopplungskonstante 8,0 Hz), 7,86 ppm (Dublett vom Dublett, Kopplungskonstanten 8,0 Hz und 1,4 Hz) und bei 7,41 ppm (Dublett, Kopplungskonstante 1,4 Hz) auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 46b, Seite 99) ist das charakteristische Signal für die Carboxylgruppen bei 196 ppm und das Signal für den Spiro-Kohlenstoffatom bei 78 ppm zu beobachten. Zwischen 150 bis 120 ppm sind die erwarteten zehn Signale für aromatische Kohlenstoffe zu beobachten.

#### 4.2.2.3 Synthese von Tetra(4-benzoylphenyl)methan (**M11**)

Die Synthese von Tetra(4-benzoylphenyl)methan (**M11**) begann mit dem kommerziell erhältlichen Triphenylmethylchlorid (**31**) nach dem Protokoll von Lu *et al.*,<sup>[152]</sup> das in einer nukleophilen Substitution mit Anilin umgesetzt wurde (Schema 10). Die nachfolgende Deaminierung von **32** mittels Diazotierung mit Amylnitril lieferte das Tetraphenylmethan (**33**) in einer Gesamtausbeute über beide Stufen von 93 %. **33** wird in der Literatur als bräunliches Pulver beschrieben, nach einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit Dichlormethan wurde jedoch ein weißer Feststoff erhalten. Die gemessenen NMR-Spektren stimmen mit den Literaturangaben überein. Ausgehend von Tetraphenylmethan (**33**) können auch bei der Synthese von **M11** verschiedenen Syntheserouten verfolgt werden.

Bei dem ersten möglichen Syntheseweg wurde Tetrakis(4-bromphenyl)methan (**34**) durch Bromierung mit elementarem Brom erhalten (säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit Chloroform ergibt einen weißer Feststoff, Ausbeute 96 %). Die folgende Transformation der Bromid-Gruppen zu der Tetranitril-Verbindung **35**, dem Protokoll aus der Syntheseroute von **M9** folgend, lieferte das gewünschte Tetrakis(4-cyanophenyl)methan **35** mit einer Ausbeute von 21 %.



Schema 10: Synthesestrategie zur Herstellung von **M11** ausgehend von Triphenylmethylchlorid (**31**).

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tetrakis(4-bromphenyl)methan (**34**) sind aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung nur zwei Dubletts bei 7,39 und 7,01 ppm (Kopplungskonstante 8,7 Hz, siehe Abbildung 43c) zu beobachten. Tetra(4-cyanophenyl)methan (**35**) zeigt wie erwartet das gleiche Aufspaltungsmuster, die Signale sind allerdings tieffeldverschoben (7,64 und 7,27 ppm). Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Tetrabromids **34** sind aufgrund der Symmetrie fünf Signale zu beobachten, mit dem charakteristischen Signal im aliphatischen Bereich bei 63,8 ppm für den Spiro-Kohlenstoff. Nach der Umwandlung zum Tetranitril **35** ist zusätzlich ein weiteres Signal für die neu eingeführte Nitril-Funktionen bei 111,9 ppm zu beobachten.

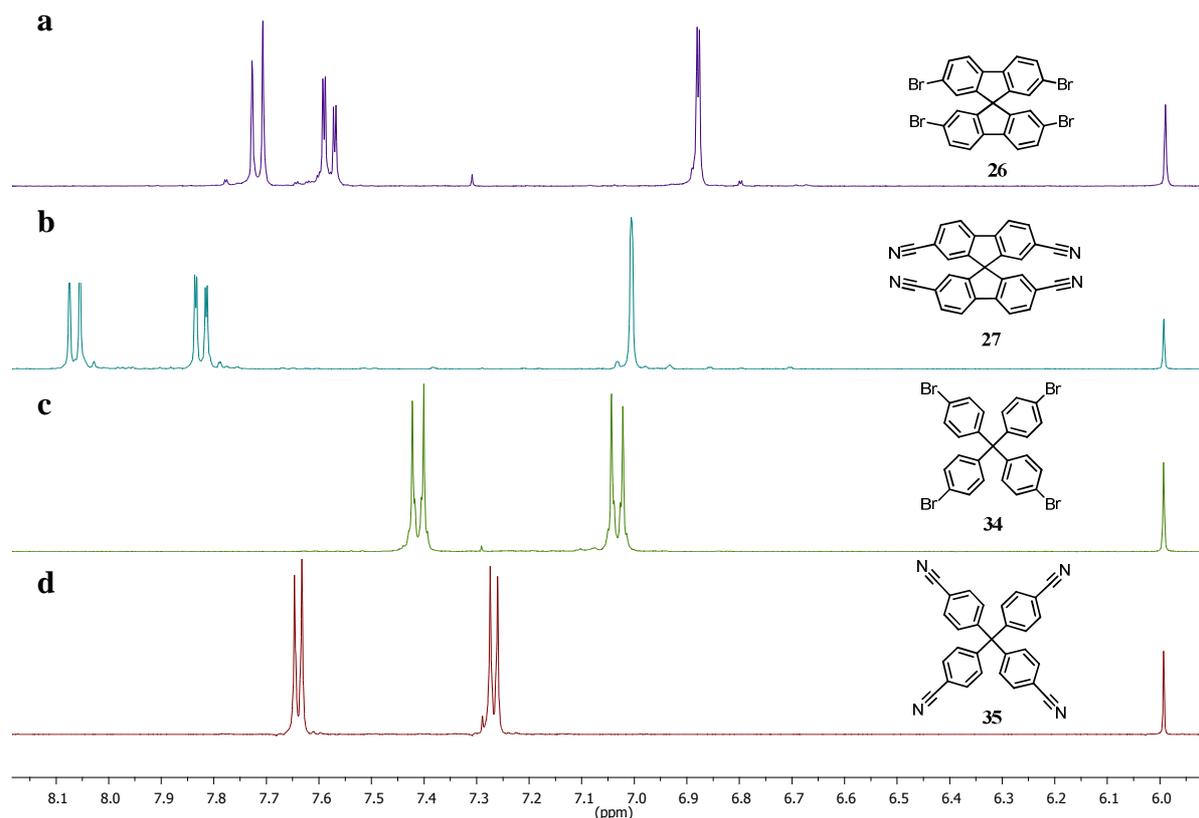


Abbildung 43:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Tetrabrom- bzw. Tetranitril-funktionalisierten Spirobifluorens (a: 26; b: 27) und Tetraphenylmethan (c: 34; d: 35) aufgenommen in Tetrachlorethan- $d_6$ .

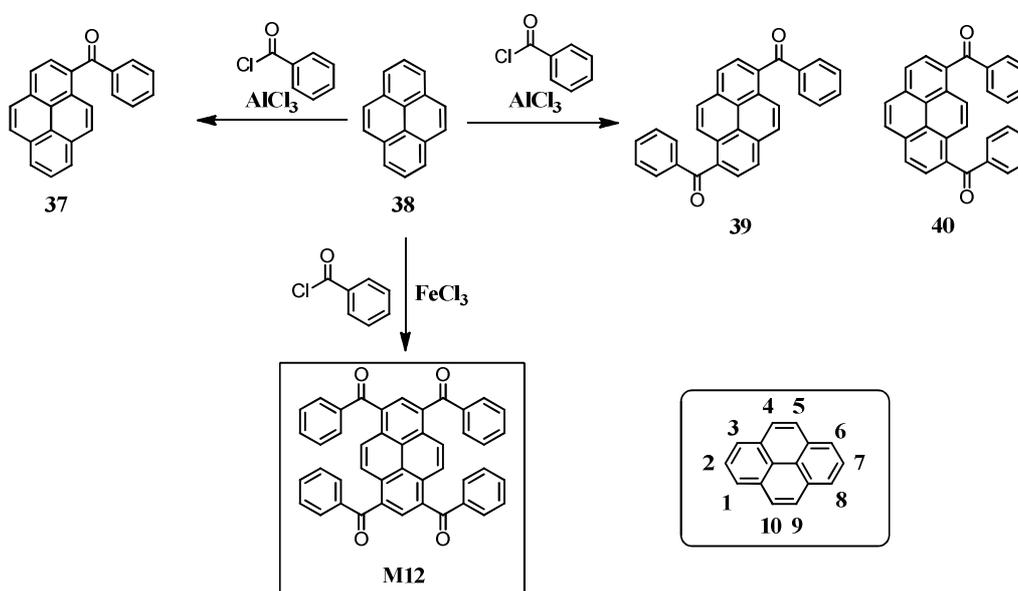
Wie bei den vorher vorgestellten Mooleren **M9** und **M10** wurde nach ersten Versuchen für die Synthese von **M11** die direkte vierfache Friedel-Crafts-Acylierung ausgehend von Tetraphenylmethan (**33**) (Ausbeute 20 %) durchgeführt. Die Ausbeute von **M11** ist geringer als die des Spirobifluoren-basierten Monomers **M10** (35 %) und signifikant geringer als die des TPE-baiserten Monomers **M9** (74 %). In der Reaktionsmischung zu **M11** kann sowohl Mono- als auch Bisbenzoyltetraphenylmethan nachgewiesen werden, der Umsatz ist daher nicht vollständig. Eine Optimierung der Reaktionsbedingung ist aber durchaus denkbar.

#### 4.2.2.4 Synthese von 1,3,6,8-Tetrakisbenzoylpyren (**M12**)

Auch wenn für die Synthese von 1,3,6,8-Tetrakisbenzoylpyren (**M12**) ebenfalls der Weg über die entsprechenden Tetrabromid- und Tetranitril-Verbindungen vorstellbar ist, ergab die Literaturrecherche, dass eine Syntheseroute für Tetrakisbenzoylpyren über eine Direkt-Acylierung mit Benzoylchlorid bereits von Scholl *et al.*<sup>[153]</sup> beschrieben wurde. Die Zugänglichkeit der jeweiligen Positionen im Pyren variiert sehr stark. Dass die elektronenreiche 1-Position über eine elektrophile Substitution einfacher zugänglich ist als die

anderen Positionen des Pyrens, spiegelt sich auch in der Anzahl der in der Literatur bekannten Pyren-Derivaten wieder.<sup>[154-163]</sup>

Die elektrophile Friedel-Crafts-Acylierung mit Benzoylchlorid am Pyren wurde bereits von Vollmann *et al.*<sup>[164]</sup> 1937 in Liebigs Annalen der Chemie beschrieben. Die jeweiligen Mono-, Di- und Tri-Acylierungsprodukte lassen sich durch die Kontrolle der Stöchiometrie von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid erhalten (siehe Schema 11). Das Tetraacylierungsprodukt wird in guten Ausbeuten nach dem Syntheseprotokoll von Scholl *et al.* mit Benzoylchlorid und Eisen(III)chlorid als Katalysator erhalten, auch wenn das Produkt im Patent von 1935 irrtümlicherweise als 3,5,8,10-Tetrabenzoylpyren beschrieben wurde.<sup>[130]</sup>



Schema 11: Syntheseroute für die Darstellung von 1-Mono- (37), Di- (39 und 40) und 1,3,6,8-Tetrabenzoylpyrenen (M12).

Wie aus dem Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1-Benzoylpyren (37), 1,6-Dibenzoylpyren (39), 3,6-Dibenzoylpyren (40) und 1,3,6,8-Tetrabenzoylpyren (M12) (siehe Abbildung 44) eindeutig hervor geht, sind das Dublett bei 7,9 ppm, das Triplet bei 7,6 ppm und das *pseudo*-Triplet bei 7,4 ppm den Benzoylgruppe(n) zuzuordnen. Das im Patent beschriebene 3,5,8,10-Substitutionsmuster würde zwei Dubletts für die 1,6- sowie für die 2,7-Position und ein weiteres Singulett für die 4,9-Position zeigen. Stattdessen sind für M12 lediglich zwei Singulets bei 8,4 ppm und 8,2 ppm zu beobachten. Dies führt zu dem Schluss, dass hier ausschließlich ein 1,3,6,8-Substitutionsmuster am Pyren vorliegt. Diese Annahme wird durch das Aufspaltungsmusters beim 3,6-Dibenzoylpyren (40) bestätigt. Es treten zwei Dubletts bei 8,3 ppm und 8,1 ppm für das AB-System an den 1,2- bzw. 6,7-Positionen und die zwei Singulets jeweils für die 4,5- und 9,10-Positionen auf (Abbildung 44c). Bei

1,6-Dibenzoylpyren (**39**) hingegen werden aufgrund der veränderten Symmetrie im Molekül zwei Dubletts für die Protonen an 4,9- und 5,10-Position beobachtet. Bei 1-Benzoylpyren (**37**) wird wegen der fehlenden Symmetrie eine Aufspaltung in acht Dubletts und einem *pseudo*-Triplett beobachtet, die sich teilweise überlagern (Abbildung 46a).

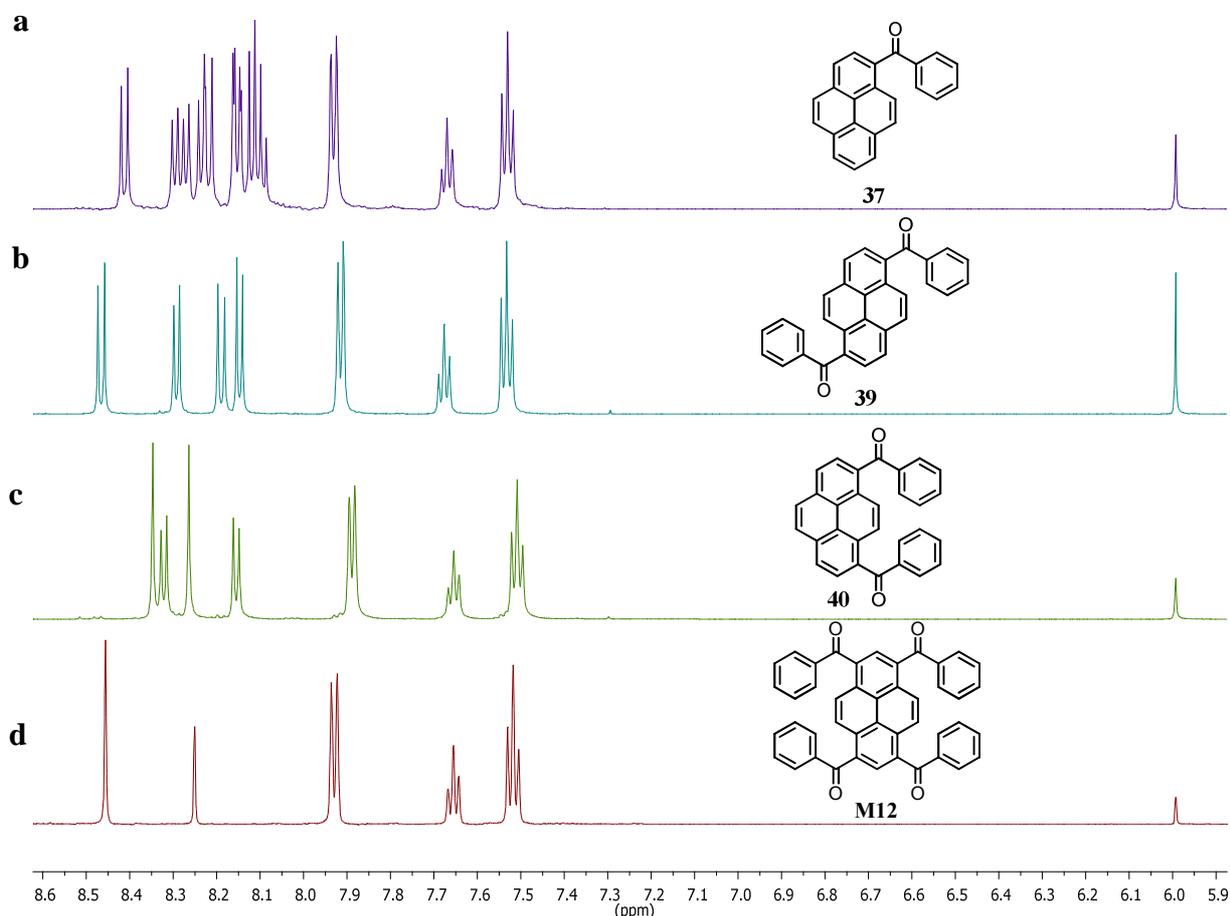


Abbildung 44: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1-Benzoylpyren (a), 1,6-Dibenzoylpyren (b), 3,6-Dibenzoylpyren (c) und 1,3,6,8-Tetrabenzoylpyren (d) in Tetrachlorethan-d<sub>6</sub>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Monomeren **M9-M12** (gemessen in Tetrachlorethan-d<sub>6</sub> werden in Abbildung 45a-d gezeigt. Die Lage der Protonen der in den Monomeren vorhandenen Benzoylgruppen ist ähnlich. Allerdings überlagern die beiden zu erwartenden Dubletts des AB-Systems des Tetraphenylmethan-Kerns (siehe auch Abbildung 43c-d) mit den zu erwartenden Signalen der Benzoylgruppen zu zwei Multipletts von **M11** bei 7,85-7,79 ppm und 7,55-7,45 ppm (jeweils 16 Protonen). Somit kann lediglich das *pseudo*-Triplett bei 7,68 ppm (vier Protonen) dem endständigen Wasserstoffatom in *para*-Position zur Carbonyl-Gruppe am Benzoyl-Rest eindeutig zugewiesen werden.

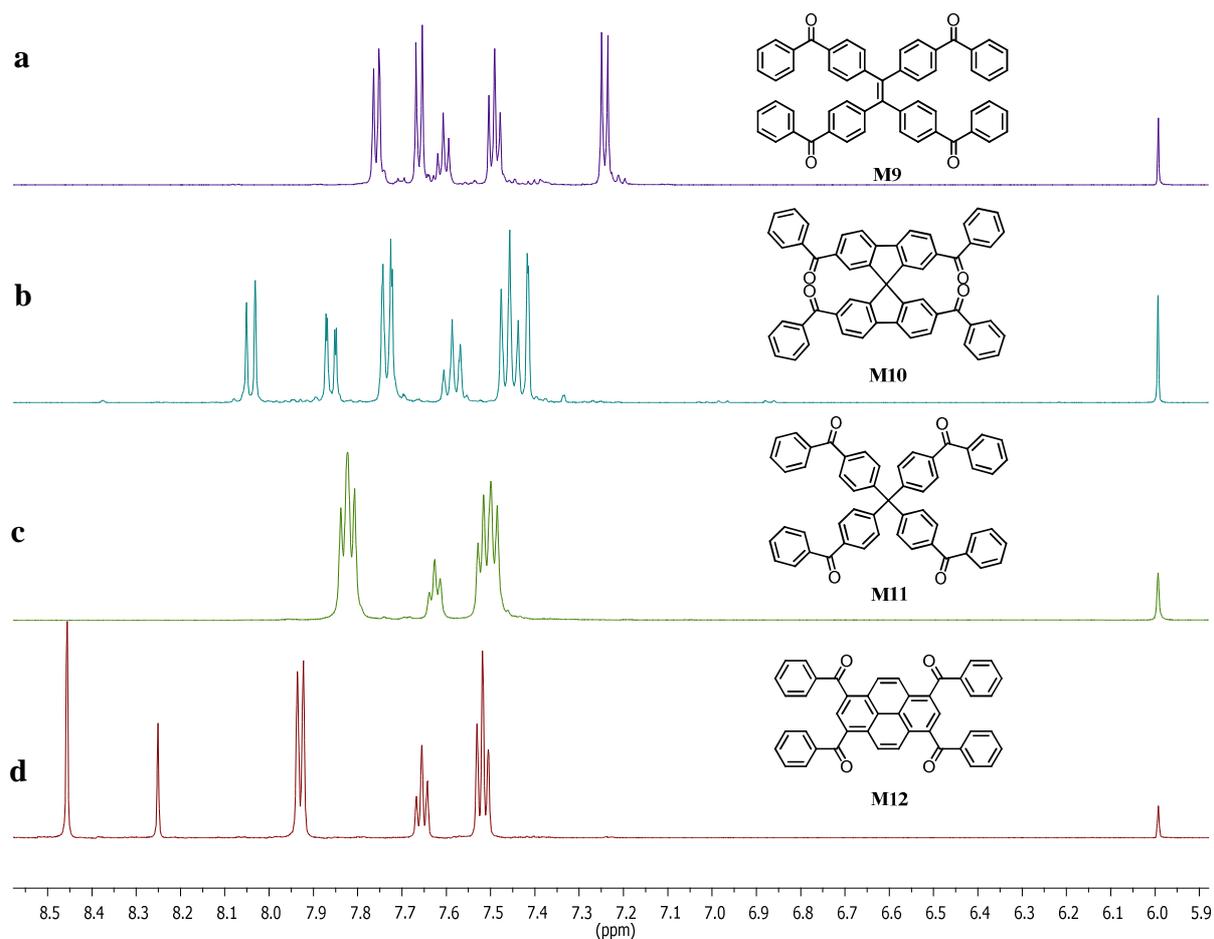


Abbildung 45:  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von M9-M11 gemessen in Tetrachlorethan- $d_6$ .

In den  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektren der Monomere **M9-M12** (Abbildung 46) können die charakteristischen Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe bei jeweils 196 ppm, die der aromatischen Kohlenstoffe zwischen 150 und 120 ppm, und im Falle von **M10** und **M11** die der aliphatischen tetraphenylsubstituierten Kohlenstoffatome bei jeweils 65 ppm beobachtet werden.

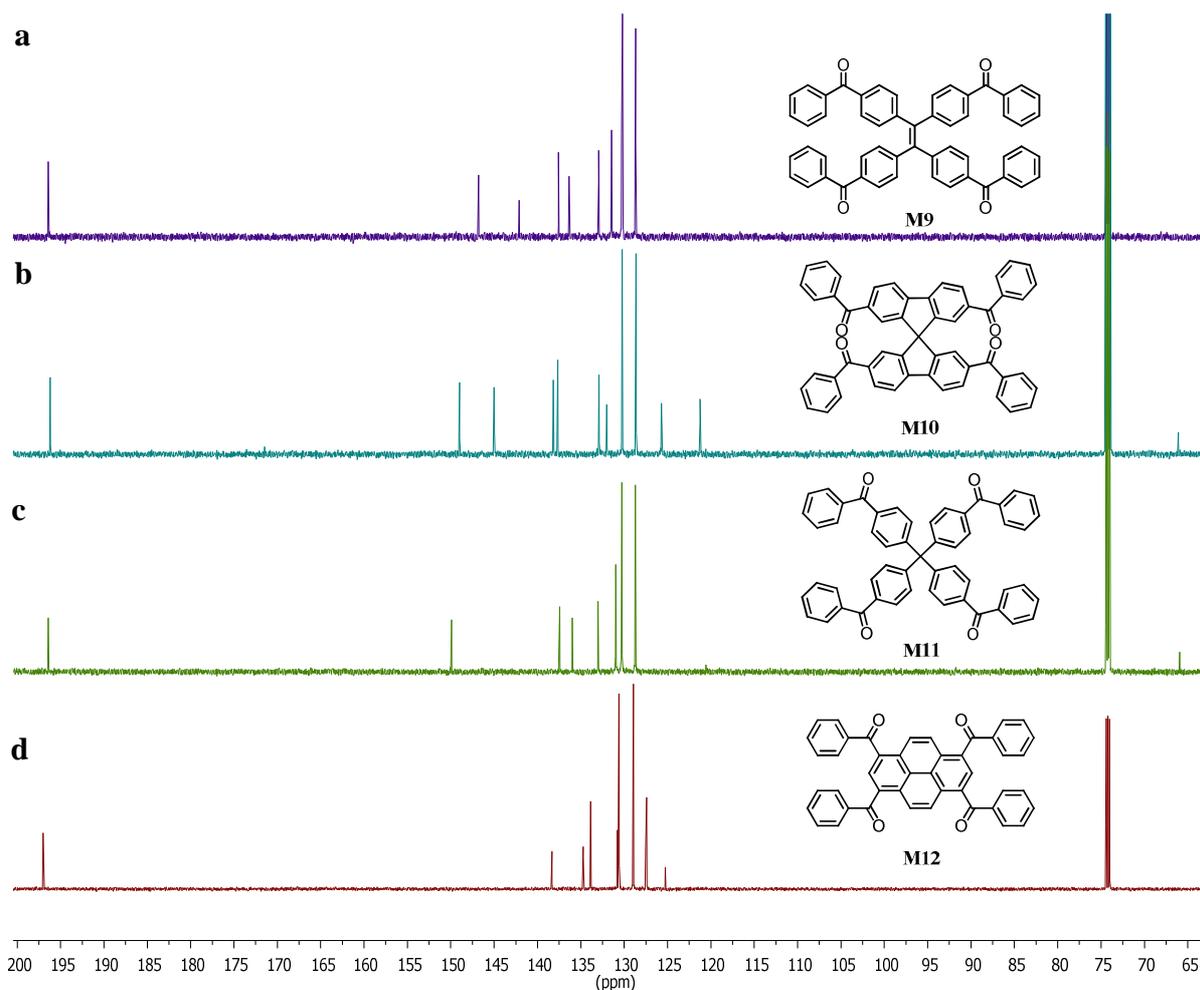


Abbildung 46:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von M9-M12 in Tetrachlorethan- $\text{d}_6$ .

#### 4.2.2.5 Synthese der Polymernetzwerke P42-P45

Die für den Polyolefinierungsprozess benötigten reaktiven Tetra( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-Spezies **MC19-MC112** wurden in Analogie zu **MC15** (vgl. Schema 5) durch die Reaktion der jeweiligen Monomere **M9-M12** mit Phosphorpentachlorid ( $\text{PCl}_5$ ) in Chlorbenzol hergestellt. Nach Entfernung der Nebenprodukte wurden die Tetrakis(dichlormethyl)-Verbindungen **MC19-MC112** ohne weitere Aufarbeitung zu den jeweiligen Polymernetzwerken **P42-P45** umgesetzt. Eine quantitative Umsetzung der Monomere wurde durch die Abwesenheit des Carbonylsignals bei 196 ppm und das Entstehen eines neuen Signals bei 92 ppm für die Kohlenstoffatome der  $-\text{CCl}_2$ -Gruppe bestätigt (Abbildung 47). Bei **MC112** deutet das Auftreten eines weiteren Signals bei 90 ppm sowie eine Erhöhung der Zahl der aromatischen Signale zwischen 120-145 ppm auf eine partielle Wanderung der Benzoylgruppe hin. Bunte *et al.*<sup>[165]</sup> beobachteten bei ihren Untersuchungen zur Zyklisierung von 1-(1-Phenantryl)pyren mit Aluminiumchlorid eine Vielzahl von Reaktionsprodukten, unter anderem durch 1,2-Arylverschiebung. Dies hebt die besondere elektronische Struktur und das damit

einhergehende spezielle Reaktionsverhalten Pyren-basierter Systeme hervor. Auch in dieser Arbeit kann eine Arylverschiebung nicht ausgeschlossen werden. Dennoch wurden das erhaltene Oktachlor-Monomer **MCI12** ohne weitere Reinigung wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben mit Dicobaltoctacarbonyl ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) als Reduktions/Kupplungsreagenz in einer reduktiven Polyolefinierungsreaktion umgesetzt.

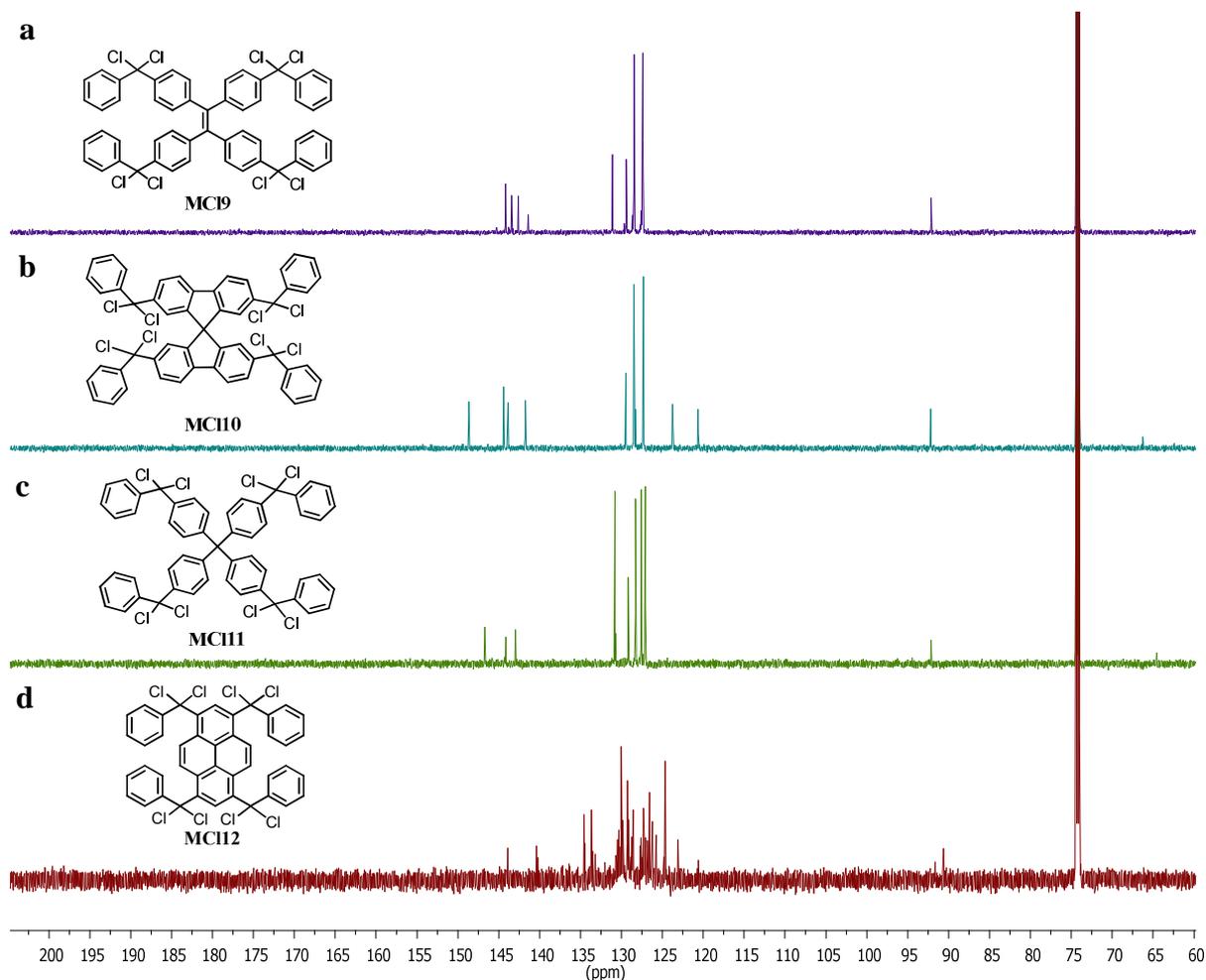


Abbildung 47:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von **MCI9**–**MCI12** gemessen in Tetrachlorethan- $d_6$ .

Die bei der reduktiven Polyolefinierung entstandenen unlöslichen Polymernetzwerke könnten als gelbliche bis bräunliche Pulver isoliert werden. Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben wurden sie subsequent mit Methanol, Ethylacetat, 1,4-Dioxan und Chloroform extrahiert (Soxhlet-Extraktion) und anschließend in vier Zyklen mit superkritischem Kohlenstoffdioxid getrocknet. In den  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektren der Polymeren **P42**–**P44** aus den jeweiligen Monomeren **M9**–**M11** (synthetisiert mit dem Kupplungsreagenz  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , siehe Abbildung 48) sind in dem Bereich von 120-150 ppm die aromatischen Signale der Polymernetzwerke zu finden. Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben sind zusätzliche Signale bei 170 ppm zu beobachten, die auf Carbonsäuren oder Ester hinweisen, die im Zuge von Nebenreaktionen

entstanden sind. Im Gegensatz zu den Polymeren **P38-P41** aus Kapitel 4.1, sind in dem Bereich um 195 ppm für die Polymere **P42-P44** noch schwache Carbonyl-Signale zu erkennen, die auf einen unvollständigen Umsatz der Reaktion hinweisen. Bei **P44** ist das Spektrum stark verrauscht und die Signale stark verbreitert. Dies ist ein Hinweis darauf, dass noch paramagnetische Spezies im Polymer vorhanden sind. Bei den Polymere **P38-P43** (Abbildung 30 und Abbildung 48) wird dieser Effekt nicht oder nicht so ausgeprägt beobachtet. Von Polymer **P45** wurde kein Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen.

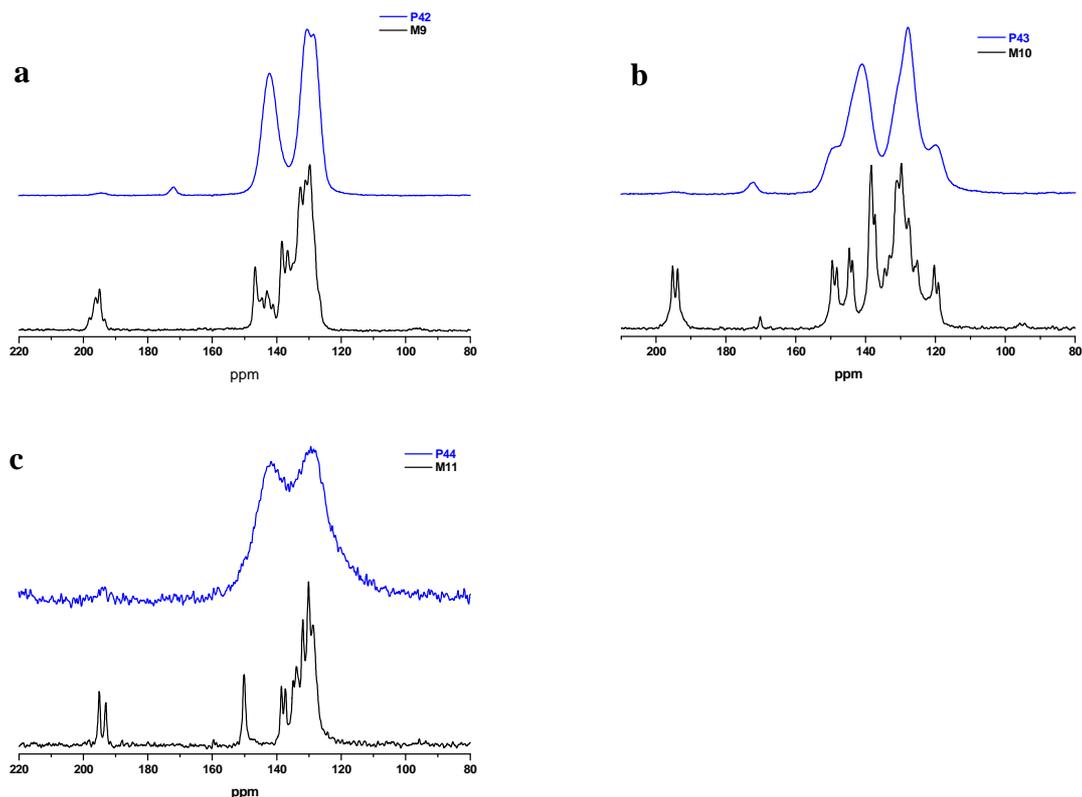


Abbildung 48: Festkörper  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektren der Polymernetzwerke P42-P44.

Die thermogravimetrische Rückstandsanalyse unter Luftatmosphäre bei  $900^\circ\text{C}$  (siehe Tabelle 32) zeigt, dass bei Polymer **P44** ca. 23 % Rückstand verbleiben, bei den anderen Polymeren **P42**, **P43** und **45** lediglich ca. 3-5 %. Diese Rückstände wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES) untersucht und der Rückstand als metallisches Cobalt identifiziert. Bei den Messwerten, die deutlich unterhalb der Kalibrierungsgrenze des Gerätes liegen ( $30\text{-}1200\ \mu\text{g/L}$ ), wird angenommen, dass kein Cobalt im Rückstand vorliegt. Dies trifft in dieser Serie nur auf Polymer **P42** zu. Bei den restlichen untersuchten Polymeren beträgt der Cobalt-Anteil im

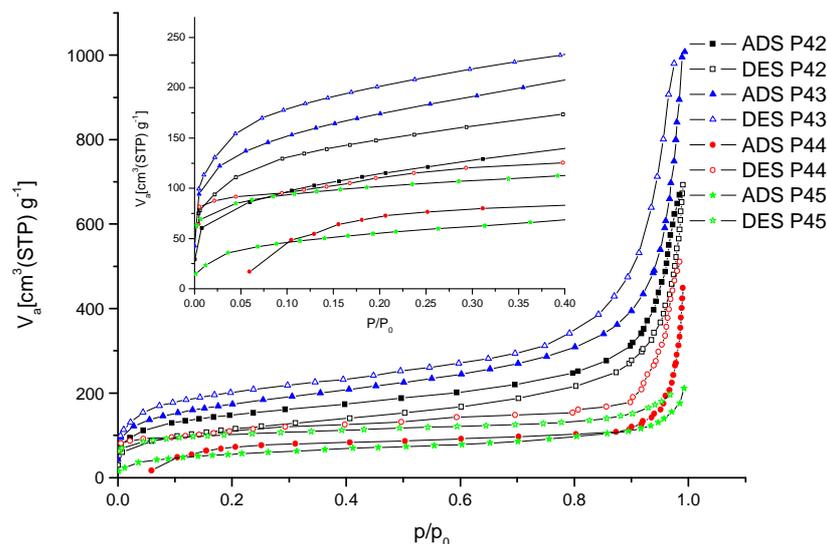
Rückstand mehr als 99 %. Mit dem hohen Cobalt-Gehalt können auch die verbreiterten Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Festkörperspektrum von **P44** erklärt werden.

**Tabelle 32: Thermogravimetrische Rückstandsanalyse unter Luft bei 900°C und die ICP-OES-Ergebnisse der Polymernetzwerke P42-P45.**

Polymernetzwerk	Messwerte ICP-OES [ $\mu\text{g/L}$ ]	Cobalt im Rückstand [Gew.%]	Rückstand aus TGA (Luft) in [%]
<b>P42</b>	< 30	n.b.	1,2
<b>P43</b>	251	> 99	3,3
<b>P44</b>	277	> 99	22,7
<b>P45</b>	235	> 99	4,9

#### 4.2.3 Gassorptionsuntersuchungen der Polymernetzwerke P42-P45

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurden die Gassorptionsuntersuchungen sowohl mit Stickstoff und Wasserstoff (77 K) als auch mit Methan und Kohlendioxid (273 K) durchgeführt. Bei den Adsorptionsisothermen (Abbildung 49) ist vor allem der Bereich zwischen 0,05 - 0,2  $p/p_0$  von besonderer Bedeutung. Der starke Anstieg des adsorbierten Volumens in diesem Bereich ist ein deutliches Zeichen für die vorhandene Mikroporosität der Netzwerke. Der starke Anstieg der Isotherme im Druckbereich oberhalb 0,8  $p/p_0$  ist ein Hinweis auf Makroporen oder, in diesem Fall wahrscheinlicher, Interpartikel-Freiräume.



**Abbildung 49: Stickstoffadsorptions- (gefüllte Symbole)/Desorptions- (leere Symbole) Isothermen bei 77 K für P42 (schwarze Rechtecke), P43 (blaue Dreiecke), P44 (rote Kreise), P45 (grüne Sterne); Die eingeschobene Isotherme stellt einen Ausschnitt des Druckbereichs  $p/p_0$  von 0 bis 0,4 dar.**

In Tabelle 33 sind die Gassorptionseigenschaften der Polymernetzwerke **P42-P45** zusammengefasst. Die Netzwerke **P42-P43** und **P45** zeigen eine Typ I-Isotherme mit einer ausgeprägten H4 Hysterese, wie sie für mikroporöse Materialien oft beobachtet wird. **P44**

zeigt in der Adsorption unterhalb von 0,05 p/p<sub>0</sub> kaum Stickstoffaufnahme. Unter Berücksichtigung der Rückstandanalyse von Polymer **P44** (ca. 23 % Rückstand mit > 99 % Cobalt Gehalt) kann dieses Verhalten mit einem partiell unzugänglichen Porensystem erklärt werden.

**Tabelle 33: Gasadsorptionseigenschaften der Polymernetzwerke P42-P45.**

	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	Poren- volumen [cm <sup>3</sup> /g]	H <sub>2</sub> - Kapazität [%]	CO <sub>2</sub> - Kapazität [%]	CH <sub>4</sub> - Kapazität [%]	Selektivität (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) (273 K)	Selektivität (N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> ) (77 K)
<b>P42</b>	416	1,05	0,55	3,56	0,30	4,3	11,5
<b>P43</b>	624	1,55	0,58	4,35	0,31	5,1	15,8
<b>P44</b>	313	0,80	0,25	1,92	0,25	3,0	19,4
<b>P45</b>	205	0,30	0,28	2,20	0,25	2,9	7,47

Ob der Grund für die verhältnismäßig geringe spezifische BET-Oberfläche im unvollständigen Reaktionsablauf (siehe auch Carbonyl-Signal im Festkörper-NMR-Spektrum (Abbildung 48)), der partiellen Unzugänglichkeit der Poren durch immerhin ca. 23 % Metallrückstand oder in einer Kombination beider Effekten liegt, kann nicht mit Sicherheit unterschieden werden. Die gemessenen Gassorptionskapazitäten zeigen erwartungsgemäß, dass bei höheren spezifischen BET-Oberflächen höhere Gasspeicherkapazitäten berechnet werden. Die berechneten Selektivitäten für Kohlendioxid/Methan bei 273 K erhöhen sich ebenfalls leicht mit steigender BET-Oberfläche. Der gleiche Trend ist auch für die Selektivität von Stickstoff/Wasserstoff bei 77 K zu beobachten. Ausnahme ist das Polymer **P44**, das trotz einer geringeren Oberfläche und der daraus resultierenden geringeren Gesamt-Kapazität bei 1 Bar eine erhöhte Selektivität für diese zwei Gase im Vergleich zu Polymeren **P42** und **P43** besitzt. An dieser Stelle sollte der hohe Metall-Rückstand (siehe Tabelle 32) im **P44** berücksichtigt werden, da die Werte von Wechselwirkungen der Metalloberflächen mit den Gasmolekülen wie z.B. Wasserstoff stark beeinflusst werden können.

#### 4.2.4 Optische Eigenschaften der Polymernetzwerke P42-P45

Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, zeigen TPE-basierte Moleküle eine aggregations-induzierte Emission (AIE). In **Tabelle 34** sind die optischen und thermischen Eigenschaften der Polymere P42-P45 zusammengefasst. Hierbei ist zu bemerken, dass stark unterschiedliche Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) im Festkörper von 11,5 % (P42) über 4,25 % (P43), 0,8 % (P44) bis 0,08 % (P45) beobachtet werden konnten.

Tabelle 34: Optische und Thermische Eigenschaften der Polymernetzwerke P42-P45.

	Anregungsdetektion ( $\lambda_{\max}$ , nm)	PL ( $\lambda_{\max}$ , nm)	PLQY [%]	Erste Zersetzungsstufe (TGA, Argon, °C)
<b>P42</b>	415	565	11,50	570 (42,2 %)
<b>P43</b>	467, 430(sh)	580	4,25	250 (8,1 %)
<b>P44</b>	377, 383(sh)	530	0,80	400 (7,6 %)
<b>P45</b>	420, 438, 450, 468, 481, 505	624, 647, 670	0,08	323 (2,1 %)

Die Festkörper-Photolumineszenzquantenaubeuten (PLQY) der Polymernetzwerke P42 bis P44 sollten vom AIE-Effekt beeinflusst werden. Die abnehmende PLQY von 11,5 nach 0,8 % kann mit der verbleibenden Cobalt-Konzentration (laut ICP-OES-Untersuchung, Tabelle 32) in Zusammenhang gebracht werden. Während beim P42, Rückstand ca. 1 %, sind beim P43 bereits ca 3 % und beim P44 sogar ca. 23 % Rückstand zu beobachten. Beim P45 hingegen, Aufgrund der planaren Struktur ein ACQ-Effekt erwartet wird.

Die optische Bandlücke kann für P42-P44 aus den Photolumineszenz-Anregungsspektren bestimmt werden. Die Anregungsdetektion erfolgte dabei bei 530 nm, 600 nm bzw. 690 nm (**Abbildung 50**), jeweils in der bathochromen Schulter der Emission, um den Messbereich auf diese Weise so groß wie möglich zu gestalten. Es werden optischen Bandlücken von 3,10 eV (P44), 2,68 eV (P42) und 2,62 eV (P43) für die Polymernetzwerke berechnet. Da für P45 keine scharfe Flanke in dem Anregungsdetektionsspektrum zu erkennen ist, wurde aus diesen Daten keine optische Bandlücke bestimmt.

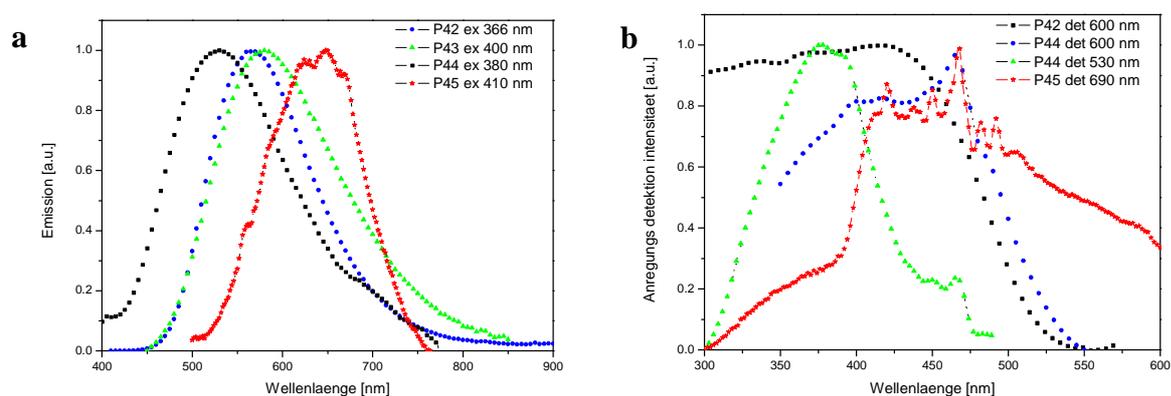


Abbildung 50: Festkörperemissionsspektren mit Anregung bei 366 nm, 380 nm, 400 nm und 410 nm (a) und Photolumineszenz-Anregungsspektren mit Detektion bei 530 nm, 600 nm bzw. 690 nm (b).

### 4.2.5 Fluoreszenzlöschungsexperimente

Für weitergehende Fluoreszenzlöschungsexperimente wurde **P42** ausgesucht, das als einziges Netzwerk aus dieser Serie eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute von 11,5 % im Festkörper zeigt. Für die Fluoreszenzlöschungsexperimente wurden wie in Kapitel 4.1 Tabletten hergestellt, allerdings wurde hier eine Mischung aus Kaliumbromid (KBr) und **P42** verwendet (1 % Polymer in KBr). Die Tabletten wurden in eine mit Anilin- bzw. Nitrobenzoldampf gesättigte Kammer eingebracht (RT) und die Fluoreszenzlöschung im zeitlichen Ablauf verfolgt (Abbildung 51). Für Nitrobenzol wurde eine Verminderung der Fluoreszenzintensität von 26 % nach einer Minute und 82 % nach 30 Minuten festgestellt. Für Anilin als Analyten wurde eine Verminderung der Fluoreszenzintensität von 15 % nach einer Minute und von 41 % nach 30 Minuten festgestellt.

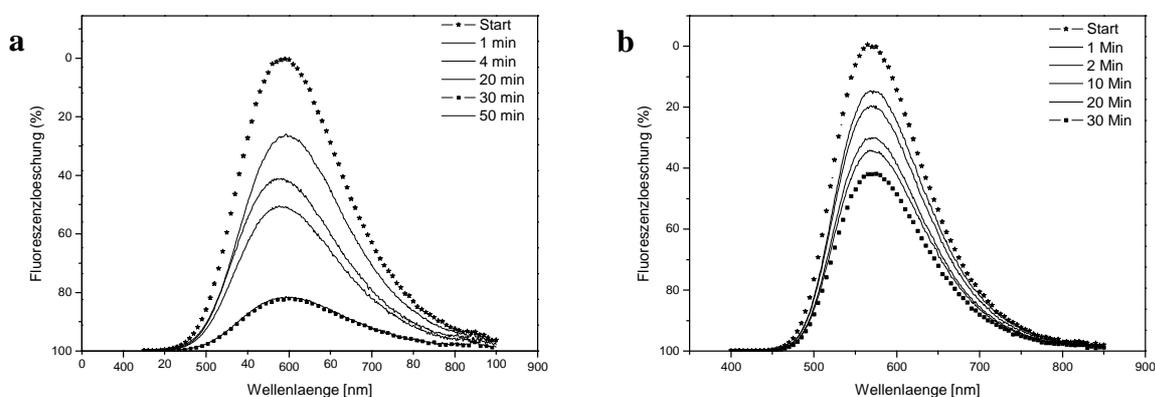


Abbildung 51: Fluoreszenzlöschung im Festkörper an Tabletten von P42 (1% in KBr) mittels Nitrobenzol (a) und Anilin (b).

### 4.2.5 Zusammenfassung und Ausblick

Vier neue mikroporöse Polymernetzwerke mit tetrafunktionalen Tektonen ausgehend von TPE- (**P42**), Spirobifluoren- (**P43**), Tetraphenylmethan- (**P44**) und Pyren-Grundgerüsten (**P45**) konnten synthetisiert werden. Dabei wurden moderate Gassoptionskapazitäten für die untersuchten Gase bestimmt, mit den höchsten Werten dieser Serie: Wasserstoff von 0,58 Gew.% (**P43**), Kohlendioxid von 4,35 Gew.% (**P43**) sowie Methan von 0,31 Gew.% (**P43**). In den berechneten Selektivitäten für die Gas-Paare Kohlendioxid/Methan und Stickstoff/Wasserstoff ist ein Trend für die Steigerung der Selektivitäten von 2,9 nach 5,1 ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) und 7,47 nach 15,8 ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) entsprechend der Steigerung der berechneten spezifischen BET-Oberflächen von 205  $\text{m}^2/\text{g}$  (**P45**), 313  $\text{m}^2/\text{g}$  (**P44**), 416  $\text{m}^2/\text{g}$  (**P42**) nach 624  $\text{m}^2/\text{g}$  (**P43**) zu beobachten. Für  $\text{N}_2/\text{H}_2$  erreicht **P44** die höchsten Selektivität (19,4). Dieses

Ergebnis sollte jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da die Rückstandsanalyse einen Cobaltgehalt von ca. 23 % in der Probe aufgezeigt hat. Dies hat Auswirkungen auf die Erreichbarkeit der Poren und somit auch indirekt auf die berechneten spezifische BET-Oberfläche, außerdem können Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit der Metalloberfläche auftreten.

Das Polymernetzwerk **P42** (Abbildung 52) aus AIE-aktiven TPE-Einheiten (zweifach verknüpfte TPE-Untereinheiten als Linker zwischen vierfach verknüpften TPE-Untereinheiten als Knoten) zeigt im Festkörper eine intensive gelbe Emission mit einem Maximum bei 565 nm und einer PLQY von 11,5 %. Die spezifische BET-Oberfläche des Polymernetzwerks beträgt 416 m<sup>2</sup>/g. Diese Kombination von Mikroporosität und einer intensiven Fluoreszenz im Festkörper prädestiniert **P42** mit seinen elektronenreichen TPE-Untereinheiten als einen Kandidaten für weitere Untersuchungen zur Wechselwirkung mit elektronenarmen Gastmolekülen hinsichtlich Sensitivität und Selektivität der Fluoreszenzlöschung.

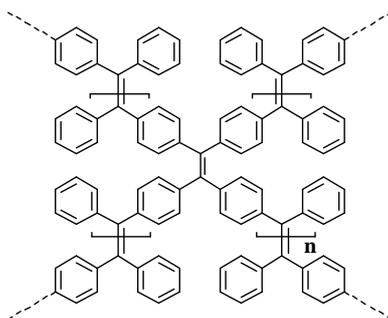
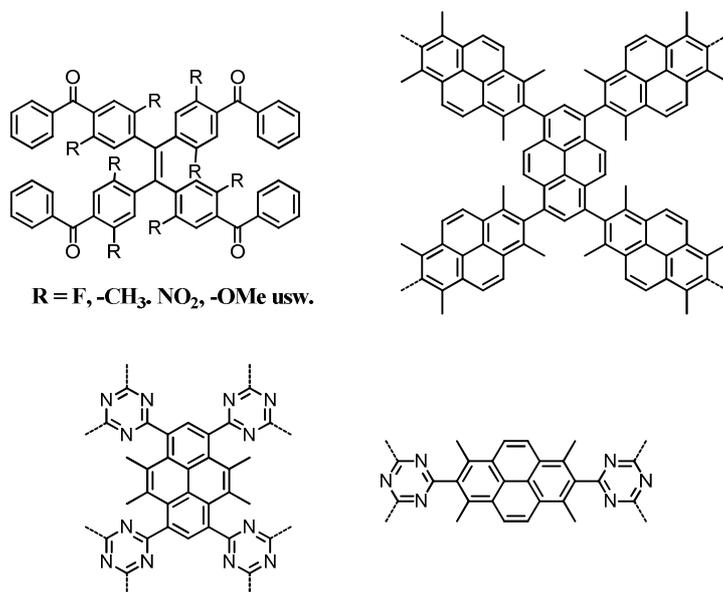


Abbildung 52: Schematische Struktur von Polymernetzwerk P42.

Ausgehend von diesen Ergebnissen bietet es sich an, die TPE-Untereinheit als Leitmotiv weiter zu verfolgen und basierend darauf nachfolgende Experimente aufzubauen. Zur Erhöhung der spezifischen BET-Oberfläche, aber auch zur Steigerung des AIE-Effektes kann sich eine weitere Einschränkung der Rotationsfreiheitsgrade z.B. durch Einführung von Substituenten an der TPE-Untereinheit (siehe Abbildung 53) positiv auswirken.

Das Pyren-basierte MPN **P45** zeigt moderate spezifische BET-Oberflächen und eine geringe PLQY. Pyrene sind für ihre starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen bekannt und zeigen starke Tendenzen zur aggregationsinduzierten Fluoreszenzlöschung (Aggregation Caused Photoluminescence Quenching, ACQ). Für eine Verbesserung der Quantenausbeute müsste der Ausbildung dieser  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen entgegen gewirkt werden, zum Beispiel durch

die Einführung sperriger Substituenten. Abbildung 53 zeigt eine Auswahl potentiell interessanter Netzwerke für weiterführende Experimente.



**Abbildung 53: Chemische Strukturen potentiell interessanter Netzwerke für weitere Experimente.**

### 4.3 Tetraphenylethylen-basierte MPNs aus (a)symmetrischen Tektonen mit drei Verknüpfungspunkten

In den vorhergehenden Kapiteln 4.1 und 4.2 wurde die Synthese und Charakterisierung von 1,3,5-trisubstituierten Aromaten und tetra-substituierten TPE-, Spirobifluoren-, Tetraphenylmethan- und Pyren-Derivaten als Tektone für daraus hergestellte MPNs beschrieben. In diesem Kapitel werden nun hauptsächlich symmetrische und asymmetrische Tektone mit vollständig konjugierten  $\pi$ -Systemen zur Netzwerksynthese eingesetzt und die Eigenschaftsänderungen bei Modifikation der konjugierten Systeme untersucht.

In Anlehnung an die in Kapitel 4.1 beschriebenen 1,3,5-substituierten Aromaten wurden dabei ebenfalls dreifach substituierte Tektone ausgewählt. Während die in Kapitel 4.1 verwendeten Tektone aufgrund ihrer *meta*-Substitution formal eine Unterbrechung der konjugierten Pfade bewirken, wird die hier verwendeten Knoteneinheiten so gewählt, dass bei der Netzbildung ein durchgehend konjugiertes  $\pi$ -System entsteht. Bewirkt wurde die durchgehende Konjugation zum einen durch den Austausch des zentralen Benzolrings gegen Stickstoff bzw. Triphenylamin, zum anderen durch die Verwendung von 1,4,6-verknüpften Naphthalin-Derivaten als Knoteneinheiten (siehe Abbildung 54). Da es sich wie in Kapitel 4.1 beschrieben positiv erwiesen hat, zusätzliche „Phenylen-Abstandshalter“ (spacer) zu verwenden (vgl. **P38/P40** bzw. **P39/P41**) wird für die Triphenylamin-basierten Tektone eine analoge Strategie verfolgt.

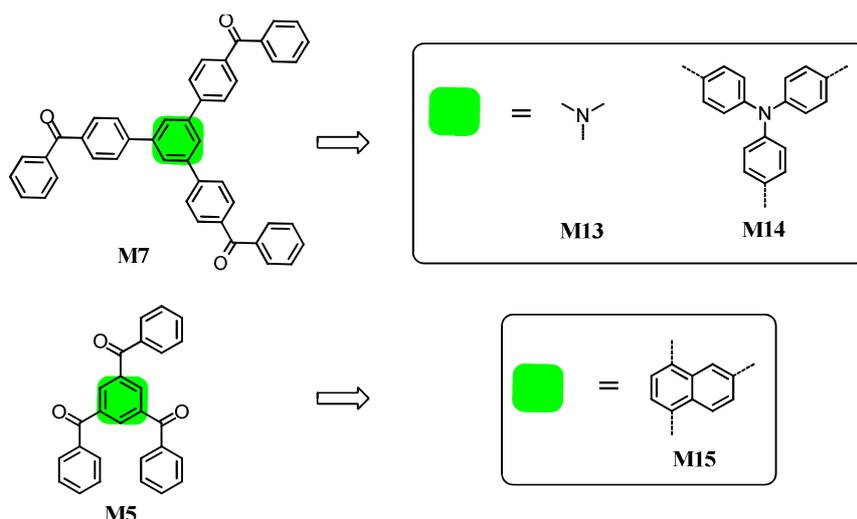


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Monomere M5 und M7 aus Kapitel 4.1 und der daraus abgeleiteten Monomere M13-M15.

In Abbildung 55 sind am Modell des Triphenylamins (Serie a) und des trisubstituierten Naphalins (Serie b) die im jeweiligen System auftretenden Konjugationspfade (formale Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen) hervorgehoben (grün). Auch Unterbrechungen dieser Abfolge wurden hervorgehoben (rot).

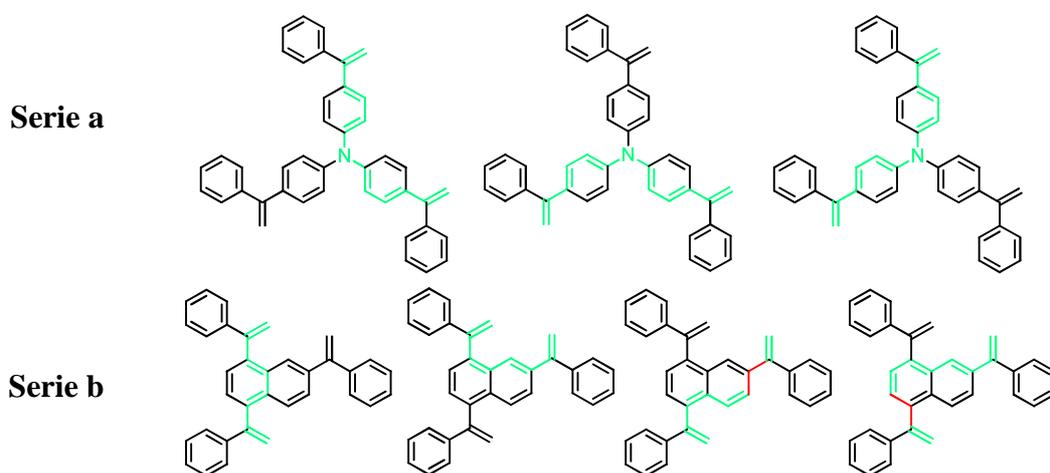


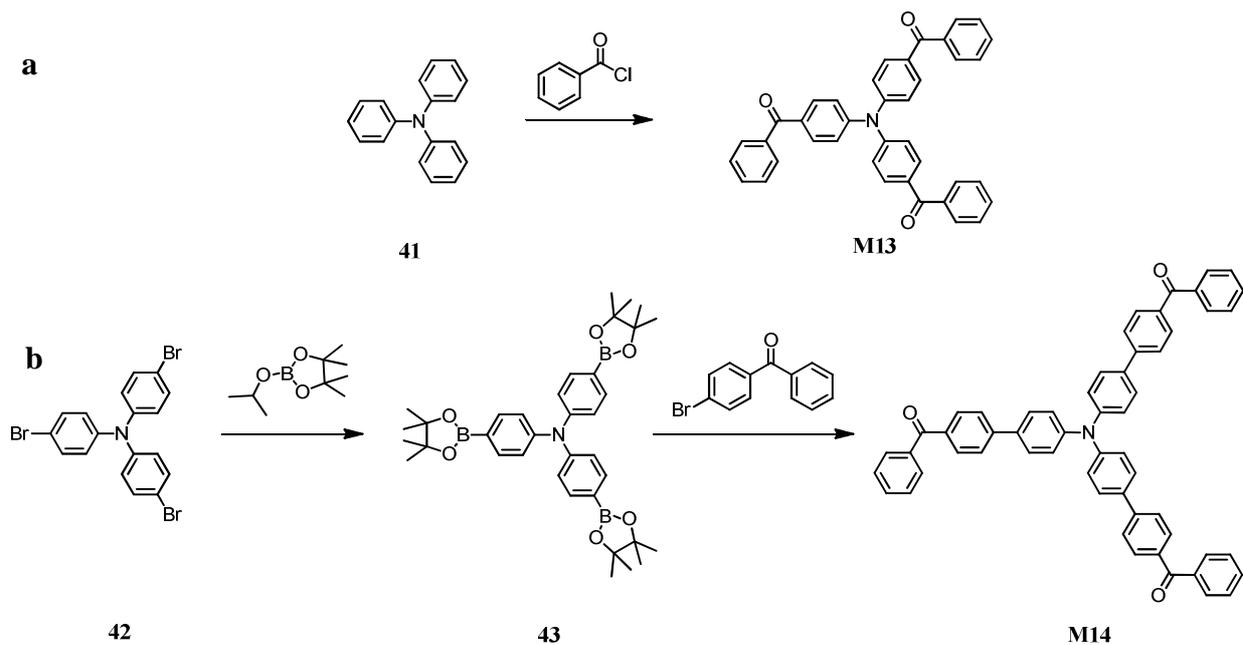
Abbildung 55: Schematische Darstellung der konjugierten Pfade (grün) und der unterbrochener Konjugation (rot).

#### 4.3.1 Synthese von Tris(4-benzoylphenyl)amin (M13)

Da sich in Kapitel 4.2 herausgestellt hat, dass die direkte Friedel-Crafts-Acylierung der unfunktionalisierten Vorstufen mit Benzoylchlorid aus zeit- und atomökonomischer Sicht die effizientere Syntheseroute ist, wurde sie auch zur Herstellung von Tris(4-benzoylphenyl)amin (**M13**) in Betracht gezogen. Eine erfolgreiche Acylierung wurde bereits von C. J. Fox *et al.* 1964 am Triphenylamin beschrieben.<sup>[166]</sup>

#### 4.3.2 Synthese von Tris(4-benzoylbiphenyl)amin (M14)

Für die Herstellung von Tris(4-benzoylbiphenyl)amin (**M14**) wurde eine alternative Syntheseroute herangezogen: Das kommerziell erhältliche Tris(4-bromphenyl)amin wurde nach dem Syntheseprotokoll von Cremer *et al.*<sup>[167]</sup> mit Butyllithium metalliert und anschließend mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan umgesetzt. Anschließend folgte eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit 4-Brombenzophenon zum gewünschten Tris(4-benzoylbiphenyl)amin **M14** (siehe Schema 12b).



Schema 12: Syntheserouten für die Herstellung von Monomer M13 (a) und M14 (b).

Bei dem Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Monomere **M13** und **M14** (siehe Abbildung 56) finden sich die charakteristischen Signale der Benzoylgruppen bei etwa 7,80 ppm (Dublett) und jeweils bei 7,62 und 7,52 ppm (*pseudo*-Triplet).

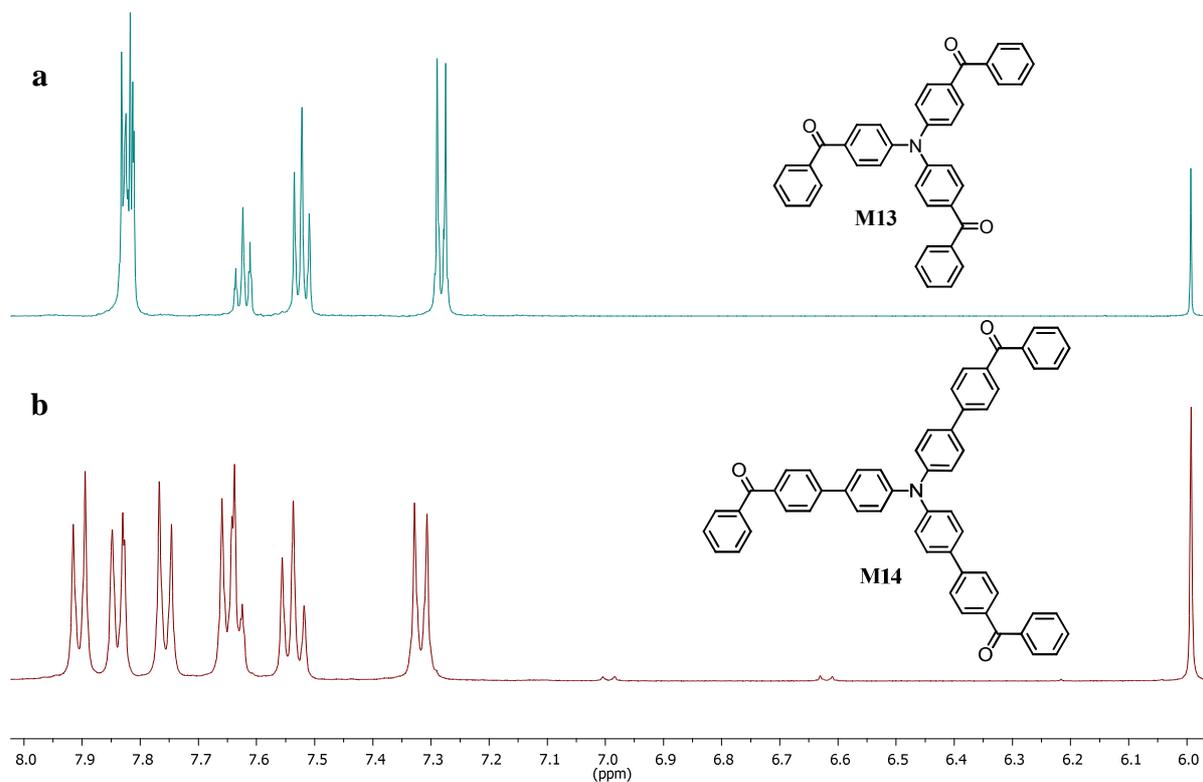


Abbildung 56:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von M13 (a) und M14 (b), aufgenommen in Tetrachlorethan- $d_6$ .

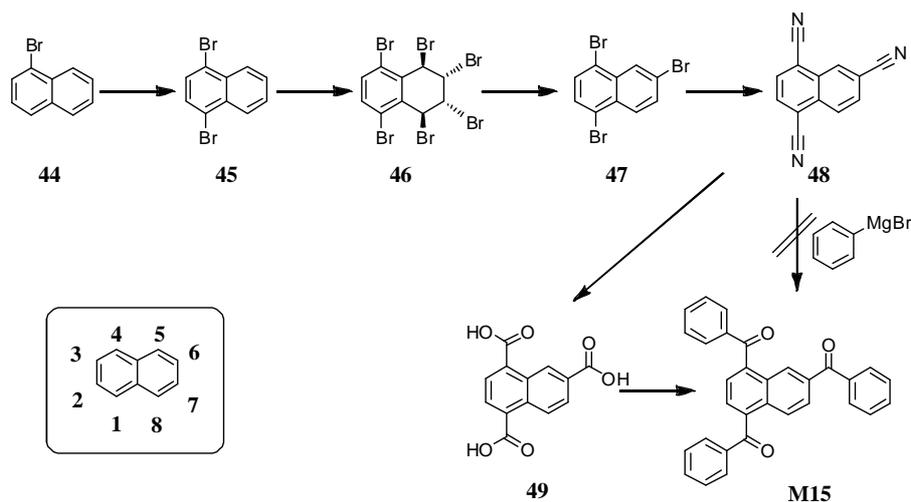
---

Bei **M13** werden für das AB-System des *para*-substituierten Aromaten am Triphenylamin-Kern ebenfalls zwei Dubletts bei etwa 7,80 ppm und 7,32 ppm (Kopplungskonstante 8,6 Hz) beobachtet. Die beiden Signale bei ca. 7,80 ppm (Benzoylgruppe bzw. Protonen am Triphenylamin) überlagern dabei und bilden ein Multiplett bei 7,86-7,78 ppm, das nicht aufgelöst werden kann. Für das Monomer **M14** werden zusätzlich zu den Signalen von Monomer **M13** zwei Dubletts für das hinzugekommene zweite aromatische AB-System beobachtet.

#### 4.3.3 Synthese von 1,4,6-Trisbenzoylnaphthalin (**M15**)

Da das gewünschte 1,4,6-Substitutionsmuster am Naphthalin durch direkte Acylierung nicht zugänglich ist, wurde die Route über Brom- bzw. Nitril-substituierte Zwischenprodukte, analog zur Synthese von **M7** (Kapitel 4.1) herangezogen. Der Aufbau von 1,4,6-Tribromnaphthalin (**47**) wurde 1999 von Dastan *et al.*<sup>[168]</sup> beschrieben. Für die nachfolgende Transformation zu dem Nitril **48** sowie die Umsetzung zu 1,4,6-Trisbenzoylnaphthalin (**M15**) stehen, wie bereits bei den Monomeren **P38-P44** erwähnt, mehrere Synthesewege zur Auswahl (siehe Schema 13).

Im ersten Schritt der Syntheseroute von Dastan *et al.* wird 1-Bromnaphthalin (**44**) mit elementarem Brom bei 120°C bromiert. Laut Literatur wurde dort ein Produktgemisch von 1,4-Dibromnaphthalin **45** (73 %) und 1,5-Dibromnaphthalin (21 %) erhalten, welches sich durch Kristallisation voneinander separieren ließ. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit den genannten Reaktionsbedingungen ein Produktgemisch mit einem Verhältniss von 1:1 der 1,4- und 1,5-Isomere erhalten, welches sich nicht durch Kristallisation trennen ließ. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Resultaten von Cakmak *et al.*<sup>[169]</sup> aus dem Jahr 2002. Gemäß den Beobachtungen von Cakmak *et al.* kann die Bromierung von 1-Bromnaphthalin (**44**) unter kinetischer Kontrolle und Lichtausschluss zum 1,4-Dibromnaphthalin (**45**) mit guten Ausbeuten durchgeführt werden. Aufbauend auf diese Syntheseroute wurde die Reaktion bei -40°C mit Brom in Dichlormethan unter Lichtausschluss durchgeführt. Das gewünschte Produkt **45** wurde nach Umkristallisation aus Methanol mit einer Ausbeute von 82 % erhalten.



Schema 13: Schematische Darstellung der Syntheseroute für die Herstellung von Monomer M15.

Die nachfolgende Photobromierung zum *trans,cis,trans*-1,2,3,4,5,8-Hexabrom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**46**) folgte wieder dem Protokoll von Dastan *et al.*<sup>[168]</sup> Der nachfolgende Debromierungs/Rearomatisierungsschritt zu 1,4,6-Tribromnaphthalin (**47**) wurde abweichend zum Protokoll von Dastan *et al.*, das die Reaktion mit Kalium *tert*-Butoxid in THF bei RT vorsieht, die modifizierten Reaktionsbedingungen von Cakmak *et al.*<sup>[170]</sup> aus dem Jahre 2008 bzw. von Akar *et al.*<sup>[171]</sup> aus dem Jahre 2013 verwendet (in Pyridin bei RT). Sie erhielten **47** mit einer Ausbeute von 66 %, dabei ist allerdings im NMR-Spektrum auch das Nebenprodukt 1,4,6,7-Tetrabromnaphthalin (ca. 7 %) nachweisbar. Die nachfolgende Transformation der Bromid-Funktionalitäten zu Nitril-Gruppen (**48**) folgt den bereits diskutierten Bedingungen mit Kupfer(I)cyanid und lieferte das gewünschte Produkt **48** mit einer Ausbeute von 36 %. Eine direkte Umsetzung des Nitrils mit Phenylmagnesiumbromid analog zur Syntheseroute von **M7** gelang nicht. Nach der Reaktion konnte weder das gewünschte Produkt noch das Edukt isoliert werden. Als erfolgreich erwies sich dagegen die basische Hydrolyse der Nitrile mit Kaliumhydroxid in Ethandiol unter Rückfluss.<sup>[172]</sup> Die so erhaltene Naphthalin-1,4,6-tricarbonsäure (**49**) wurde ohne weitere Aufreinigung mit Thionylchlorid zum Tricarbonsäurechlorid umgesetzt und anschließend mit Benzol nach Friedel-Craft zum Monomer **M15** acyliert. Die Gesamtausbeute über beide Schritte betrug dabei 44 %.

Ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **47-49** und **M15** aufgenommen in Tetrachlorethan-d<sub>6</sub> (ausgenommen das Spektrum der Tricarbonsäure, das aus Löslichkeitsgründen in Dimethylsulfid-d<sub>6</sub> aufgenommen wurde) ist in Abbildung 57 gezeigt. Erwartungsgemäß findet sich in den Spektren aller Verbindungen das charakteristische 1,4,6-Substitutionsmuster des Naphthalins wieder. Das Wasserstoffatom in 5-Position tritt als

---

Dublett mit einer Fernkopplung zur *meta*-Position auf. Beim Tribromid **47** ist dieses Dublett bei 8,34 ppm (Kopplungskonstante 1,9 Hz) zu finden. Durch die Transformation der Bromid-Gruppen zu Nitril-Gruppen (**48**) wird das Dublett nach 8,70 ppm tieffeldverschoben. Im nächsten Schritt, der Hydrolyse zur Carbonsäure (**49**), wird das Signal durch die stärkere Entschirmung der Carbonylgruppe (-I-, -M-Effekt) nach 9,50 ppm verschoben. Bei der Acylierung zu **M15** wird das Dublett wieder hochfeldverschoben und tritt bei 8,46 ppm auf.

Die Wasserstoffe in 7- und 8-Position des Naphthalin-Grundgerüsts zeigen beim Tribromid **47** jeweils ein Dublett bei 8,03 ppm (Kopplungskonstante 9,0 Hz) und ein Dublett vom Dublett bei 7,66 ppm (Kopplungskonstante von 9,0 und 1,9 Hz). In der Trinitrilverbindung **48** werden diese Signale nach 8,45 bzw. 8,02 ppm, bei der Tricarbonsäure **49** nach 8,89 und 8,16 ppm verschoben. Durch die Acylierung zu **M15** werden auch diese Signale wieder hochfeldverschoben und das Dublett des Wasserstoffs in 8-Position tritt bei 8,21 ppm auf. Die exakte Lage des Dubletts vom Dublett des Protons in 7-Position lässt sich wegen der Überlagerung der Signale durch die neu eingeführten Aromaten nicht bestimmen. Während die Signale der Wasserstoffatome in 2,3-Position beim Tribromid (**47**) bei 6,53-7,57 ppm zu einem Multiplett zusammenfallen, sind sie sowohl beim Trinitril **48** als auch bei der Tricarbonsäure **49** als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 7,5 Hz klar zu erkennen (8,16 und 8,12 ppm (**48**) bzw. 8,24 und 8,19 ppm (**49**)). Bei **M15** erschweren die zusätzlichen Signale der nicht äquivalenten Benzoylgruppen eine eindeutige Identifizierung dieser Signale. Wie bereits bei Dastan *et al.* beschrieben treten bei Verbindung **47** zusätzliche Signale für das Nebenprodukt 1,4,6,7-Tetrabromonaphthalin auf. Aufgrund der Intensität kann, wie in der Literatur beschrieben von einer Verunreinigung von ca. 7 % ausgegangen werden, die den weiteren Reaktionsverlauf jedoch nicht stört. Außerdem ist bei **M15** noch ein schwaches Lösungsmittelsignal (Chloroform, 7,26 ppm) zu beobachten.

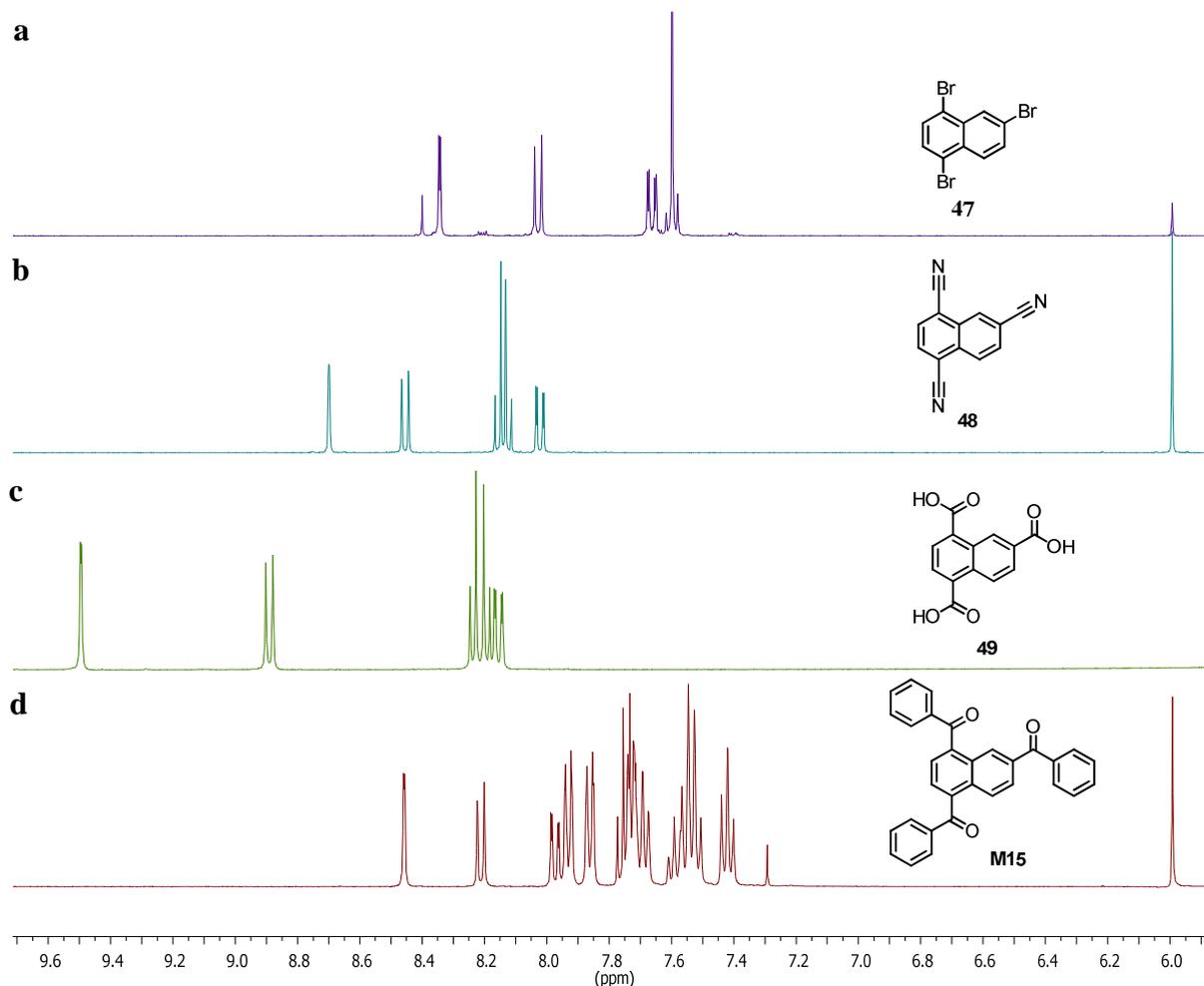


Abbildung 57:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 47-49 und M15, aufgenommen in Tetrachlorethan- $\text{d}_6$  (ausgenommen das der Carbonsäure 49, aufgenommen in  $\text{DMSO-d}_6$ ).

In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen 47-49 und M15 (Abbildung 58a-d) treten erwartungsgemäß die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome in Bereich von 110-145 ppm auf. Das bereits genannte Nebenprodukt 1,4,6,7-Tetrabromnaphthalin bzw. dessen Folgeprodukt Naphthalin-1,4,6,7-tetranitril werden in den jeweiligen Spektren von 47 und 48 ebenfalls beobachtet. Die Vollständigkeit der Reaktionen lässt sich anhand der drei asymmetrisch funktionalisierten Kohlenstoffe belegen. Im Falle eines unvollständigen Umsatzes würde einerseits die Serie bestehend aus den drei charakteristischen Signale nicht zu beobachten sein, zum anderen müssten auch Signale für die unvollständig umgesetzten Vorstufen zu beobachten sein. So sind im Vergleich der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren im Bereich von 120-123 ppm bei den Verbindungen 47 und 48 drei Signale für die drei bromierten Kohlenstoffe bei 47 vorhanden, die in Verbindung 48 nicht mehr vorhanden sind, dafür aber im Bereich von 114 bis 117 ppm neue Signale für die drei Nitril-substituierten-Kohlenstoffe.

In Verbindung **49** sind keine Signale für die Nitril-Kohlenstoffe, dafür aber im Bereich bei 167-169 ppm für die -COOH-Kohlernstoffe (siehe Inlet) zu erkennen. Das gilt auch bei **M15**, bei dem im Bereich von 196-197 ppm drei Signale für die Keto-Gruppen, aber keine Signale für Carbonsäuren vorhanden sind (siehe Inlet).

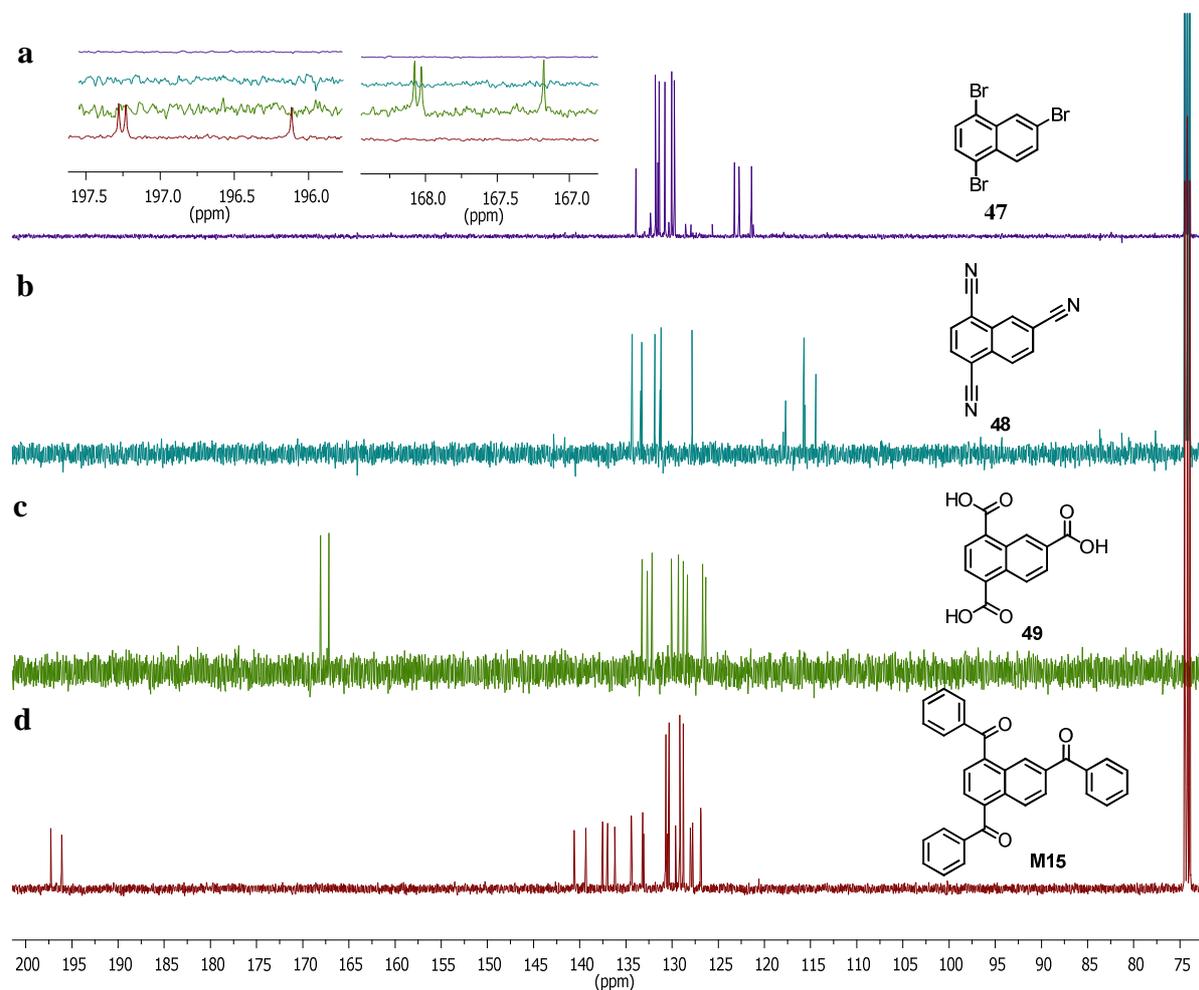


Abbildung 58:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **47-49** und **M15**, aufgenommen in Tetrachlorethan- $\text{d}_6$  (ausgenommen das von **49**, aufgenommen in  $\text{DMSO-d}_6$ ).

#### 4.3.4 Synthese der Polymernetzwerke **P46-P48**

Die für den Polyolefinierungsschritt benötigten reaktiven Tri( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-Spezies **MCI13-MCI15** wurden in Analogie zu **MCI5** (siehe Kapitel 4.1, Schema 4) durch die Reaktion der Monomere **M13-M15** mit Phosphorpentachlorid ( $\text{PCl}_5$ ) in Chlorbenzol als Lösungsmittel hergestellt. Nach Entfernung von Phosphoroxychlorid ( $\text{POCl}_3$ ) und des überschüssigen  $\text{PCl}_5$  wurden die Produkte **MCI13-MCI15** jeweils ohne weitere Aufarbeitung zu den Polymernetzwerken **P46-P48** umgesetzt. Das Fehlen der Carbonylsignale bei 196 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Dichlorbenzyl-Verbindungen und das Auftreten neuer Signale bei

ca. 92 ppm ist ein deutlicher Hinweis für eine quantitative Umsetzung der Monomere (Abbildung 59a-c). Triphenylaminbasierte Systeme sind dafür bekannt, dass sie oxidative Kupplungsreaktionen eingehen können.<sup>[173]</sup> Das würde erklären, warum für **MCI14** im aromatischen Bereich zusätzliche Signale beobachtet werden und im aliphatischen Bereich bei ca. 92 ppm zwei Signale auftreten, was für eine asymmetrische Spezies spricht. Trotz dieser Beobachtungen wurden die erhaltenen Hexachlor-Monomeren **MCI13-MCI15**, wie in Kapitel 4.1 beschrieben ohne weitere Reinigung mit Dicobaltoctacarbonyl ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) als Reduktions/Kupplungsreagenz in einer reduktiven Polyolefinierungsreaktion umgesetzt. Auf diese Weise wurde ausgehend vom den Triphenylamin-basierten Monomere **P46 (M13)** und **P47 (M14)** und aus dem 1,4,6-substituierten Naphthalin-Monomer **P48 (M15)** synthetisiert.

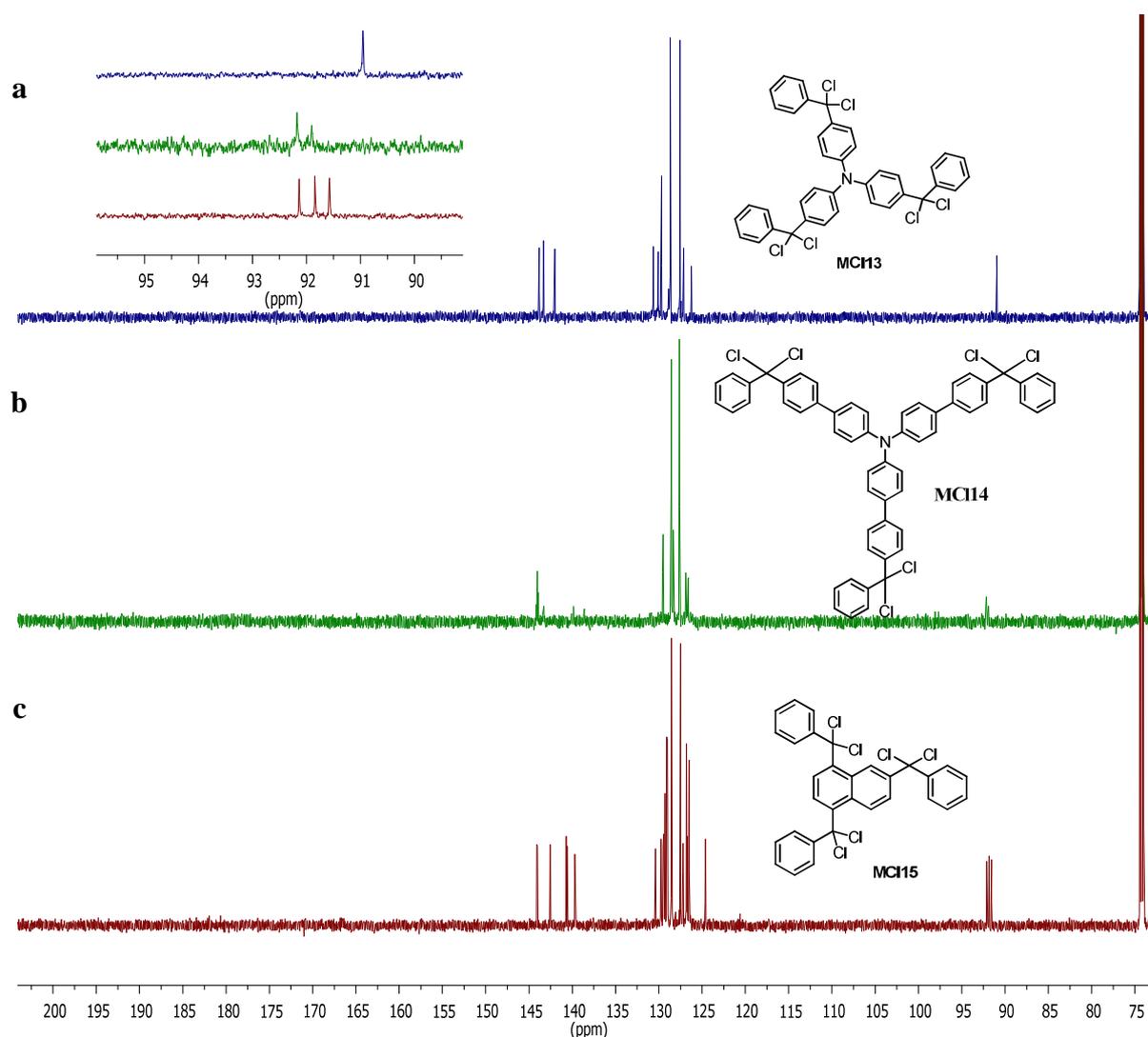


Abbildung 59:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von MCI13 (a), MCI14 (b) und MCI15 (c), aufgenommen in Tetrachlorethan- $d_6$ .

Die Betrachtung der thermogravimetrischen Rückstandsanalyse unter Luftatmosphäre bei  $900^\circ\text{C}$  zeigt, dass bei Polymer **P46** ca. 7 %, bei **P47** ca. 3 % und bei **P48** ca. 1 % Rückstand

verleibt. Die ICP-OES-Analyse identifiziert den Rückstand als metallisches Cobalt. Bei Polymer **P48** liegen die Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze, so dass angenommen wird, dass kein Cobaltrückstand in der Probe vorliegt. Bei den restlichen untersuchten Polymeren (siehe Tabelle 35) beträgt der Cobalt-Anteil im Rückstand > 99 %.

**Tabelle 35: Thermogravimetrische Rückstandsanalyse unter Luft bei 900°C und ICP-OES Ergebnisse der Polymernetzwerke P46-P48.**

Polymernetzwerk	Messwerte ICP-OES [µg/L]	Cobalt im Rückstand [Gew.%]	Rückstand aus TGA (Luft) in [%]
<b>P46</b>	137	> 99	6,5
<b>P47</b>	319	> 99	2,8
<b>P48</b>	< 30	n.b.	1,0

#### 4.3.4 Gassorptionsuntersuchungen an Polymernetzwerke P46-P48

In Tabelle 36 sind die Gassorptionseigenschaften der Polymere **P46-P48** aufgelistet. Alle Polymernetzwerke zeigen eine Typ I-Isotherme mit einer ausgeprägten H4-Hysterese (Abbildung 60). Der Vergleich der Polymere **P46** und **P47** zeigt wie erwartet, dass die Gasspeicherkapazität mit steigender spezifischer BET-Oberfläche zunimmt. Auch die Annahme, dass die Erweiterung des Abstandes zwischen den Knotenpunkte durch Einführung eines weiteren aromatischen Spacers zu einer geringeren Selektivität führt, wird bestätigt. Bei **P48** mit Naphthalin als Knotenpunkt ist die spezifische BET-Oberfläche im Vergleich zu **P46** und **P47** geringer (282 m<sup>2</sup>/g im Vergleich zu 410 m<sup>2</sup>/g (**P46**) und 465 m<sup>2</sup>/g (**P47**)), trotzdem zeigen die Gassorptionskapazitäten Werte in der gleichen Größenordnung. Besonders auffällig ist bei dem Polymerpaar **P46/P47**, dass die Selektivitäten für die Gaspaare CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mit der Einführung eines zusätzlichen aromatischen Spacers zwischen den Knotenpunkten abnimmt. Ein ähnliches Verhalten wird auch für die Polymerpaare **P38/P40** bzw. **P39/P40** (Kapitel 4.1) beobachtet. Auch wenn für das Gaspaar N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> dieser Trend besonders stark ausgeprägt ist, müssen diese Ergebnisse mit Vorsicht betrachtet werden. Die Rückstandsanalyse der beiden Netzwerke ergab, dass bei **P46** doppelt so viel Rückstand zurückbleibt wie bei **P47** (6 bzw. 3 %), der laut ICP-OES-Untersuchungen großteils aus metallischem Cobalt besteht.

Für **P48** kann festgehalten werden, dass trotz der moderaten spezifischen BET-Oberfläche von 282 m<sup>2</sup>/g die höchsten Gasspeicherkapazitäten für Kohlendioxid für diese Serie (2,7 %) bestimmt werden konnte. Die Kapazitäten für Wasserstoff und Methan liegen für **P48** in den gleichen Größenordnungen wie für Polymere **P46-P47**.

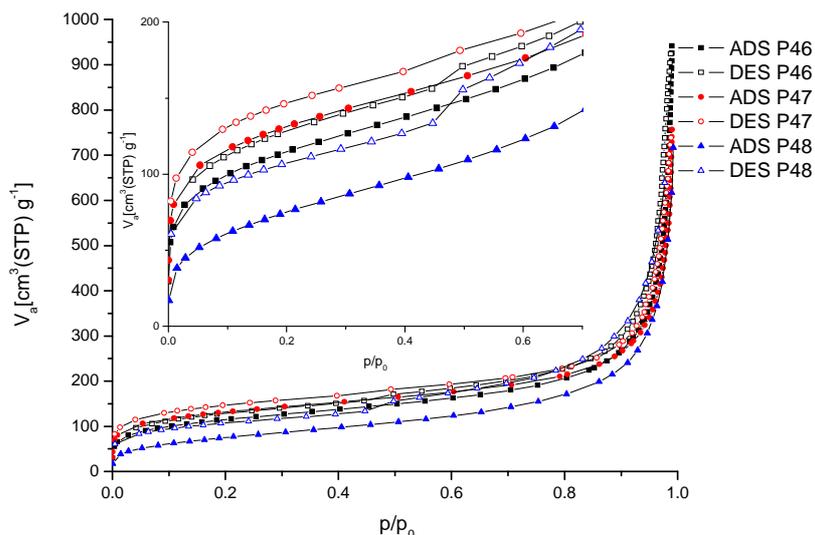


Abbildung 60: Stickstoffadsorptions- (gefüllte Symbole) und Desorptions- (leere Symbole) Isothermen bei 77 K für P46 (schwarze Rechtecke), P47 (rote Kreise), P48 (blaue Dreiecke). Die eingeschobene Graphik stellt einen Ausschnitt im Druckbereich  $p/p_0$  0 bis 0,7 dar.

Tabelle 36: Gassorptionseigenschaften und Selektivitäten der Polymere P46 –P48.

	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	Poren- volumen [cm <sup>3</sup> ]	H <sub>2</sub> - Kapazität [%]	CO <sub>2</sub> - Kapazität [%]	CH <sub>4</sub> - Kapazität [%]	Selektivität (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	Selektivität (N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> ) (77 K)
<b>P46</b>	410	1,44	0,46	1,88	0,19	3,7 (293 K)	18,7
<b>P47</b>	465	1,16	0,58	2,63	0,31	3,1 (293 K)	11,9
<b>P48</b>	282	0,96	0,44	2,72	0,26	3,9 (273 K)	14,9

#### 4.3.5 Optischen Eigenschaften der Polymernetzwerke P46-P48

In Tabelle 37 sind die optischen und thermischen Eigenschaften der Polymernetzwerke **P46-P48** zusammengefasst. Ein Vergleich der Emissions- und Anregungsspektren der Netzwerke mit dem Netzwerk **P38** (Kapitel 4.1) ist zusätzlich in Abbildung 61 gezeigt.

Tabelle 37: Optische und thermische Eigenschaften der Polymere P46-P48.

	Anregungsspektrum ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm)	PL ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm)	PLQY (%)	Erste Zersetzungsstufe (TGA, Argon, °C)
<b>P46</b>	420 (det 550 nm)	528	3,0	345 (3,0 %)
<b>P47</b>	411 (det 560 nm)	543	4,3	343 (3,3 %)
<b>P48</b>	420,460sh (det 700 nm)	670	0,41	400 (10,9 %)

Bei der Verlängerung der aromatischen Einheit zwischen zwei Stickstoffknoten um zwei Phenylen-Einheiten (**P46**→**P47**) verschiebt sich das Emissionsmaximum leicht bathochrom um 15 nm (**P46**: 528 nm, **P47**: 543 nm). Im Gegensatz dazu wird in den Photolumineszenz-Anregungsspektren von **P46** und **P47** eine hypsochrome Verschiebung um 9 nm beobachtet.

In Abbildung 55 wird beim Vergleich der Emissions- und Anregungsdetektionsspektren von **P38** mit dem Netzwerk **P48** der Unterschied zwischen dem wegen seiner *meta*-Verknüpfung unvollständig konjugierten Polymernetzwerk **P38** und dem vollständig konjugierten Netzwerk **P48** deutlich. Gegenüber **P38** zeigt **P48** im Emissionsspektrum eine bathochrome Verschiebung von 127 nm, dies ist ein deutlicher Hinweis für die ausgeprägte  $\pi$ -Konjugation von **P48**.

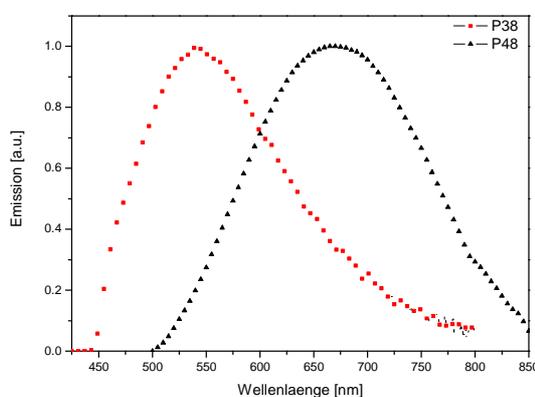


Abbildung 61: Vergleich der Emissionsspektren der Polymernetzwerke **P38** und **P48**.

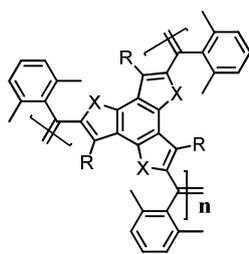
#### 4.3.6 Zusammenfassung und Ausblick

Drei neuen mikroporösen Polymernetzwerke **P46-P48** aus trifunktionalen Tektonen mit Triphenylamin- bzw. Tri(1,1'-biphenyl)amin- sowie 1,4,6-Naphthalin-Knoteneinheiten konnten in reduktiven Polyolefinierungen synthetisiert werden. Es wurden moderate Gassoptionskapazitäten erreicht, mit maximalen Werten von 0,58 Gew.% für Wasserstoff (**P47**), 2,72 Gew.% für Kohlendioxid (**P48**) sowie 0,31 Gew.% für Methan (**P48**). Auch wenn bei MPN **P46** für das Paar  $N_2/H_2$  die höchste Selektivität mit 18,7 erreicht wird, sollte dieses Ergebnis mit Vorsicht betrachtet werden, da die Rückstandsanalyse einen Cobaltgehalt von ca. 6 % in der Probe aufgezeigt hat.

Die größte bathochrome Verschiebung der Emission bei den Polymeren dieser Serie wurde für das Naphthalin-basierte Netzwerk **P48** mit einem Emissionsmaximum bei 670 nm erreicht. Für ausgedehnte planare Untereinheiten (wie z.B. Naphthalin, Pyren) kann eine

signifikante aggregationsinduzierte Fluoreszenzlöschung („Aggregations Caused Quenching“ (ACQ)) beobachtet werden. Dies macht sich vor allem daran bemerkbar, dass bei den Polymernetzwerken **P41** (Triazin-basiert) und **P42** (TPE-basiert) die höchsten Photolumineszenzquantenausbeuten (**PLQY**) von 25,3 % bzw. 11,5 % beobachtet werden, für die Polymernetzwerke **P45** (Pyren-basiert) und **P48** (Naphthalin-basiert) hingegen die niedrigsten PLQY-Werte von 0,08 % bzw. 0,41 %.

Ausgehend von diesen Ergebnissen bietet es sich abermals an, die TPE-Untereinheit als Leitmotiv weiter zu verfolgen und eine weitere Einschränkung der Rotationsfreiheitsgrade durch Einführung von Substituenten an der TPE-Untereinheit (siehe Abbildung 62) vorzunehmen.



X = S, N

R = -F, -CH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -OMe usw.

Abbildung 62: Chemische Struktur eines potentiellen Tektons für weiterführende Untersuchungen.

---

## 4.4 Experimenteller Teil

### 4.4.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei Sigma-Aldrich Chemie GmbH, ABCR GmbH & Co. KG oder Fisher Scientific GmbH erworben. Sofern eine zusätzliche Reinigung notwendig war, wurde es bei der jeweiligen Synthesevorschrift vermerkt. Für die Reaktionen unter inerten Bedingungen wurde Argon als Schutzgas verwendet.

### 4.4.2 Geräte und Parameter

#### Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 400 bzw. einen Bruker Avance III 600 NMR-Spektrometer bei 293 K aufgenommen. Die verwendeten Parameter wie Messfrequenz und Lösungsmittel werden bei den jeweiligen Messwerten aufgelistet.

#### <sup>13</sup>C-Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie (CPMAS-NMR)

Die Festkörper-<sup>13</sup>C-CPMAS-NMR-Spektren wurden mit 75,48 MHz an einem Bruker Avance III 300 NMR-Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Die Einstrahldauer für den Kreuzpolarisationsprozess betrug 2,5 ms bei 4096 bis zu 16392 Scans, abhängig von der benötigten Relaxationsverzögerung von 2 bis zu 60 s. Alle Experimente wurden mit einem Bruker 4 mm-Doppelresonanz-MAS-Messkopf bei 12 kHz, mit der typischen  $\pi/2$ -Pulslänge von 4  $\mu$ s und SPINAL64 Protonen-Entkopplung durchgeführt. Die Referenzierung der Spektren erfolgte gegen Tetramethylsilan (TMS) mit Adamantan als sekundärem Standard (29,46 ppm für <sup>13</sup>C).

#### Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Messungen wurden an einem X'Pert Pro Multi-Purpose Diffractometer (MPD) von Phillips (heute Panalytical) in einer Theta/zwei Theta (Reflektion)-Anordnung durchgeführt. Als Strahlungsquelle wird eine Röntgenröhre mit Kupferanode verwendet und bei 45 kV und 40 mA betrieben. Die Primärstrahloptik besteht aus einem Sollerspalt, einem automatisch geregelten Divergenzschlitz, der den Strahlabdruck (Footprint) auf der Probe konstant hält, einer Maske sowie einem Antistreuschlitz. Die Probe liegt auf einem 5 Achsen-Probenmanipulator. Zur Detektion wurde ein X'Celerator RTMS (Real Time Multi Strip)-Halbleiterdetektor verwendet, dem ebenfalls ein programmierbarer Divergenzschlitz und Antistreuschlitz vorgebaut ist. Die Datenaufnahme und Weiterverarbeitung wurde mit der

---

zugehörigen Software vorgenommen, dem X'Pert-Data collector. Gefittet wurden die Daten dann mit dem Programm Powder Cell.

### **UV/VIS-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie**

Für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren wurde ein JASCO V670 verwendet. Die Emission und Quantenausbeuten wurde mit Hilfe der Ulbricht-Kugel QuantaPhi von Horiba im Festkörper gemessen.

### **Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)**

Die IR-Spektren wurden an einem FT/IR-4200 von JASCO mit dem „Golden Gate“ Single Reflection ATR System von Specac gemessen.

### **Massenspektrometrie**

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen wurde vor allem die „Atmospheric Pressure Laser Ionisation-Methode (APLI) verwendet. Die APLI-Messungen wurden mit einem micROTOF (KrF\*-Laser ATLEX-SI ATL, ATL Wermelskirchen) der Firma BRUKER DALTRONIK gemessen. Wenn eine abweichende Ionisationstechnik (ESI oder EI) oder die „Atmospheric Pressure Chemical Ionisation“ (APCI) angewendet wurde, wird es im Text vermerkt.

### **Thermogravimetrie (TGA)**

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem TGA Star System der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 35 bis 900°C mit einer Heizrate von 10 K/Minute unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Für die Rückstandsanalyse wurden die Messungen unter Luft-Atmosphäre wiederholt.

### **Elementaranalyse (EA)**

Elementaranalysen wurden mit einem Perkin Elmer 240 B Elementaranalysegerät durchgeführt.

### **Stickstoffsorptionsmessungen**

Die Stickstoffsorptionsmessungen wurden an einem BelsorpMax von Belsorp durchgeführt. Die spezifische Oberfläche wurde durch Stickstoffsorption bei 77 K bestimmt. Die  $S_{\text{BET}}$ -Berechnung erfolgte nach dem Brunauer-Emmett-Teller (BET) Modell im Relativdruckbereich  $p/p_0$  von 0,05-0,25. Das totale Porenvolumen wurde bei einem relativen Druck von 0,95 Bar bestimmt. Die Wasserstoffsorption wurde bei 77 K und die Methan- und Kohlendioxidsorption bei 298 K durchgeführt. Die Gasspeicherkapazitäten wurden für den

---

Druck von 1 Bar bestimmt. Unabhängig von der bisherigen Behandlung wurden alle Proben vor der Messung nochmal für 24 h bei 140°C entgast.

### Überkritische CO<sub>2</sub>-Trocknung

Die Trocknung der ethanolfeuchten Polymere erfolgte mittels überkritischem Kohlenstoffdioxid am Tousimis<sup>TM</sup> (Samdri – 795) Trockner in vier Zyklen. Die Zeit im überkritischen Zustand wurde mit jedem Zyklus verlängert, angefangen von 0,5 h im ersten Zyklus nach 1 h im zweiten Zyklus, zu 2,5 h im dritten Zyklus bis über Nacht im letzten Zyklus.

### Photolumineszenzlöschungsexperimente

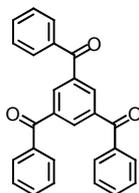
Für die Vorbereitung der Polymer-Pellets wurden 50 mg des jeweiligen Polymers in einer handelsüblichen Presse, die üblicherweise für die Vorbereitung der KBr-Presslinge (Infrarot-Spektroskopie) verwendet wird, für die Dauer von 20 Minuten einem Druck von 3 Tonnen ausgesetzt. Die Bedampfungskammer wurde 24 h vor Beginn des Photolumineszenzlöschungsexperimentes mit den zu untersuchenden Analyten befüllt, um eine Sättigung des Dampfraums zu erhalten.

### ICP-OES Messungen

Die ICP-OES-Messungen wurden an einem Varian 720-ES ICP Optical Emissions Spectrometer durchgeführt. Die quantitative Kalibrierung wurde mit der ICP-Multielement Standard Lösung IV von Merck (1.11355.0100) durchgeführt. Die Kalibrationsgrenzen lagen bei 3-1200 µg/L (Korrelationskoeffizient der Kalibrierung lag bei 0,99788).

## 4.4.3 Synthesevorschriften

### 4.4.3.1 1,3,5-Trisbenzoylbenzol (M5) <sup>[126]</sup>



1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid (**4**, 2,0 g, 105 mmol) und Aluminiumchlorid (50,6 g, 380 mmol) wurden in Benzol (125 mL) vorgelegt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit einem Überschuss an Wasser versetzt und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2N HCl-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Der

---

verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/DCM (2/3, v/v) als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff isoliert (38,6 g, 94 %).

**NMR-Spektroskopie:**

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,40 (s, 3H), 7,85 (dd,  $J = 5,1$  Hz,  $J = 3,3$  Hz, 6H), 7,71-7,62 (m, 3H), 7,58-7,51(m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 195,2, 138,4, 136,5, 134,4, 133,8, 130,4, 129,1.

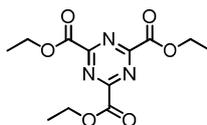
**Massenspektrometrie (APCI):  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_3$**

Gefunden:  $m/z = 390,1256$  (berechnet:  $m/z = 390,1265$ ).

**Elementaranalyse:  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_3$**

Gefunden: C: 82,60 %; H: 4,66 %; berechnet: C: 83,06 %; H: 4,65 %; O: 12,29 %.

**4.4.3.2 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonsäuretriethylester (6)<sup>[127,128,131]</sup>**



Ethylcyanoformat (**5**, 10,0 g, 0,10 mol) wurde in trockenem Toluol (50 mL) vorgelegt und gasförmiges HCl eine Stunde lang durch die Reaktionslösung geleitet. Nach weiteren drei Wochen bei RT ohne Durchmischung der Reaktionslösung wurde der entstandener Niederschlag abgesaugt, mit Toluol gründlich gewaschen und im HV getrocknet (9,0 g, 90 %).

**NMR-Spektroskopie:**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 4,51 (q, 6H), 1,15 (t, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 167,2, 161,5, 64,2, 14,3.

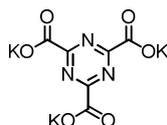
**Massenspektrometrie (GC-MS):  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$**

Gefunden:  $m/z = 298,0$  [ $\text{M}^+\text{H}$ ] (berechnet:  $m/z = 297,0961$ ).

**Thermische Untersuchung:**

Smp:  $T = 166$  °C.

#### 4.4.3.3 Kalium 1,3,5-triazin-2,4,6-tricarboxylat (**7**)<sup>[127,128,130,131]</sup>

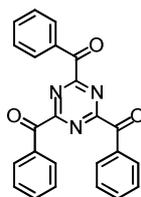


1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonsäuretriethylester (**6**, 8,0 g, 26,8 mmol) wurde bei RT zu einer Lösung aus KOH (4,45 g, 79,52 mmol) in Wasser (130 mL) gegeben und eine Stunde bei RT gerührt. Der nicht abreagierte Ester wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde bei 80°C abdestilliert, der Rückstand in Ethanol/Wasser (1:1) gelöst und bei -4°C kristallisiert. Als Produkt wurde ein weißer Feststoff erhalten (8,7 g, quantitative Umsetzung).

#### NMR-Spektroskopie:

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 170,6, 169,1.

#### 4.4.3.4 2,4,6-Trisbenzoyl-1,3,5-triazin (**M6**)<sup>[127]</sup>



Gründlich getrocknetes Kalium 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarboxylat (**7**, 5,0 g, 15,27 mmol) wurde in frisch destilliertem POCl<sub>3</sub> (50 mL) suspensiert, 12 Stunden bei RT und weitere 12 Stunden bei 80°C gerührt. Die Farbe der Suspension veränderte sich dabei zu gelb-braun. Der POCl<sub>3</sub>-Überschuss wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in trockenem Benzol (80 mL) aufgenommen. Unter Eiskühlung wurde Aluminiumchlorid (7,3 g, 55,0 mmol) in einer Portion zugegeben. Die dunkelrote Suspension wurde vier Stunden bei RT gerührt und anschließend auf eine Mischung aus 100 g Eis und konz. HCl (100 mL) gegeben. Die organische Phase wurde mit Toluol extrahiert, über Calciumchlorid getrocknet und unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Toluol in Form von weißen Nadeln erhalten (3,5 g, 58 %).

#### NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 8,08 (dd, *J* = 8,3 Hz, *J* = 1,2 Hz, 6H), 7,72 (tt, *J* = 7,5 Hz, *J* = 1,2 Hz, 3H), 7,56 (t, *J* = 7,8 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 188,6, 171,4, 135,5, 133,4, 131,2, 129,3.

---

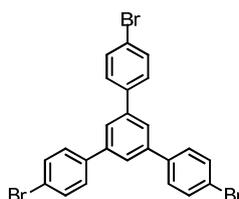
**Massenspektrometrie (APLI):** C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

Gefunden: m/z = 394,1231 (berechnet: m/z = 394,1186).

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

Gefunden: C: 73,36 %; H: 3,79 %; N: 10,47 %; berechnet: C: 73,27 %; H: 3,84 %; N: 10,68 %; O: 12,20 %.

#### 4.4.3.5 1,3,5-Tris(4-bromophenyl)benzol (10) <sup>[132]</sup>



4-Bromacetophenon (**9**, 3,5 g, 17,42 mmol) wurde in Ethanol (55 mL) bei 0 °C vorgelegt und Siliziumtetrachlorid (22,2 g, 131 mmol) langsam bei 0°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam aufgetaut und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde sie auf ein Eis/Wasser-Gemisch gegeben und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2N HCl-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/DCM (Gradient von 2-50 % DCM, v/v) als Eluent gereinigt und anschließend aus Ethanol/Chloroform umkristallisiert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff isoliert (2,0 g, 63 %).

#### **NMR-Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 7,71 (s, 3H), 7,63 (d, *J* = 8,6 Hz, 6H), 7,57 (d, *J* = 8,6 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 141,6, 139,8, 132,4, 129,2, 125,3, 122,4.

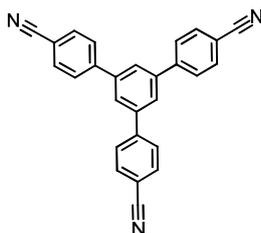
**Massenspektrometrie (APLI):** C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>3</sub>

Gefunden: m/z = 543,8443 (berechnet: m/z = 543,8686).

**Elementaranalyse:** C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>3</sub>

Gefunden: C: 53,30 %; H: 2,36 %; berechnet: C: 53,08 %; H: 2,78 %; Br: 44,14 %.

#### 4.4.3.6 1,3,5-Tris(4-cyanophenyl)benzol (**11**)<sup>[133]</sup>



1,3,5-Tris(4-bromphenyl)benzol (**10**, 4,7 g, 8,65 mmol) und Kupfer(I)cyanid (7,8 g, 87,0 mmol) wurden in DMF (100 mL) vorgelegt, über Nacht bei 140°C erhitzt und anschließend eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 80°C wurde Ethanol (200 mL) zugegeben und die Lösung eine weitere Stunde bei 90°C gerührt. Der Rückstand wurde nacheinander mit Chloroform, THF und Toluol ausgekocht, die organischen Phasen vereinigt und bis zur Trockene eingengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit DCM als Eluent wurde das Produkt als gelber Feststoff isoliert (0,7 g, 21 %).

#### NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 7,82 (s, 3H), 7,81 (s, 12H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 144,8, 141,4, 133,1, 128,3, 126,7, 119,2, 111,8.

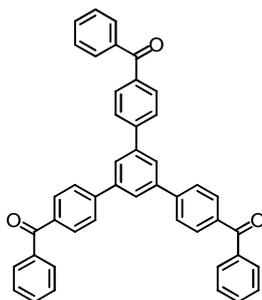
Massenspektrometrie (APCI): C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>

Gefunden: m/z = 381,1039 (berechnet: m/z = 381,1266).

Elementaranalyse: C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>

Gefunden: C: 84,73 %; H: 3,99 %; N: 11,05 %; berechnet: C: 85,02 %; H: 3,96 %; N: 11,02 %.

#### 4.4.3.7 1,3,5-Tris(4-benzoylphenyl)benzol (**M7**)



---

1,3,5-Tris(4-cyanophenyl)benzol (**11**, 0,7 g, 1,83 mmol) und Phenylmagnesiumbromid (3 mL, 3 mol/L in THF) wurden in THF (25 mL) über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 4N HCl-Lösung wurde die Reaktionsmischung eine weitere Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter verminderten Druck bis zur Trockene eingengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Chloroform/Hexan (7/3, v/v) als Eluent wurde das Produkt als weißer Feststoff isoliert (0,5 g, 44 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,93 (d,  $J = 6,7$  Hz, 9H), 7,84 (t,  $J = 7,6$  Hz, 12H), 7,62 (t,  $J = 7,4$  Hz, 3H), 7,52 (t,  $J = 7,7$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 196,6, 144,8, 141,8, 137,7, 137,0, 133,0, 131,2, 130,3, 128,8, 127,6, 126,5.

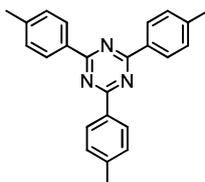
**Massenspektrometrie** (APCI):  $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{O}_3$

Gefunden:  $m/z = 618,2180$  (berechnet:  $m/z = 618,2189$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{O}_3$

Gefunden: C: 87,64 %; H: 4,86 %; berechnet: C: 87,36 %; H: 4,89 %; O: 7,76 %.

#### 4.4.3.8 2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**13**)<sup>[136,137]</sup>



4-Methylbenzonnitril (**12**, 29,4 g, 251 mmol) und Trifluormethansulfonsäure (30 mL, 338 mmol) wurden bei 0°C unter Schutzgas vorgelegt. Die braune Reaktionslösung erstarrt nach einiger Zeit. Nach drei Tagen bei RT wurde die Reaktionsmischung vier Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung auf 2 L einer Eis/Wasser-Mischung gegeben, mit Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert (24 g, 82 %).

---

**NMR-Spektroskopie:**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,65 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 6H), 7,40 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 6H), 2,50 (s, 9H).

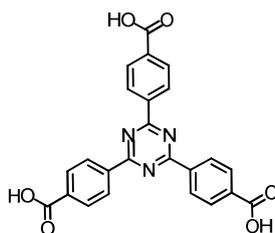
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 171,7, 143,5, 133,9, 129,8, 22,1.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3$ 

Gefunden: C: 81,90 %; H: 5,97 %; N: 11,76 %; berechnet: C: 82,02 %; H: 6,02 %; N: 11,96 %.

**Massenspektrometrie (EI):**  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3$ 

Gefunden:  $m/z$  = 352,1771 (berechnet:  $m/z$  = 352,1814).

**4.4.3.9 2,4,6-Tris(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (14)**

2,4,6-Tris(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin (**13**, 5,0 g, 14,23 mmol) wurde unter Eiskühlung in konz. Schwefelsäure (10 mL) und Eisessig (50 mL) vorgelegt. Dazu wurde langsam Chromtrioxid (14,2 g, 142 mmol) in Eisessig (100 mL) zugetropft (Vorsicht: stark exotherme Reaktion !!). Die Reaktionsmischung darf dabei eine Innentemperatur von 50°C nicht überschreiten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt. Der Überschuss an Chromtrioxid wurde mit Ethanol (100 mL) gequench und die Lösung eine weitere Stunde bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 2 L einer Eis/Wasser-Mischung gegeben und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff nach Umkristallisation aus DMF erhalten (5,2 g, 82 %).

**NMR-Spektroskopie:**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 13,28 (bs, 3H), 8,70 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 6H), 8,12 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 6H).

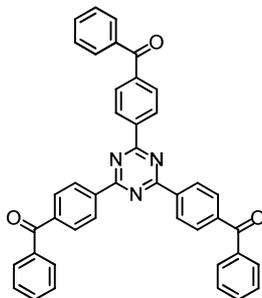
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 170,4, 166,7, 138,6, 134,6, 129,7, 128,7.

---

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

Gefunden: C: 63,32 %; H: 3,81 %; N: 9,22 %; berechnet: C: 65,31 %; H: 3,43 %; N: 9,52 %;  
O: 21,75 %.

#### 4.4.3.10 2,4,6-Tris(4-benzoylphenyl)-1,3,5-triazin (M8)



2,4,6-Tris(4-carboxyphenyl)-1,3,5-triazin (**14**, 145,0 g, 11,33 mmol) wurde in Benzol (50 mL) vorgelegt. Thionylchlorid (5,4 g, 45,3 mmol) und eine katalytische Menge DMF (1 Tropfen) wurden zugegeben und das Gemisch zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Überschuss an Thionylchlorid wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in Benzol (100 mL) gelöst, Aluminiumchlorid (6,0 g, 45,3 mmol) in einer Portion zugegeben und das Gemisch 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit einem Überschuss an Wasser versetzt und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2N HCl-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/DCM (2/3, v/v) als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff isoliert (1,5 g, 23 %).

#### NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 8,93 (d, *J* = 8,5 Hz, 6H), 8,03 (d, *J* = 8,5 Hz, 6H), 7,95-7,84 (m, 6H), 7,74-7,64 (m, 3H), 7,56 (t, *J* = 7,6 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 196,6, 171,6, 141,4, 139,3, 137,3, 133,4, 130,6, 130,5, 129,3, 128,9.

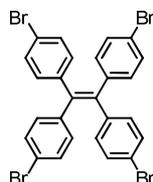
#### Massenspektrometrie (EI): C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

Gefunden: *m/z* = 622,2011 (M<sup>+</sup>+H) (berechnet: *m/z* = 621,2037).

---

**Elementaranalyse: C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>**

Gefunden: C: 82,00 %; H: 4,56 %; N: 6,77 %; berechnet: C: 81,14 %; H: 4,38 %; N: 6,76 %;  
O: 7,72 %.

**4.4.3.11 1,1,2,2-Tetrakis(4-bromphenyl)ethylen (20)<sup>[119]</sup>**

4,4'-Dibrombenzophenon (**18**, 10,0 g, 29,4 mmol) und Zinkpulver (4,6 g, 70,6 mmol) wurden in THF (200 mL) bei -78°C vorgelegt und Titan(IV)chlorid (6,9 g, 35,4 mmol) langsam zugetropft. Nach 20 Minuten bei -78°C wurde die Reaktionsmischung auf RT aufgetaut und anschließend 12 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gequench und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2N HCl-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/Chloroform (8/2, v/v) als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff isoliert (7,7 g, 81 %).

**NMR-Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 7,28 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H), 6,86 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 141,7, 139,8, 133,1, 131,6, 121,4.

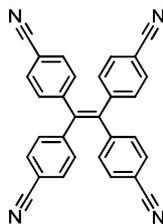
**Massenspektrometrie (EI): C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>**

Gefunden: *m/z* = 647,7771 (berechnet: *m/z* = 647,7947).

**Elementaranalyse: C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>**

Gefunden: C: 48,20 %; H: 2,57 %; berechnet: C: 48,19 %; H: 2,49 %; Br: 49,32 %.

#### 4.4.3.12 1,1,2,2-Tetrakis(4-cyanophenyl)ethylen (21)



1,1,2,2-Tetrakis(4-bromphenyl)ethylen (**20**, 2,8 g, 4,3 mmol) und Kupfer(I)cyanid (3,9 g, 43,2 mmol) wurden in DMF (160 mL) vorgelegt, über Nacht bei 140°C und anschließend eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf 80°C wurde eine saure Eisen(III)chlorid-Lösung (FeCl<sub>3</sub> 3 g, HCl konz. 1,25 mL und H<sub>2</sub>O 7,5 mL) zuge tropft und das Gemisch weitere 30 Minuten bei 60-70°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 2 L Wasser gegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet. Der Rückstand wurde nacheinander mit Chloroform, THF und Toluol ausgekocht, die organischen Phasen vereinigt und bis zur Trockene eingengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit einem Chloroform/Ethanol-Gradienten (1/0 bis 9/1, v/v) als Eluent und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril wurde das Produkt als gelblicher Feststoff isoliert (0,6 g, 32 %).

#### NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 7,48 (d, *J* = 8,3 Hz, 8H), 7,06 (d, *J* = 8,3 Hz, 8H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 145,8, 141,7, 132,6, 131,8, 118,7, 111,9.

**Massenspektrometrie** (APCI): C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>

Gefunden: *m/z* = 432,1322 (berechnet: *m/z* = 432,1369).

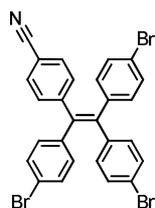
**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>

Gefunden: C: 82,24 %; H: 3,52 %; N: 12,88 %; berechnet: C: 82,32 %; H: 3,73 %; N: 12,95 %.

Bei einer unvollständigen Umsetzung konnten die intermediär entstehenden Zwischenverbindungen nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung über Kieselgel und Chloroform/Ethanol-Gradienten (1/0 bis 9/1, v/v) als Eluent isoliert werden.

---

### 1-Cyanophenyl-1,2,2-tris(4-bromphenyl)ethylen



#### NMR-Spektroskopie:

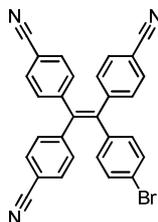
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,43 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 7,36-7,23 (m, 6H), 7,09 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 6,90-6,79 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 147,8, 141,6, 141,1, 139,3, 133,0, 133,0, 132,2, 132,0, 131,8, 131,7, 131,7, 122,0, 121,9, 121,8, 110,6.

**Massenspektrometrie** (APCI):  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{N}$

Gefunden:  $m/z = 594,8778$  (berechnet:  $m/z = 594,8790$ ).

### 2-(4-Bromphenyl)-1,1,2-tris(4-cyanophenyl)ethylen



#### NMR-Spektroskopie:

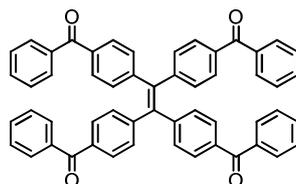
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,51-7,45 (m, 6H), 7,33 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 7,08 (d,  $J = 8,2$  Hz, 4H), 7,06 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 6,82 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 146,4, 146,4, 132,8, 132,5, 132,4, 132,1, 131,9, 131,9, 122,8, 111,6, 111,6, 111,5.

**Massenspektrometrie** (APCI):  $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{BrN}_3$

Gefunden:  $m/z = 487,0477$  (berechnet:  $m/z = 487,0506$ ).

#### 4.4.3.13 1,1,2,2-Tetra(4-benzoylphenyl)ethylen (M9)



Benzoylchlorid (10,1 g, 72,2 mmol) und Aluminiumchlorid (9,6 g 72,2 mmol) wurden in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (10 mL) unter Schutzgas vorgelegt. Es entstand eine klare rötliche Lösung. 1,1,2,2-Tetraphenylethylen (**TPE**, 3,0 g, 9,0 mmol) wurde in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (30 mL) unter Wärmeeinwirkung gelöst und langsam zugetropft. Dabei ist eine weinrote Färbung der Reaktionslösung und eine Gasentwicklung ( $\text{HCl}_g$ ) zu beobachten. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch nochmals zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (20 mL) versetzt und der entstandene Niederschlag in einer 4N HCl-Lösung gelöst. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser und einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum bis zur Trockene abdestilliert. Der verbleibende rot-braune Rückstand wurde zweimal säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff isoliert (5,0 g, 74 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,72 (d,  $J = 8,3$  Hz, 8H), 7,63 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H), 7,57 (t,  $J = 7,4$  Hz, 4H), 7,46 (t,  $J = 7,8$  Hz, 8H), 7,21 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 196,4, 146,8, 142,1, 137,6, 136,4, 132,9, 131,5, 130,3, 130,2, 128,7.

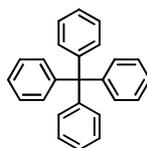
**Massenspektrometrie** (APLI):  $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{O}_4$

Gefunden:  $m/z = 748,2303$  (berechnet:  $m/z = 748,2614$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{O}_4$

Gefunden: C: 86,29 %; H: 4,68 %; berechnet: C: 86,61 %; H: 4,85 %; O: 8,55 %.

#### 4.4.3.14 Tetraphenylmethan (33)<sup>[152]</sup>



Chlortriphenylmethan (**31**, 40,0 g, 143 mmol) und Anilin (34,7 g, 373 mmol) wurden unter starkem Rühren langsam auf 190°C erhitzt. Nach 15 Minuten wurde das Reaktionsgemisch wieder auf RT abgekühlt. Der entstandene Festkörper wurde gemörsert und mit einer Mischung aus 2N HCl (200 mL) und Methanol (300 mL) aufgenommen. Das Gemisch wurde für 30 Minuten auf 80°C erhitzt und wieder auf RT abgekühlt. Der erhaltene Feststoff wurde filtriert, gründlich mit Wasser (ca. 500 mL) gewaschen und anschließend bei 70°C im HV über Nacht getrocknet.

Der Ansatz wurde in zwei Portionen geteilt und nach folgender Prozedur behandelt:

Jeweils die Hälfte des getrockneten Feststoffs wurde in DMF (250 mL) suspensiert und auf -15°C gekühlt. Konzentrierte Schwefelsäure (7,0 g, 22 mL, 71,5 mmol) und Isopentylnitrit (14,3 g, 122 mmol) wurden bei -15°C langsam zugetropft und die Reaktionslösung bei dieser Temperatur eine Stunde gerührt. 30 %ige Phosphinsäure (4,7 g, 71,5 mmol) wurde langsam zugetropft und das Gemisch anschließend auf 50°C erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen war. Der entstandene Feststoff wurde abgetrennt und jeweils zweimal mit DMF (200 mL), Wasser (200 mL) und Ethanol (200 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus DCM umkristallisiert und bei 70°C im HV getrocknet. Das Produkt wurde als braunes Pulver erhalten und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (42,8 g, 93 %).

Für analytische Untersuchungen wurde eine kleine Menge des Produktes säulenchromatographisch über Kieselgel mit DCM als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff isoliert. Mit dieser Produktmenge wurde die Charakterisierung durchgeführt.

#### **NMR-Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 7,29-7,18 (m, 20H).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 147,1, 131,4, 127,8, 126,1, 65,2.

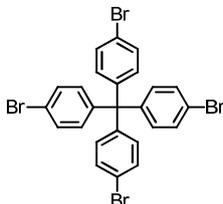
**Massenspektrometrie (APLI):** C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>

Gefunden: m/z = 320,1564 (berechnet: m/z = 320,1565).

---

**Elementaranalyse:** C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>

Gefunden: C: 93,62 %; H: 6,35 %; berechnet: C: 93,71 %; H: 6,29 %..

**4.4.3.15 Tetrakis(4-bromphenyl)methan (34)**<sup>[152]</sup>

Tetraphenylmethan (**33**, 20,0 g, 62,4 mmol) wurde in kleinen Portionen und unter starkem Rühren zu Brom (199 g, 1,25 mol) bei RT zugegeben. Nach weiteren 20 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf -78°C abgekühlt und Ethanol (150 mL) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT aufgewärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und nacheinander mit einer gesättigten Natriumhydrogensulfit-Lösung und viel Wasser gewaschen. Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff isoliert (38,0 g, 96 %).

**NMR-Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,39 (d, *J* = 8,7 Hz, 8H), 7,01 (d, *J* = 8,7 Hz, 8H).

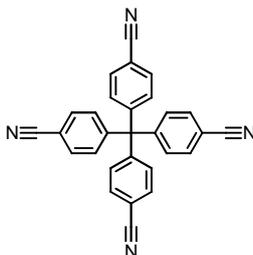
<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 144,4, 132,3 131,3, 120,8, 63,6.

**Massenspektrometrie (APLI):** C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>

Gefunden: *m/z* = 635,7948 (berechnet: *m/z* = 635,7946).

**Elementaranalyse:** C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>

Gefunden: C: 47,16 %; H: 2,43 %; berechnet: C: 47,21 %; H: 2,54 %; Br: 50,25 %.

**4.4.3.16 Tetrakis(4-cyanophenyl)methan (35)**

---

Tetra(4-bromphenyl)methan (**34**, 5,0 g, 7,9 mmol) und Kupfer(I)cyanid (7,0 g, 79,0 mmol) wurden in DMF (160 mL) vorgelegt, über Nacht bei 140°C erhitzt und anschließend eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 80°C wurde eine saure Eisen(III)chlorid-Lösung, bestehend aus FeCl<sub>3</sub> (12 g), HCl konz. (5,0 mL) und H<sub>2</sub>O (30 mL), zugetropft und die Lösung weitere 30 Minuten bei 60-70°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser (2 L) gegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet. Der Rückstand wurde nacheinander mit Chloroform, THF und Toluol ausgekocht, die organischen Phasen wurden vereinigt und bis zur Trockene eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Chloroform als Eluent und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril wurde das Produkt in Form beiger Nadeln isoliert (0,7 g, 21 %).

#### NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 7,64 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H), 7,27 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 148,9, 132,8, 131,2, 118,6, 111,6, 65,9.

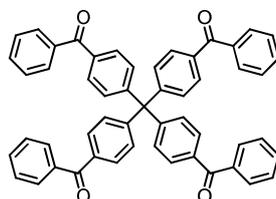
**Massenspektrometrie** (APCI): C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>

Gefunden: *m/z* = 420,1357 (berechnet: *m/z* = 420,1369).

**Elementaranalyse:** C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>

Gefunden: C: 81,64 %; H: 3,53 %; N: 13,23 %; berechnet: C: 82,84 %; H: 3,84 %; N: 13,32 %.

#### 4.4.3.17 Tetrakis(4-benzoylphenyl)methan (M11)



Benzoylchlorid (7,0 g, 49,9 mmol) und Aluminiumchlorid (6,7 g 49,9 mmol) wurden in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (10 mL) unter Schutzgas vorgelegt. Dabei bildete sich eine klare rötliche Lösung. Tetraphenylmethan (**33**, 2,0 g, 6,2 mmol) wurde in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (30 mL) unter Wärmeeinwirkung gelöst und langsam zur der ersten Lösung zugetropft. Die Reaktionslösung verfärbt sich weinrot und es ist eine Gasentwicklung (HCl<sub>g</sub>) zu beobachten. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch nochmals zwei Stunden unter

---

Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (20 mL) versetzt und der entstandene Niederschlag in einer 4N HCl-Lösung aufgelöst. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgetrennt. Der verbleibende rot-braune Rückstand wurde zweimal säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als hell-brauner Feststoff isoliert (0,8 g, 20 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,85-7,79 (m, 16H), 7,65-7,60 (m, 4H), 7,55-7,45 (m, 16H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 196,4, 149,9, 137,5, 136,0, 133,0, 131,0, 130,3, 130,3, 128,7, 66,0.

**Massenspektrometrie** (APCI):  $\text{C}_{53}\text{H}_{36}\text{O}_4$

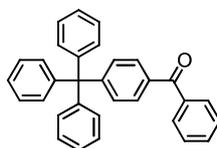
Gefunden:  $m/z = 737,2684$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] (berechnet:  $m/z = 736,2686$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{53}\text{H}_{36}\text{O}_4$

Gefunden: C: 86,59 %; H: 4,81 %; berechnet: C: 86,39 %; H: 4,92 %; O: 8,69 %.

Bei einer unvollständigen Friedel-Crafts-Acylierung konnten die Zwischenprodukte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/Chloroform (4/6, v/v) als Eluent isoliert werden:

#### 4-Benzoyltetraphenylmethan



#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,83 (d,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 7,73 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 7,61 (t,  $J = 7,4$  Hz, 1H), 7,50 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 7,42 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 7,35-7,20 (m, 15H).

---

$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 196,7, 152,2, 146,4, 137,7, 135,1, 132,8, 131,3, 130,3, 129,7, 128,6, 128,1, 126,5, 65,5.

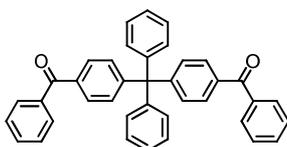
**Massenspektrometrie (APLI):**  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}$

Gefunden:  $m/z = 423,1721$  [ $\text{M}^+$ ] (berechnet:  $m/z = 423,1749$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}$

Gefunden: C: 90,43 %; H: 5,36 %; berechnet: C: 90,53 %; H: 5,70 %; O: 3,77 %.

**Bis(4-benzoyl)tetraphenylmethan**



**NMR-Spektroskopie:**

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,82 (d,  $J = 7,3$  Hz, 4H), 7,75 (d,  $J = 8,3$  Hz, 4H), 7,61 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 7,50 (t,  $J = 7,6$  Hz, 4H), 7,43 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 7,36-7,21 (m, 10H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 196,7, 151,4, 145,7, 137,6, 135,4, 132,9, 131,2, 131,2, 130,3, 129,9, 128,7, 128,3, 126,8, 65,6,

**Massenspektrometrie (APLI):**  $\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{O}_2$

Gefunden:  $m/z = 527,2001$  [ $\text{M}^+$ ] (berechnet:  $m/z = 527,2011$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{39}\text{H}_{24}\text{O}_2$

Gefunden: C: 88,64 %; H: 5,72 %; berechnet: C: 88,61 %; H: 5,34 %; O: 6,05 %.

**4.4.3.18 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (30)**<sup>[148-150]</sup>



2,7-Dibrom-9H-fluoren-9-on (**25**, 8,5 g, 25 mmol) wurde in THF (50 mL) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. [1,1'-Biphenyl]-2-ylmagnesiumbromid in THF (50 mL, 0,5 mol/L) wurde langsam bei RT zu der ersten Lösung zugetropft. Es findet eine exotherme Reaktion statt. Nach 10 Minuten bildet sich der erste Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene

abdestilliert. Der Rückstand wurde in Essigsäure (100 mL) und konz. Salzsäure (10 mL) vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser (1 L) gegeben und der entstandene Niederschlag entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende orangefarbene Rückstand wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (1/1, v/v) als Eluent gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff isoliert (8,7 g, 73 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,89 (d,  $J = 7,7$  Hz, 1H), 7,72 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H), 7,55 (dd,  $J = 8,2$ ,  $J = 1,7$  Hz, 1H), 7,44 (t,  $J = 7,5$  Hz, 1H), 7,18 (td,  $J = 7,5$ ,  $J = 0,5$  Hz, 1H), 6,89 (d,  $J = 1,7$  Hz, 1H), 6,77 (d,  $J = 7,6$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 151,1, 147,4, 142,0, 140,0, 131,4, 128,5, 128,3, 127,5, 124,2, 122,1, 121,6, 120,5, 66,2.

#### Massenspektrometrie (APCI): $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2$

Gefunden:  $m/z = 473,9302$  (berechnet:  $m/z = 473,9443$ ).

#### Infrarotspektroskopie: (FT-IR)

( $\lambda$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051, 1444, 1400, 1251, 871, 809, 731, 67.

#### Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2$

Gefunden: C: 63,22 %; H: 2,94 %; berechnet: C: 63,32 %; H: 2,98 %; Br: 33,70 %.

#### 4.4.3.19 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren (26)<sup>[148-151]</sup>



2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**30**, 8 g, 16,9 mmol) wurde in Chloroform bei 0°C vorgelegt. Eine katalytische Menge  $\text{FeCl}_3$  (20 mg, 0,12 mmol) wurde zugegeben und Brom (1,8 mL, 35 mmol) unter Lichtauschluss langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT aufgetaut und über Nacht gerührt. (Vorsicht:  $\text{HCl}_g$ -Entwicklung!) Überschüssiges Brom wurde mit Natriumthiosulfat vernichtet, die organische Phase mit Chloroform extrahiert und

---

über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert und lieferte ein weißes Pulver (7,8 g, 73 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,72 (d,  $J = 8,1$  Hz, 4H), 7,59 (dt,  $J = 8,1$ ,  $J = 1,8$  Hz, 4H), 6,89 (d,  $J = 1,8$  Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 149,2, 139,9, 132,1, 127,5, 122,5, 121,9, 65,7.

**Massenspektrometrie** (APCI):  $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{Br}_4$

Gefunden:  $m/z = 473,9302$  (berechnet:  $m/z = 473,9443$ ).

#### Infrarotspektroskopie: (FT-IR)

$\lambda$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3057, 2906, 2852, 1595, 1450, 1411, 1396, 1250, 1060, 1006, 951, 808, 732, 672.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{Br}_4$

Gefunden: C: 47,31 %; H: 2,08 %; berechnet: C: 47,51 %; H: 1,91 %; Br: 50,57 %.

#### 4.4.3.20 2,2',7,7'-Tetracyano-9,9'-spirobifluoren (27)



2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren (**26**, 5,0 g, 7,9 mmol) und Kupfer(I)cyanid (5,0 g, 55,4 mmol) wurden in DMF (160 mL) vorgelegt, über Nacht bei  $140^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf  $80^\circ\text{C}$  wurde eine saure Eisen(III)chlorid-Lösung, bestehend aus  $\text{FeCl}_3$  (3 g), konz. HCl (1,25 mL) und Wasser (7,5 mL), zuge tropft und die Lösung weitere 30 Minuten bei  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser (2 L) gegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet. Der Rückstand wurde nacheinander mit Chloroform, THF und Toluol ausgekocht, die organischen Phasen wurden vereinigt und bis zur Trockene eingengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Hexan/Chloroform (1/9, v/v) als Eluent und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril wurde das Produkt als beigefarbener Feststoff isoliert (1,1 g, 35 %).

---

### NMR-Spektroskopie:

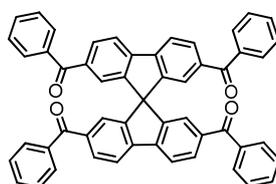
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,06 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 7,82 (dd,  $J = 8,0$ ,  $J = 1,4$  Hz, 1H), 7,01 (d,  $J = 1,4$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 147,2, 144,2, 133,9, 128,0, 122,9, 118,5, 113,5, 65,3.

**Massenspektrometrie** (APLI):  $\text{C}_{29}\text{H}_{12}\text{N}_4$

Gefunden:  $m/z = 416,0903$  (berechnet:  $m/z = 416,1062$ ).

#### 4.4.3.21 2,2',7,7'-Tetrabenzoyl-9,9'-spirobifluoren (M10)



Bei der Synthese von **M10** wurden zwei unterschiedliche Routen verfolgt, bei der Charakterisierung der erhaltenen Produkte wurden jedoch keine Unterschiede festgestellt.

Route A:

Brombenzol (1,4 g, 8,6 mmol) und Magnesiumspäne (0,26 g, 10,8 mmol) wurden in THF (20 mL) eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, bis das Grignard-Reagenz vollständig gebildet wurde. Die entstandene Lösung wurde von dem überschüssigen Magnesium abdekantiert und zu einer Lösung aus 2,2',7,7'-Tetracyano-9,9'-spirobifluoren (**27**, 0,45 g, 1,1 mmol) in THF (20 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf RT abgekühlt, mit Wasser gequench, mit DCM verdünnt und nacheinander mit 2N HCl, Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Chloroform als Eluent wurde das Produkt als beigefarbener Feststoff isoliert (0,4 g, 50 %).

Route B:

Benzoylchlorid (10,7 g, 76,0 mmol) und Aluminiumchlorid (10,1 g 76,0 mmol) wurden in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (20 mL) unter Schutzgas vorgelegt. Eine klare rötliche Lösung bildete sich aus. Spirobifluoren (**25**, 3,0 g, 9,5 mmol) wurde in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (20 mL) gelöst und langsam zu der ersten Lösung zugetropft. Dabei ist eine weinrote Färbung der

Reaktionslösung und eine Gasentwicklung ( $\text{HCl}_g$ ) zu beobachten. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch nochmals über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (20 mL) versetzt und der entstandene Niederschlag in 4N HCl-Lösung aufgelöst. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum bis zur Trockene abdestilliert. Der verbleibende rot-braune Rückstand wurde zweimal säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt und anschließend aus Hexan/Ethylacetat umkristallisiert. Das Produkt wurde als beigefarbener Feststoff isoliert (2,4 g, 35 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,04 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 4H), 7,85 (dd,  $J$  = 8,0, 1,4 Hz, 4H), 7,75-7,70 (m, 8H), 7,61-7,56 (m, 4H), 7,45 (t,  $J$  = 7,8 Hz, 8H), 7,41 (d,  $J$  = 1,4 Hz, 4H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 196,2, 149,0, 145,0, 138,2, 137,7, 132,9, 132,0, 130,2, 128,7, 125,7, 121,3, 77,7.

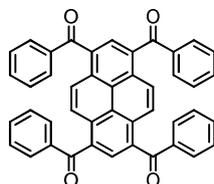
#### Massenspektrometrie (APCI): $\text{C}_{53}\text{H}_{32}\text{O}_4$

Gefunden:  $m/z$  = 733,2331 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] (berechnet:  $m/z$  = 732,2301).

#### Elementaranalyse: $\text{C}_{53}\text{H}_{32}\text{O}_4$

Gefunden: C: 86,51 %; H: 4,43 %; berechnet: C: 86,87 %; H: 4,40 %; O: 8,73 %.

#### 4.4.3.22 1,3,6,8-Tetrakisbenzoylpyren (M12)<sup>[130]</sup>



Eisen(III)chlorid (120 mg, 0,74 mmol), Pyren (**38**, 3,0 g, 14,8 mmol) und Benzoylchlorid (10,4 g, 74,2 mmol) wurden in 1,1,2,2-Tetrachlorethan vorgelegt und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der erhaltene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur

---

Trockene eingengt. Nach Umkristallisation aus Trichlorbenzol wird das Produkt als goldbrauner Feststoff erhalten (8,6 g, 94 %).

### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,40 (s, 4H), 8,19 (s, 2H), 7,87 (d,  $J = 8,1$  Hz, 8H), 7,60 (t,  $J = 7,4$  Hz, 4H), 7,46 (t,  $J = 7,6$  Hz, 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 197,0, 138,3, 134,7, 133,9, 130,8, 130,6, 128,9, 127,5, 127,4, 125,3.

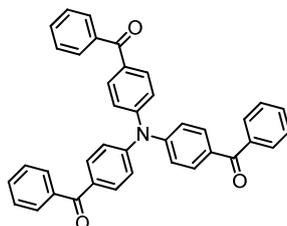
Massenspektrometrie (APLI):  $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_4$

Gefunden:  $m/z = 618,1707$  (berechnet:  $m/z = 618,1831$ ).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_4$

Gefunden: C: 85,09 %; H: 4,30 %; berechnet: C: 85,42 %; H: 4,24 %, O: 10,34 %.

#### 4.4.3.23 Tris(4-benzoylphenyl)amin (M13)



Benzoylchlorid (17,2 g, 122,0 mmol) und Aluminiumchlorid (24,5 g 183,0 mmol) wurden unter Schutzgas vorgelegt. Eine klare rötliche Lösung bildete sich aus. Triphenylamin (41,5,0 g, 20,4 mmol) wurde in Dichlormethan (100 mL) gelöst und langsam zu der ersten Lösung zugetropft. Dabei ist eine weinrote Färbung der Reaktionslösung und eine Gasentwicklung ( $\text{HClg}$ ) zu beobachten. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch nochmals über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 4N NaOH-Lösung gerührt (mechanische Rührung). Der erhaltene Niederschlag wurde gründlich mit Wasser gewaschen und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff isoliert (4,1 g, 36 %).

### NMR-Spektroskopie:

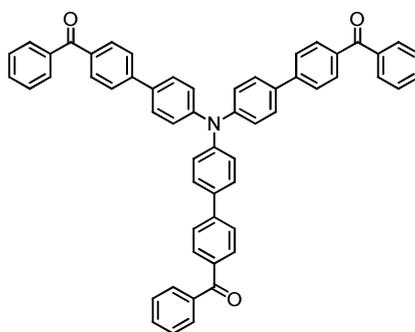
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,86-7,78 (m, 12H), 7,66-7,59 (m, 3H), 7,52 (t,  $J=7,5$  Hz, 6H), 7,28 (d,  $J=8,7$  Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 195,6, 150,3, 137,9, 133,1, 132,8, 132,4, 130,1, 128,7, 124,1.

### Elementaranalyse: $\text{C}_{53}\text{H}_{32}\text{O}_4$

Gefunden: C: 83,97 %; H: 4,95 %; N: 2,36 %; berechnet: C: 84,00 %; H: 4,88 %; N: 2,51 %; O: 8,61 %.

#### 4.4.3.24 Tris(4-benzoylbiphenyl)amin (M14)



4-Brombenzophenon (1,63 g, 6,26 mmol), Tris(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)amin (**43**, 1,3 g, 2,08 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,1 g, 0,1 mmol) und Natriumcarbonat (2,21 g, 20,86 mmol) wurden in Toluol (30 mL, entgast), *n*-Butanol (12 mL, entgast) und Wasser (15 mL, entgast) vorgelegt und unter Schutzgasatmosphäre 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach der Phasenseparation wurde die organische Phase mit Chloroform extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/Dichloromethan/Tetrahydrofuran (7:3:0,1, v/v/v) gereinigt. Die anschließende Umkristallisation aus Ethanol und Chloroform lieferte das Produkt als orangefarbene Kristalle (4,1 g, 36 %).

### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,91 (d,  $J=8,4$  Hz, 6H), 7,84 (d,  $J=7,1$  Hz, 6H), 7,76 (d,  $J=8,4$  Hz, 6H), 7,68-7,61 (m, 9H), 7,54 (t,  $J=7,6$  Hz, 6H), 7,32 (d,  $J=8,6$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 196,6, 147,5, 144,7, 137,9, 136,0, 134,5, 132,8, 131,2, 130,3, 128,7, 128,5, 126,7, 124,9.

---

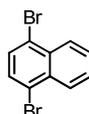
**Massenspektrometrie (APLI):** C<sub>57</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>3</sub>

Gefunden: m/z = 785,2880 (berechnet: m/z = 785,2924).

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>

Gefunden: C: 86,62 %; H: 5,09 %; N: 1,72 %; berechnet: C: 87,11 %; H: 5,00 %; N: 1,78 %; O: 6,11 %.

#### 4.4.3.25 1,4-Dibromnaphthalin (45)<sup>[169]</sup>



1-Bromnaphthalin (44, 55,0 g, 266 mmol) wurde in DCM (500 mL) bei -40 °C vorgelegt und eine Mischung aus Brom (46,7 g, 292 mmol) in DCM (50 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden bei -40°C im Dunkeln gelagert. Anschließend wurden die entstandenen Nadeln (~10 g) abgesaugt und das überschüssige Brom in der Mutterlauge mit Natriumbisulfit vernichtet. Die organische Phase wurde gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in Methanol (125 mL) in der Hitze gelöst und bei RT kristallisiert. Die Kristallisation wurde wiederholt, bis das Produkt in Form langer farbloser Nadeln erhalten wurde (33,5 g, 44 %).

**NMR-Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,29-8,20 (m, 2H), 7,71-7,59 (m, 2H), 7,64 (s, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 133,1, 130,4, 128,6, 128,0, 122,9.

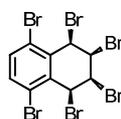
**Massenspektrometrie (APLI):** C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>

Gefunden: m/z = 416,0903 (berechnet: m/z = 416,1062).

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>

Gefunden: C: 42,27 %; H: 1,98 %; berechnet: C: 42,00 %; H: 2,11 %; Br: 50,88 %.

#### 4.4.3.30 (1S,2S,3R,4R)-1,2,3,4,5,8-Hexabrom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (46)<sup>[167]</sup>



---

1,4-Dibromnaphthalin (**45**, 27,0 g, 94,0 mmol) und elementares Brom (31,7 g, 198 mmol) wurden in einem Photoreaktor in Tetrachlormethan (180 mL) vorgelegt und unter Eiskühlung mit einer Niederdrucklampe (150 W) drei Tage bestrahlt. Überschüssiges Brom wurde mit Natriumbisulfit vernichtet. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck bei 30°C Wasserbadtemperatur abdestilliert. (Achtung: Bei ~ 70°C wurde eine Zersetzung der Verbindung beobachtet!) Der Rückstand wurde mit Hexan (ca. 300 mL) versetzt und der sich dabei bildende Niederschlag isoliert. Bei Bedarf kann das Rohprodukt (20 g, 35 %) säulenchromato-graphisch über Kieselgel mit Hexan als Eluent gereinigt werden.

#### NMR-Spektroskopie:

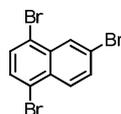
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 7,45 (s, 2H), 5,77-5,73 (m, 2H), 5,02-4,97 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 135,7, 135,0, 124,8, 57,9, 52,8.

#### Elementaranalyse: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>

Gefunden: C: 19,61 %; H: 1,01 %; berechnet: C: 19,83 %; H: 1,00 %; Br: 79,17 %.

#### 4.4.3.27 1,4,6-Tribromnaphthalin (**47**)<sup>[170,171]</sup>



(1R,2R,3S,4S)-1,2,3,4,5,8-Hexabrom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**46**, 8,5 g, 14,0 mmol) wurde in Pyridin (50 mL) unter Schutzgasatmosphäre vorlegt und bei RT gerührt (48 Stunden). Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 4N HCl sauer gestellt (pH < 3), der entstandene Niederschlag abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff isoliert (3 g, 59 %).

#### NMR-Spektroskopie:

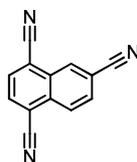
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 8,34 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H), 8,03 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 7,66 (dd, *J* = 9,0, *J* = 1,9 Hz, 1H), 7,63-7,57 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 133,9, 131,8, 131,6, 131,4, 130,8, 130,0, 129,8, 123,3, 122,7, 121,4.

---

**Massenspektrometrie (APCI): C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>**

Gefunden:  $m/z = 361,7901$  [ $M^+$ ] (berechnet:  $m/z = 361,7941$ ).

**4.4.3.28 1,4,6-Tricyanonaphthalin (48)**

1,4,6-Tribromnaphthalin (**47**, 5,0 g, 13,7 mmol) und Kupfer(I)cyanid (9,8 g, 110 mmol) wurden in DMF (160 mL) vorgelegt, über Nacht bei 140°C erhitzt und anschließend eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf 80°C wurde eine saure Eisen(III)chlorid-Lösung, bestehend aus FeCl<sub>3</sub> (3 g), konz. HCl (1,25 mL) und Wasser (7,5 mL), zugetropft und die Lösung weitere 30 Minuten bei 60-70°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser (2 L) gegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet. Der Rückstand wurde nacheinander mit Chloroform, THF und Toluol ausgekocht, die organischen Phasen wurden vereinigt und bis zur Trockene eingengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Chloroform als Eluent und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril wurde das Produkt als beigefarbener Feststoff isoliert (0,8 g, 29 %).

**NMR-Spektroskopie:**

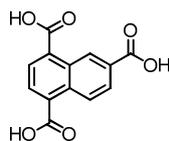
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 8,70 (dd,  $J = 1,5$  Hz,  $J = 0,5$  Hz, 1H), 8,45 (dd,  $J = 8,7$  Hz,  $J = 0,5$  Hz, 1H), 8,16 (d,  $J = 7,5$  Hz, 1H), 8,12 (d,  $J = 7,5$  Hz, 1H), 8,02 (dd,  $J = 8,7$ ,  $J = 1,5$  Hz, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 134,3, 133,4, 133,3, 131,9, 131,3, 131,2, 127,8, 117,7, 115,8, 115,7, 115,6, 114,4.

**Massenspektrometrie (MALDI-TOF): C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>**

Gefunden:  $m/z = 204,29$  [ $M^+H$ ] (berechnet:  $m/z = 203,5013$ ).

#### 4.4.3.29 Naphthalin-1,4,6-tricarbonsäure (**49**)<sup>[172]</sup>



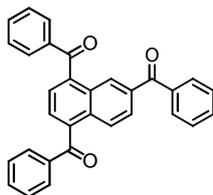
1,4,6-Tricyanonaphthalin (**48**, 0,4 g, 1,97 mmol) wurde in 1,2-Ethandiol (20 mL) vorlegt, Kaliumhydroxid (663 mg, 11,81 mmol, gemörsert) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurde eine leichte Gasentwicklung (Ammoniak) beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt, mit der doppelten Menge Wasser verdünnt (40 mL) und mit 20 %iger Schwefelsäure bis pH 1 angesäuert. Der entstandene gräuliche Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt (510 mg, quantitativer Umsatz) wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

#### NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 9,50 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H), 8,89 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 8,24 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 8,19 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 8,16 (dd, *J* = 9,0, *J* = 1,7 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 168,1, 168,0, 167,2, 133,3, 132,7, 132,2, 130,1, 130,0, 129,3, 128,8, 128,4, 126,7, 126,4.

#### 4.4.3.30 1,4,6-Trisbenzoylnaphthalin (M15)



#### Route A

1,4,6-Tricyanonaphthalin (**48**, 0,5 g, 12,3 mmol) wurde in THF (25 mL) vorlegt, Phenylmagnesiumbromid (3 mol/L in THF, 4,1 mL, 12,3 mmol) zugetropft und die Lösung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt, 4N HCl (15 mL) langsam zugetropft und die Lösung eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Chloroform extrahiert, mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Chloroform/Hexan (3/6, v/v) als Eluent wurde kein Produkt (0 mg, 0 %) isoliert. Die Syntheseroute A wurde daher verworfen.

---

Route B:

Naphthalin-1,4,6-tricarbonsäure (**49**, 500 mg, 1,92 mmol) wurde in Thionylchlorid (20 mL, 274 mmol) vorgelegt, eine katalytische Menge DMF (1 Tropfen) zugegeben und die Lösung vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde in Benzol (20 mL) gelöst, Aluminiumchlorid (922 mg, 6,92 mmol) in einer Portion zugegeben und das Gemisch eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit einer 4N HCl-Lösung versetzt und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2N HCl-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/Chloroform (1/1, v/v) als Eluent gereinigt und aus Ethanol bei -32°C umkristallisiert. Das Produkt wurde als beiger Feststoff isoliert (370 mg, 43 %).

#### **NMR-Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 8,46 (d, *J* = 1,2 Hz, 1H), 8,21 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H), 7,97 (dd, *J* = 8,9, 1,7 Hz, 1H), 7,93 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H), 7,86 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H), 7,79-7,65 (m, 6H), 7,63-7,48 (m, 5H), 7,42 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ [ppm] = 197,3, 197,2, 196,1, 140,6, 139,4, 137,6, 137,5, 137,0, 136,2, 134,4, 134,4, 133,2, 133,1, 130,7, 130,7, 130,5, 130,3, 129,6, 129,1, 129,1, 128,8, 128,0, 127,8, 126,9.

**Massenspektrometrie (APLI):** C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>

Gefunden: *m/z* = 441,1367 (M+H<sup>+</sup>) (berechnet: *m/z* = 440,1485).

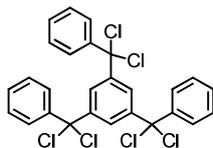
**Elementaranalyse:** C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>

Gefunden: C: 84,78 %; H: 4,37 %; berechnet: C: 84,53 %; H: 4,58 %; O: 10,90 %.

#### **4.4.3.31 Allgemeine Vorschrift für die (α,α-dichlorbenzyl)-substituierten Derivate (MCI-XX)**

Das jeweilige Triketo-Monomer (1 mol) und Phosphorpentachlorid (6 mol) wurden in Chlorbenzol vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurden vier Tage bei 120°C erhitzt und anschließend auf 80°C abgekühlt, um Chlorbenzol und POCl<sub>3</sub> unter vermindertem Druck abdestillieren. Zuletzt wurde das nicht abreagierte Phosphorpentachlorid durch Sublimation entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

#### 4.4.3.32 1,3,5-Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)benzol (MCl5)



1,3,5-Tribenzoylbenzol (**M5**, 1,0 g, 2,56 mmol) und Phosphorpentachlorid (3,2 g, 15,36 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCl-XX** durchgeführt. Die Ausbeute betrug 1,42 g (100 %).

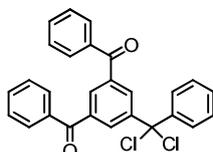
#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,75 (s, 3H), 7,49-7,41 (m, 6H), 7,33-7,22 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 164,1, 145,6, 143,9, 130,8, 129,7, 128,4, 92,1.

Sollte im NMR eine unvollständige Umsetzung beobachtet werden, können die intermediär entstandenen Zwischenprodukte nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung über Kieselgel mit einem Hexan/Chloroform-Gradienten (100/0 bis 0/100 v/v) isoliert werden.

#### 4.4.3.33 1-( $\alpha,\alpha$ -Dichlorbenzyl)-3,5-dibenzoylbenzol (16)

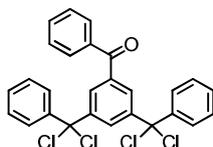


#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,18 (d,  $J = 1,5$  Hz, 2 H), 8,09 (t,  $J = 1,5$  Hz, 1H), 7,73 (dd,  $J = 8,3$  Hz,  $J = 1,2$  Hz, 4H), 7,63-7,53 (m, 4H), 7,8 (t,  $J = 7,8$  Hz, 4H), 7,39-7,30 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 195,1, 145,5, 142,9, 138,0, 136,5, 133,7, 132,2, 131,8, 130,4, 129,9, 129,0, 128,8, 127,5, 90,8.

#### 4.4.3.34 1,3-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-5-benzoylbenzol (17)

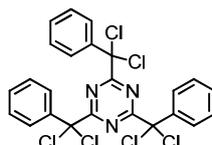


### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,02 (t,  $J = 1,9$  Hz, 1H), 7,92 (d,  $J = 1,9$  Hz, 2H), 7,66 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 7,54-7,50 (m, 5H), 7,42-7,37 (m, 2 H), 7,34-7,29 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 195,1, 145,1, 142,9, 133,6, 130,4, 130,1, 129,8, 129,6, 128,9, 128,8, 127,5, 90,9.

#### 4.4.3.35 2,4,6-Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-1,3,5-triazin (MCl6)



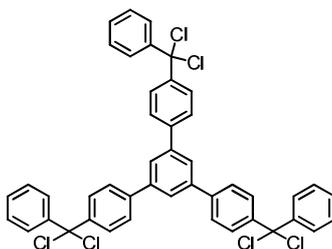
Tris-(2,4,6-benzoyl)-1,3,5-triazin (**M6**, 0,4 g, 1,07 mmol) und Phosphorpentachlorid (3,0 g, 14,41 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCl-XX** durchgeführt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (0,6 g, 99 %).

### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,62 (dd,  $J = 7,1$  Hz,  $J = 1,6$  Hz, 6H), 7,36-7,30 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 178,1, 139,5, 130,0, 128,6, 127,7, 88,6.

#### 4.4.3.36 1,3,5-Tris[4-( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)phenyl]benzol (MCl7)



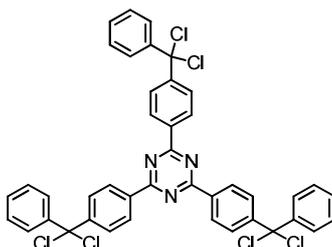
1,3,5-Tris(benzoylphenyl)benzol (**M7**, 0,2 g, 0,32 mmol) und Phosphorpentachlorid (0,4 g, 1,94 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCl-XX** durchgeführt. Die Ausbeute betrug 0,25 g (quantitativer Umsatz).

### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,88 (s, 3H), 7,79 (d,  $J = 8,4$  Hz, 6H), 7,74 (d,  $J = 8,7$  Hz, 14H), 7,50-7,40 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 144,0, 143,6, 141,5, 141,5, 129,5, 128,6, 128,3, 127,7, 127,3, 125,8, 92,2.

#### 4.4.3.37 2,4,6-Tris(4-dichlorbenzylphenyl)-1,3,5-triazin (MCI8)



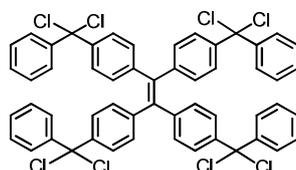
2,4,6-Tris(4-benzoylphenyl)-1,3,5-triazin (**M8**, 1,0 g, 1,61 mmol), Phosphorpentachlorid (2,0 g, 9,65 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCI-XX** durchgeführt. Die Ausbeute betrug 1,26 g (99 %).

### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,74 (d,  $J = 8,6$  Hz, 6H), 7,85 (d,  $J = 8,6$  Hz, 6H), 7,75-7,64 (m, 6H), 7,49-7,35 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 171,3, 148,3, 143,6, 136,6, 129,7, 129,2, 128,7, 128,2, 127,6, 91,7.

#### 4.4.3.38 1,1,2,2-Tetrakis(4-dichlorbenzylphenyl)ethylen (MCI9)



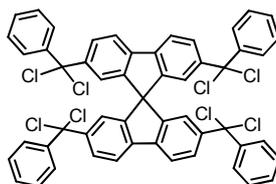
1,1,2,2-Tetrakis(4-benzoylphenyl)ethylen (**M9**, 0,5 g, 0,55 mmol) und Phosphorpentachlorid (0,9 g, 4,38 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCI-XX** durchgeführt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (500 mg, 94 %).

### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,55-7,49 (m, 8H), 7,44 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H), 7,36-7,30 (m, 12H), 7,08 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 144,2, 143,4, 142,6, 141,4, 131,1, 129,4, 128,5, 127,4, 127,4, 92,1.

#### 4.4.3.39 2,2',7,7'-Tetrakis(4-dichlorbenzyl)-9,9'-spirobifluoren (MCI10)



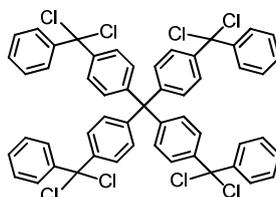
2,2',7,7'-Tetrakisbenzoyl-9,9'-spirobifluoren (**M10**, 500 mg, 0,68 mmol) und Phosphor-pentachlorid (1,14 g, 5,4 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCI-XX** durchgeführt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (640 mg, 98 %).

### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,82 (d,  $J = 8,2$  Hz, 4H), 7,61 (dd,  $J = 8,2$ ,  $J = 1,7$  Hz, 4H), 7,42 (d,  $J = 7,6$  Hz, 8H), 7,33-7,26 (m, 12H), 7,22 (d,  $J = 1,7$  Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 148,7, 144,4, 143,9, 141,8, 129,5, 128,5, 128,3, 127,3, 123,7, 120,6, 92,2, 66,3.

#### 4.4.3.40 Tetrakis(4-dichlorbenzylphenyl)methan (MCI11)



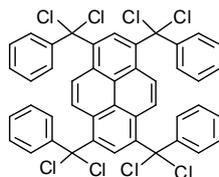
Tetrakis(4-benzoylphenyl)methan (**M11**, 280 mg, 0,38 mmol) und Phosphor-pentachlorid (633 mg, 3,04 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCI-XX** durchgeführt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (360 mg, 99 %).

### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,70 (dd,  $J = 8,0$ ,  $J = 1,5$  Hz, 8H), 7,61 (d,  $J = 8,7$  Hz, 8H), 7,43-7,39 (m, 12H), 7,25 (d,  $J = 8,7$  Hz, 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 146,7, 144,1, 143,0, 130,8, 129,2, 128,3, 127,6, 127,1, 92,1, 64,5.

#### 4.4.3.41 1,3,6,8-Tetrakis(4-dichlorbenzyl)pyren (MCl12)



1,3,6,8-Tetrakisbenzoylpyren (**M12**, 650 mg, 1,05 mmol) und Phosphorpentachlorid (2,19 g, 10,5 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCl-XX** durchgeführt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (864 mg, 98 %).

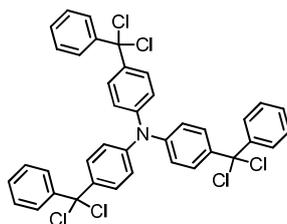
### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 9,49 (s, 1H), 8,59 (s, 2H), 8,27 (s, 1H), 8,22 (s, 2H), 7,68-7,59 (m, 8H), 7,40-7,31 (m, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 143,9, 140,4, 140,3, 134,6, 134,6, 134,5, 133,7, 133,5, 133,2, 130,3, 130,0, 130,0, 129,8, 129,3, 129,1, 128,6, 127,6, 127,3, 126,6, 126,2, 125,7, 124,7, 123,1, 90,6.

Zusätzliche Signale deuten auf eine partielle Wanderung der Benzoylgruppen hin. Siehe Diskussion Kapitel 4.2 (Seite 99)

#### 4.4.3.42 Tris(4-dichlorbenzylphenyl)amin (MCl13)



Tris(4-benzoylphenyl)amin (**M13**, 1,0 g, 1,79 mmol) und Phosphorpentachlorid (3,20 g, 15,36 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der

---

allgemeinen Vorschrift **MCI-XX** durchgeführt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (1,3 g, quantitativ).

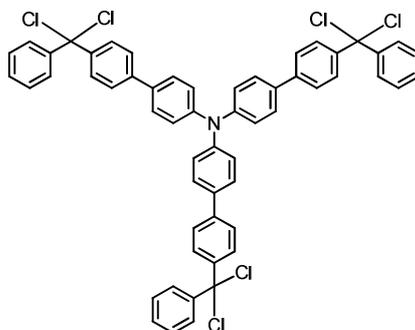
#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,68 (d,  $J = 2,4$  Hz, 3H), 7,60 (dd,  $J = 7,9$  Hz,  $J = 1,7$  Hz, 6H), 7,43-7,33 (m, 15H), 6,88 (d,  $J = 8,6$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  (ppm): 143,8, 143,3, 142,0, 130,6, 130,1, 129,7, 128,7, 127,6, 127,1, 126,2, 91,0.

Zusätzliche Signale durch potentielle oxidative Kupplungsreaktionen. Siehe Diskussion kapitel 4.3 (Seite 116).

#### 4.4.3.43 Tris(4-dichlorbenzylbiphenyl)amin (MCI14)



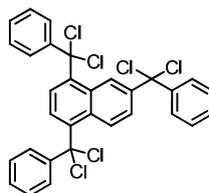
Tris(4-benzoylbiphenyl)amin (**M14**, 0,4 g, 0,50 mmol) und Phosphorpentachlorid (3,20 g, 15,36 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCI-XX** durchgeführt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (0,48 g, quantitative Umsetzung).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,70 (d,  $J = 8,6$  Hz, 3H), 7,67 (d,  $J = 8,6$  Hz, 5H), 7,65-7,60 (m, 11H), 7,58 (d,  $J = 8,6$  Hz, 7H), 7,44 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H), 7,41-7,34 (m, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  (ppm): 144,0, 143,9, 129,6, 129,5, 128,6, 128,5, 128,5, 128,3, 127,6, 127,6, 126,9, 126,6, 92,2.

#### 4.4.3.44 1,4,6-Tris(4-dichlorbenzyl)-naphthalin (MCI15)



1,4,6-Trisbenzoylnaphthalin (**M15**, 300 mg, 0,68 mmol) und Phosphorpentachlorid (1,14 g, 5,4 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift **MCI-XX** durchgeführt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (410 mg, 99 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,37 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H), 8,27 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H), 8,01 (d,  $J = 9,4$  Hz, 1H), 8,00 (d,  $J = 2,1$  Hz, 1H), 7,68-7,63 (m, 2H), 7,58 (dd,  $J = 9,4$ ,  $J = 2,1$  Hz, 1H), 7,46-7,28 (m, 13H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 144,1, 144,1, 142,6, 140,7, 140,6, 139,7, 130,4, 129,7, 129,5, 129,4, 129,3, 129,1, 129,0, 128,6, 128,5, 127,5, 127,2, 126,8, 126,8, 126,7, 126,5, 124,6, 92,1, 91,8, 91,6.

#### 4.4.3.45 Synthese des Polymernetzwerks P38 mit $\text{Cr}_2\text{ac}_4$ als aktivem Reagenz

1,3,5-Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)benzol (**MCI5**, 1,4 g, 2,56 mmol) gelöst in DMF (10 mL) und Chrom(II)acetat (5,3 g, 15,35 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt und in einem vorgeheizten Ölbad 50 Minuten bei  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Danach wurde 1,2-Dibromethan (10 mL) zum Quenchen zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 10 Minuten bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde die Reaktionlösung in Methanol ausgefällt und der entstandene Niederschlag mit Methanol gewaschen. Es folgten jeweils eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat, 1,4-Dioxan und Chloroform für die Dauer von einem Tag. Anschließend wurde das Polymer weitere drei Tage in Ethanol suspensiert, wobei das Ethanol täglich erneuert wurde. Das ethanolfeuchte Polymer wurde mittels überkritischem  $\text{CO}_2$  getrocknet. Das Produkt wurde als gelbes Pulver isoliert (808 mg, 92 %).

#### NMR-Spektroskopie:

$^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -CPMAS-NMR (75,48 MHz):  $\delta$  [ppm] = 195, 142, 128, 83.

---

### **Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe 242°C (5,69 %, Argon).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 340 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Festkörper) [nm] = 518; PLQY (Festkörper): 6,0 %.

**UV/Vis-Spektroskopie:**

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 334, 265sh, 600sh.

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 435 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 1,70 cm<sup>3</sup>/g.

#### **4.4.3.46 Allgemeine Vorschrift für die reduktive Polyolefinierung mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> als aktivem Reagenz**

Das jeweilige Tris- oder Tetrakis( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-Derivat (**MCI-XX**, 2,27 mmol) und Dicobaltoctacarbonyl (7,83 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt und in einem vorgeheizten Ölbad 50 Minuten bei 100°C erhitzt. Ab ca. 80°C konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Danach wurde 1,2-Dibromethan (10 mL) zum Quenchen der Reaktion zugegeben und die Mischung weitere 10 Minuten bei 100°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in Methanol ausgefällt und der entstandene Niederschlag mit Methanol gewaschen. Es folgten jeweils eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat, 1,4-Dioxan und Chloroform für die Dauer von einem Tag. Anschließend wurde das Polymer weitere drei Tage in Ethanol suspensiert, wobei das Ethanol täglich erneuert wurde. Das ethanolfeuchte Polymer wurde mittels überkritischem CO<sub>2</sub> getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Pulver isoliert.

#### **4.4.3.47 Polymernetzwerk P38 mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> als aktivem Reagenz**

1,3,5-Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)benzol (**MCI15**, 1,3 g, 2,27 mmol) und Dicobaltoctacarbonyl (2,7 g, 7,83 mmol) wurden in Chlorbenzol (20 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als gelbliches Pulver isoliert (828 mg, quantitativer Umsatz).

**NMR-Spektroskopie:**

<sup>13</sup>C-{H}-CPMAS-NMR (75,48 MHz):  $\delta$  [ppm] = 172, 142, 128.

---

**Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe 272°C (2,50 %, Argon).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 340 nm

$\lambda_{\max}$  (Festkörper) [nm] = 540; PLQY (Festkörper): 3,5 %.

**UV/Vis-Spektroskopie:**

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 352, 266sh, 440sh, 600sh.

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 462 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 1,76 cm<sup>3</sup>/g.

**4.4.3.48 Polymernetzwerk P39 mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> als aktivem Reagenz**

2,4,6-Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-1,3,5-triazin (**MCl16**, 0,6 g, 1,06 mmol) gelöst in Chlorbenzol (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (1,0 g, 3,81 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierung durchgeföhrt. Das Produkt wurde als gelbliches Pulver isoliert (275 mg, 67 %).

**NMR-Spektroskopie:**

<sup>13</sup>C-{H}-CPMAS-NMR (75.48 MHz):  $\delta$  [ppm] = 175, 136, 128.

**Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe 296°C (7,95 %) (Argon).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 340 nm

$\lambda_{\max}$  (Festkörper) [nm] = keine Emission detektiert.

**UV/Vis-Spektroskopie:**

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 367, 267sh, 450sh.

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 200 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 1,05 cm<sup>3</sup>/g.

---

#### 4.4.3.49 Polymernetzwerk P40 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz

1,3,5-Tris[4-( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)phenyl]benzol (**MCI7**, 0,25 g, 0,39 mmol) gelöst in DMF (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (0,4 g, 1,10 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als gelbliches Pulver isoliert (170 mg, 87 %).

##### NMR-Spektroskopie:

$^{13}\text{C}$ -{H}-CPMAS-NMR (75,48 MHz):  $\delta$  [ppm] = 170, 130, 127.

##### Thermogravimetrische Analyse:

Erste Abbaustufe 386 °C (2,64 %, Argon).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 340 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Festkörper) [nm] = 540; PLQY (Festkörper): 6,5 %.

##### UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 363, 270sh.

##### Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:

$S_{\text{BET}}$ : 502 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 1,87 cm<sup>3</sup>/g.

#### 4.4.3.50 Polymernetzwerk P41 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz

2,4,6-Tris(4-dichlorbenzylphenyl)-1,3,5-triazin (**MCI8**, 1,2 g, 1,61 mmol) in Chlorbenzol (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (2,7 g, 7,83 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als gelbliches Pulver isoliert (275 mg, 67 %).

##### NMR-Spektroskopie:

$^{13}\text{C}$ -{H}-CPMAS-NMR (75,48 MHz):  $\delta$  [ppm] = 171, 147, 142, 134, 128.

##### Thermogravimetrische Analyse:

Erste Abbaustufe 408°C (1,46 %, Argon).

---

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 400 nm

$\lambda_{\max}$  (Festkörper) [nm] = 560; PLQY (Festkörper): 25,3 %.

**UV/Vis-Spektroskopie:**

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 392, 273sh.

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 475 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 1,16 cm<sup>3</sup>/g.

#### **4.4.3.51 Polymernetzwerk P42 mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> als aktivem Reagenz**

1,1,2,2-Tetrakis(4-dichlorbenzylphenyl)ethylen (**MCI9**, 0,50 g, 0,52 mmol) gelöst in Chlorbenzol (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (0,77 g, 2,27 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als gelbliches Pulver isoliert (334 mg, 84 %).

**NMR-Spektroskopie:**

<sup>13</sup>C-{H}-CPMAS-NMR (75,48 MHz):  $\delta$  [ppm] = 172, 142, 130, 128.

**Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe 574°C (42 %, Argon).

Rückstand bei 900°C: 2,3 % (Luft)

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 366 nm

$\lambda_{\max}$  (Festkörper) [nm] = 565; PLQY (Festkörper): 11,5 %.

**Anregungsspektroskopie:** Detektion bei 600nm

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 415.

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 415 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 1,05 cm<sup>3</sup>/g.

---

#### 4.4.3.52 Polymernetzwerk P43 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz

2,2',7,7'-Tetrakis(4-dichlorbenzyl)-9,9'-spirobifluoren (**MCI10**, 630 mg, 0,66 mmol) gelöst in Chlorbenzol (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (995 mg, 2,91 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als beigefarbenes Pulver isoliert (323 mg, 67 %).

##### NMR-Spektroskopie:

$^{13}\text{C}$ -{H}-CPMAS-NMR (75,48 MHz):  $\delta$  [ppm] = 172, 149, 141, 128, 120.

##### Thermogravimetrische Analyse:

Erste Abbaustufe bei 370°C (7,6 %, Argon).

Rückstand bei 900°C: 5 % (Luft).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 400 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Festkörper) [nm] = 580; PLQY (Festkörper): 4,3 %.

**Anregungsspektroskopie:** Detektion bei 600 nm

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 467, 400sh.

##### Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:

$S_{\text{BET}}$ : 624 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 1,55 cm<sup>3</sup>/g.

#### 4.4.3.53 Polymernetzwerk P44 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz

Tetrakis(4-dichlorbenzylphenyl)methan (**MCI11**, 330 mg, 0,34 mmol) in Chlorbenzol (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (519 mg, 1,52 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als beigefarbenes Pulver isoliert (280 mg, 110 %).

##### NMR-Spektroskopie:

$^{13}\text{C}$ -{H}-CPMAS-NMR (75,48 MHz):  $\delta$  [ppm] = 142, 129.

---

**Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe 249°C (8 %, Argon).

Rückstand bei 900°C: 8,1 % (Luft).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 380 nm

$\lambda_{\max}$  (Festkörper) [nm] = 530; PLQY (Festkörper): 0,8 %.

**Anregungsspektroskopie:** Detektion bei 530 nm

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 377, 382sh.

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 313 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 0,80 cm<sup>3</sup>/g.

**4.4.3.54 Polymernetzwerk P45 mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> als aktivem Reagenz**

1,3,6,8-Tetrakis(4-dichlorbenzyl)pyren (**MCI12**, 800 mg, 0,95 mmol) gelöst in Chlorbenzol (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (1,435 g, 4,20 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als rotes Pulver isoliert (351 mg, 60 %).

**Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe 323°C (2,1 %, Argon).

Rückstand bei 900°C: 4,9 % (Luft).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 410 nm

$\lambda_{\max}$  (Festkörper) [nm] = 624, 647, 670; PLQY (Festkörper): 0,08 %.

**Anregungsspektroskopie:** Detektion bei 690 nm

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 420, 438, 450, 468, 481, 500.

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 205 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 0,30 cm<sup>3</sup>/g.

---

#### 4.4.3.55 Polymernetzwerk P46 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz

Tris(4-dichlorbenzylphenyl)amin (**MCL13**, 1,3 mg, 1,55 mmol) gelöst in Chlorbenzol (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (2,24 g, 5,56 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als rotes Pulver isoliert (0,9 g, 99 %).

##### **Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe 345°C (3,0 %, Argon).

Rückstand bei 900°C: 6,7 % (Luft).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 410 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Festkörper) [nm] = 528; PLQY (Festkörper): 3,0 %.

**Anregungsspektroskopie:** Detektion bei 550 nm

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 420.

##### **Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 410 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 1,44 cm<sup>3</sup>/g.

#### 4.4.3.56 Polymernetzwerk P47 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als aktivem Reagenz

Tris(4-dichlorbenzylbiphenyl)amin (**MCI14**, 0,48 g, 0,50 mmol) gelöst in Chlorbenzol (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (0,61 g, 1,80 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als rotes Pulver isoliert (436 mg, 106 %).

##### **Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe 249°C (8,1 %, Argon).

Rückstand bei 900°C: 2,7 % (Luft).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 410 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Festkörper) [nm] = 543; PLQY (Festkörper): 4,3 %.

---

**Anregungsspektroskopie:** Detektion bei 560 nm

$\lambda_{\text{abs, max}}$  (Festkörper) [nm] = 411.

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 465 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 1,16 cm<sup>3</sup>/g.

#### **4.4.3.57 Polymernetzwerk P48 mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> als aktivem Reagenz**

1,4,6-Tris(4-dichlorbenzyl)naphthalin (**MCI15**, 350 mg, 0,58 mmol) gelöst in Chlorbenzol (10 mL) und Dicobaltoctacarbonyl (593 mg, 1,74 mmol) wurden in Chlorbenzol (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsführung wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Polyolefinierungsreaktion durchgeführt. Das Produkt wurde als orangefarbenes Pulver isoliert (187 mg, 74 %).

**Thermogravimetrische Analyse:**

Erste Abbaustufe 400°C (10,9 %, Argon).

Rückstand bei 900°C: 1,35 % (Luft).

**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 420 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Festkörper) [nm] = 670; PLQY (Festkörper): 0,41 %.

**Anregungsspektroskopie:** Detektion bei 700 nm

$\lambda_{\text{abs max}}$  (Festkörper) [nm] = 420, 460sh.

**Volumetrische Gassorptions-Untersuchung:**

$S_{\text{BET}}$ : 282 m<sup>2</sup>/g, totales Porenvolumen: 0,96 cm<sup>3</sup>/g.

#### **4.4.3.58 Rückstandsanalysen der Polymernetzwerke P38-P48 mittels optischer Emissionsspektroskopie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES)**

Zur Probenvorbereitung wurden die Polymernetzwerke mittels TGA im Luftstrom mit einer Heizrate von 10 K/min von 35 bis 900°C behandelt. Der erhaltene Rückstand wurde der „Standard“-Mikrowellenaufschluss-Prozedur unterzogen: Die Proben wurden in 4 mL konz. Salpetersäure und 2 mL Wasserstoffperoxid (30%) vorgelegt, in der Mikrowelle innerhalb von 10 Minuten auf 200°C erhitzt und anschließend die Temperatur 10 Minuten bei 210°C

gehalten. Nach dem Abkühlen der Mikrowellengefäße wurde die erhaltene Lösung vollständig in einen Meßkolben überführt. Da bei diesem Mikrowellenaufschluss unlöslicher Material verbleiben kann (z.B. einige Oxide), wurden die Proben vor der Messung durch einen 0,45-µm-Filter filtriert. Die ICP-Multistandard-Lösung IV (Merck 1.11355.0100) wurde so angesetzt, dass die Kalibrationsgrenzen bei 30 und 1200 µg/L lagen. Bei Bedarf wurden die Proben während der Messung nochmals verdünnt um Messwerte innerhalb der Kalibrationsgrenzen zu erhalten. Die Proben, für die trotz der höchsten eingesetzten Konzentration an Polymernetzwerk Ergebnisse unterhalb der Kalibrationsgeraden erhalten wurden, wurden in der Tabelle als <30 µg/L verzeichnet.

Polymernetzwerk	Messwerte ICP-OES [µg/L]	Cobalt im Rückstand [Gew.%]	Rückstand aus TGA (Luft) in [%]
<b>P38</b>	329	> 99	8,3
<b>P39</b>	211	> 99	8,9
<b>P40</b>	< 30	n.b.	0,8
<b>P41</b>	< 30	n.b.	0,4
<b>P42</b>	< 30	n.b.	1,2
<b>P43</b>	251	> 99	3,3
<b>P44</b>	277	> 99	22,7
<b>P45</b>	235	> 99	4,9
<b>P46</b>	137	> 99	6,5
<b>P47</b>	319	> 99	2,8
<b>P48</b>	< 30	n.b.	1,0

---

## 4.5 Literaturverzeichnis

- [116] H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* 1987, **27**, 126-137.
- [117] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 5361-5388.
- [118] A. Qin, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Progr. Polym. Sci.* 2012, **37**, 182-209.
- [119] J. Zhou, Z. Chang, Y. Jiang, B. He, M. Du, P. Lu, Y. Hong, H. S. Kwok, A. Qin, H. Qiu, Z. Zhao, B. Z. Tang *Chem. Commun.* 2013, **49**, 2491-2493.
- [120] J. Liu, W. Z. Yuan, Y. Hu, B. Liu, B. Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.* 2012, **22**, 771-779.
- [121] W. Z. Yuan, P. Lu, S. Chen, J. W. Lam, Z. Wang, Y. Liu, H. S. Kwok, Y. Ma, B. Z. Tang, *Adv. Mater.* 2010, **22**, 2159-2163.
- [122] Y. Xu, L. Chen, Z. Guo, A. Nagai, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 17622-17625.
- [123] H. Reisch, U. Wiesler, U. Scherf, N. Tuytuykov, *Macromolecules* 1996, **29**, 8204-8210.
- [124] E. Preis, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* 2006, **27**, 1105-1109.
- [125] H.-H. Hörhold, J. Gottschaldt, J. Opfermann, *Z. Prakt. Chem.* 1977, **319**, 611-621.
- [126] C. Y. K. Chan, Z. Zhao, J. W. Y. Lam, J. Liu, S. Chen, P. Lu, F. Mahtab, X. Chen, H. H. Y. Sung, H. S. Kwok, Y. Ma, I. D. Williams, K. S. Wong, B. Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.* 2012, **22**, 378-389.
- [127] C. Grundmann, E. Kober, *J. Org. Chem.* 1956, **21**, 1392-1394.
- [128] E. Ott, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* 1914, **52**, 656-665.
- [129] I. Ernest, „*Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*“, Springer, Wien/New York 1972. ISBN: 3-211-81060-9.
- [130] Ott, Schweizer Patent 1924, Nr: 111.562.
- [131] C. L. Schmidt, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, **34**, 5649-5657.

- 
- [132] S. Kotha, D. Kashinath, K. Lahiri, R. B. Sunoj, *Eur. J. Org. Chem.* 2004, **19**, 4003-4013.
- [133] M. Dinca, A. Dailly, C. Tsay, J. R. Long, *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 11-13.
- [134] W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1934, **56**, 2081-2084.
- [135] W. E. Bachmann, M. C. Kloetzel, *J. Org. Chem.* 1938, **3**, 55-61.
- [136] S.-H. Li, H.-P. Huang, S.-Y. Yu, X.-P. Li, *Chin. J. Chem.* 2006, **24**, 1225-1229.
- [137] Y. K. Park, S. B. Choi, H. Kim, K. Kim, B.-H. Won, K. Choi, J.-S. Choi, W.-S. Ahn, N. Won, S. Kim, D. H. Jung, S.-H. Choi, G.-H. Kim, S.-S. Cha, Y. H. Jhon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **47**, 8230-8233.
- [138] R. J. Milligan, C. B. Delano, T. J. Aponyi, *J. Macromol. Sci.-Chem. A* 1976, **10**, 1467-1786.
- [139] H.-H. Hörhold, D. Raabe, *Acta Polymer.* 1979, **30**, 86-92.
- [140] W. Dong, J. Pina, Y. Pan, E. Preis, J. S. Seixas de Melo, U. Scherf, *Polymer*, 2015, **76**, 173-181.
- [141] Anilin, GESTIS-Stoffdatenbank, zuletzt besucht am 06.11.2015.  
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/011860.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/011860.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)
- [142] *p*-Toluidin, GESTIS-Stoffdatenbank, zuletzt besucht am 06.11.2015.  
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/016340.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/016340.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)
- [143] Z. Chang, Y. Jiang, B. He, J. Chen, Z. Yang, P. Lu, H. S. Kwok, Z. Zhao, H. Qui, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* 2013, **49**, 594-595.
- [144] V. S. Vyas, R. Rathore, *Chem. Commun.* 2010, **46**, 1065-1067.
- [145] E. v. Meyer, *J. Prakt. Chem.* 1880, **22**, 261-288.
- [146] A. Herrera, A. Riano, R. Moreno, B. Caso, Z. D. Pardo, I. Feraández, E. Saez, D. Molero, A. Sañzes-Vázquez, R. Martinez-Alvarez. *J. Org. Chem.* 2014, **79**, 7012-7024.
- [147] Ullmann, R. Wurstemberger, *Ber.* 1905, **38**, 4105-4110.
- [148] R. G. Clarkson, M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1930, **52**, 2881-2891.

- 
- [149] X. Wu, X. Chen, X. Cao, X. Pan, *Gangguan Kexue Yu Guang Huaxue* 2001, **19**, 161-164.
- [150] B. Sohn, S. Park, J. Nam, US Patent 2007, Nr: US2007/0085051A1.
- [151] J. Pei, J. Ni, X.-H. Zhou, X.-Y. Cao, Y.-H. Lai, *J. Org. Chem.* 2002, **67**, 4924-4936.
- [152] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li, H.-C. Zhou. *Chem. Mater.* 2010, **22**, 5964-5972.
- [153] R. Scholl, K. Meyer, Schweizer Patent 1935, Nr: 176919.
- [154] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* 2011, **111**, 7260-7314.
- [155] A. G. Crawford, A. D. Dwyer, Z. Liu, A. Steffen, A. Beeby, L.-O. Pålsson, D. J. Tozer, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 13349-13362.
- [156] R. Goedeweck, M. Vanderauweraer, F. C. Deschryver, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 2334-2341.
- [157] D. Sahoo, V. Narayanaswami, C. M. Kay, R. O. Ryan, *Biochemistry* 2000, **39**, 6594-6601.
- [158] D. Sahoo, P. M. M. Weers, R. O. Ryan, V. Narayanaswami, *J. Mol. Biol.* 2002, **321**, 201- 214.
- [159] G. Tong, J. M. Lawlor, G. W. Tregear, J. Haralambidis, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 12151-12158
- [160] F. D. Lewis, Y. F. Zhang, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 5451-5452.
- [161] K. Yamana, T. Iwai, Y. Ohtani, S. Sato, M. Nakamura, H. Nakano, *Bioconjugate Chem.* 2002, **13**, 1266-1273.
- [162] E. H. W. Pap, A. Hanicak, A. Vanhoek, K. W. A. Wirtz, A. J. W. G. Visser, *Biochemistry* 1995, **34**, 9118-9125.
- [163] P. Somerharju, *Chem. Phys. Lipids.* 2002, **116**, 57-74.
- [164] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streck, *Liebigs Ann. Chem.* 1937, **531**, 1-159.

- 
- [165] R. Bunte, K.-D. Gundermann, J. Leitich, O. E. Polansky, M. Zander, *Chem. Ber.* 1987, **120**, 247-249.
- [166] C. J. Fox, A. L. Johnson, *J. Org. Chem.* 1964, **29**, 3536–3538.
- [167] J. Cremer, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* 2006, **16**, 876-884.
- [168] A. Dastan, M. N. Tahir, D. Ülkü, M. Balci, *Tetrahedron* 1999, **55**, 12853-12864.
- [169] O. Cakmak, I. Demirtas, H. T. Balaydin, *Tetrahedron* 2002, **58**, 5603-5609.
- [170] O. Cakmal, L. Aydogan, K. Berkin, I. Gulcin, O. Buyukgungor, *Beilstein J. Org. Chem.* 2008, **4**, No. 50.
- [171] K. B. Akar, O. Cakmak, *Tetrahedron Lett.* 2013, **54**, 312-314.
- [172] K. Schwetlick, “*Organikum, 22. Auflage*”, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2004. ISBN: 3527311483.
- [173] A. Palma-Cando, U. Scherf, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015, **7**, 11127-11133.



---

## Kapitel 5

### 5.1 Zusammenfassung und Ausblick

Inspiziert von dem Potential (mikro)poröser Materialien wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Aspekte des Designs und der Herstellung von mikroporösen Polymernetzwerken untersucht. Während in Kapitel 2 eine Polykondensation nach Friedel-Craft in supersauren Medien verwendet wurde, lag der Schwerpunkt in Kapitel 3 in der Zyklotrimerisierung von Diisocyanat-Derivaten und den daraus hergestellten Polymernetzwerken. In Kapitel 4 wiederum lag der Fokus auf Polymernetzwerken, die mittels reduktiver Polyolefinierung erzeugt wurden.

In Kapitel 2 wurde die Herstellung von mikroporösen Polymernetzwerken unter übergangsmetallfreien Reaktionsbedingungen beschrieben. Zur Herstellung der Netzwerke wurde die Selbstkondensation von 2,7-Bis(*N*-carbazoyl)fluorenon (**1**) unter sauren Reaktionsbedingungen gewählt. Eine sorgfältige Optimierung der Reaktionsbedingungen (MSA, TFMSA, MSA/P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> bei 140°C) lieferte mikroporöse Polymernetzwerke mit spezifischen BET-Oberflächen von bis zu 2200 m<sup>2</sup>/g und Wasserstoffspeicherkapazitäten von bis zu 1,7 % bei 77 K und 1 Bar. Die Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel führte zur Ausbildung monolithischer Polymernetzwerke mit einer spezifischen BET-Oberfläche von bis zu 1000 m<sup>2</sup>/g. Die Variation des Monomer/Lösungsmittel-Verhältnisses hat einen direkten Einfluss auf die Dichte und die Porenstruktur der erhaltenen Netzwerke unter Beibehaltung der mikroporösen Struktur. Bei einer Monomerkonzentration von 0,025 g/mL (**P22-0,05**) konnte die Ausbildung von Mesoporen beobachtet werden, eine Verringerung der Konzentration auf 0,0125 g/mL (**P22-0,025**) führte zu einer Porenvergrößerung (Makroporen), ohne dass die spezifische BET-Oberfläche des Netzwerks davon beeinflusst wurde.

Im dritten Kapitel wurde ein einfaches Protokoll zur Ausbildung von mikroporösen monolithischen Polymernetzwerken ausgehend von kommerziell erhältlichen aromatischen Diisocyanaten vorgestellt. Hierbei wurden folgende Diisocyanate als Ausgangsverbindungen eingesetzt: 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (**M1**), 1,5-Naphthalindiisocyanat (**M2**) und 1,4-Phenyldiisocyanat (**M3**). Zur Initiierung der Zyklotrimerisierungsreaktion werden in der Literatur verschiedene Mechanismen beschrieben: Die Zyklotrimerisierung kann durch einen nukleophilen Angriff oder durch einen Ein-Elektrontransfer (single electron transfer, SET) auf die Isocyanatgruppe ausgelöst werden. Um den Einfluss der unterschiedlichen

---

Initiatoren zu untersuchen wurden Katalysatoren eingesetzt, die entweder nukleophil (*para*-Toluolsulfonat Natrium (*p*-TolSO<sub>2</sub>Na) bzw. Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF)) oder durch Ein-Elektronen-Transfer (Tetrakis-(dimethylamino)ethylen (TDAE)) initiieren. Die höchsten spezifischen BET-Oberflächen wurden für das Monomer **M2** mit 711 m<sup>2</sup>/g (TDAE), 971 m<sup>2</sup>/g (TBAF) und 1300 bis 1500 m<sup>2</sup>/g (*p*-TolSO<sub>2</sub>Na) berechnet. Die Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur und Katalysator haben einen signifikanten Einfluss auf die Struktur und die spezifische BET-Oberfläche der resultierenden Polymernetzwerke. Während die monolithischen Netzwerke, die mit TBAF in THF bei RT hergestellt wurden, weiß und undurchsichtig sind, sind die mit *p*-TolSO<sub>2</sub>Na bei 140°C in DMI hergestellte MPNs transparent und bernsteinfarben. Durch die Variation des Lösungsmittel/Monomer-Verhältnisses kann direkt Einfluss auf Dichte und mechanische Stabilität, aber auch auf die spezifische BET-Oberfläche genommen werden. So wird unterhalb des Monomer/Lösungsmittel-Verhältnisses von 0,0625 g/mL (**M2P25-4**) keine Bildung stabiler Monolithen mehr beobachtet. Nicht zuletzt wurde in einem ersten Experiment das Potential dieser Polymernetzwerke für die Entfernung von lipophilen Komponenten aus wässrigem Medium aufgezeigt. In den ersten „Up-scaling“-Versuchen konnte die Ansatzgröße von 1 auf 100 g gesteigert werden, ohne negative Auswirkungen auf die ermittelte spezifische BET-Oberfläche.

In Kapitel 4 wurden die Synthesen von elf neuen mikroporösen Polymernetzwerken (**P38-P48**) mittels reduktiver Polyolefinierungsreaktion ausgehend von Tris( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-substituierten aromatischen Monomeren mit Cobaltoctacarbonyl (bevorzugt) oder Chrom(II)acetat als Kupplungsreagenz synthetisiert. Festkörper-<sup>13</sup>C-CPMAS-NMR-Spektren zeigten, dass bei Verwendung von Cr<sub>2</sub>ac<sub>4</sub> Carbonyl-Signale bei 195 ppm zu erkennen sind, die auf einen unvollständigen Reaktionsumsatz schließen lassen. Aus diesem Grund wurden die weiteren Reaktionen mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> als Kupplungsreagenz durchgeführt.

Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Netzwerken konnten moderate spezifische BET-Oberflächen von 200 m<sup>2</sup>/g (**P39**) bis zu 624 m<sup>2</sup>/g (**P43**) erzielt werden. Hinsichtlich der Gassorptionsskapazitäten wurden die höchsten Werte für Wasserstoff mit **P43** und **P47** (0,58 Gew.%), für Kohlenstoffdioxid mit **P43** (4,35 Gew.%) sowie für Methan mit **P48** (0,31 Gew.%) erreicht. Auf der Basis der Einzelsorptionen wurden die Selektivitäten für die Gaspaare Kohlenstoffdioxid/Methan und Stickstoff/Wasserstoff ermittelt. Dabei zeigte **P43** die beste Selektivität von 5,1 für CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (bei 273 K) und **P38** von 24,2 für N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (bei 77 K).

---

Diese Ergebnisse sollten jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da die Rückstandsanalyse nach Verbrennung der Netzwerke sehr unterschiedliche Cobaltgehalte von bis zu 23 % in den Proben gezeigt hat. Diese Rückstände können Auswirkungen auf die Erreichbarkeit der Poren (und damit auch auf die gemessenen spezifischen BET-Oberflächen) haben, und es können Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit der Metalloberfläche auftreten.

Das Polymernetzwerk **P41** (Abbildung 63), bestehend aus elektronenverarmten 1,3,5-Triazin-Untereinheiten als Knoten zwischen den AIE-aktiven Tetraphänylenethylen-Untereinheiten als Linker, sowie das elektronenreiche Polymernetzwerk **P42**, bestehend aus vierfach verknüpften TPE-Untereinheiten als Knoten, zeigen im Festkörper eine intensive gelbe Emission mit einem  $\lambda_{\text{max, PL}}$  bei 560 nm (**P41**) bzw. 565 nm (**P42**) und einer PLQY von 25,3 % bzw. 11,5 %. Die spezifischen BET-Oberflächen betragen 475 m<sup>2</sup>/g (**P42**) bzw. 416 m<sup>2</sup>/g (**P48**). Im Emissionsspektrum von **P48** ( $\lambda_{\text{max, PL}}$  670 nm) wurde eine stark bathochrom verschobene Emission beobachtet. Das Substitutionsmuster wurde bei dieser Verbindung so gewählt, dass eine durchgehende  $\pi$ -Konjugation über das gesamten Netzwerk möglich ist. Für ausgedehnte planare Strukturelemente (wie z.B. Naphthalin, Pyren) kann eine signifikante aggregationsinduzierte Fluoreszenzlöschung („Aggregations Caused Quenching“ (ACQ)) beobachtet werden. Dies macht sich vor allem daran bemerkbar, dass für die Polymernetzwerke **P45** (Pyren-basiert) und **P48** (Naphthalin-basiert) die niedrigsten PLQY von 0,08 % bzw. 0,41 % gemessen wurden.

Die Kombination aus Mikroporosität und einer intensiven Fluoreszenz im Festkörper (basierend auf dem AIE-Effekt) prädestiniert **P41** als einen Kandidat für weitere Sensor-Untersuchungen mit elektronenreichen Gast-Molekülen. Das elektronenreichere Polymernetzwerk **P42** eignet sich dagegen für elektronenarme Gast-Moleküle. Erste Fluoreszenzlöschungsexperimente zeigen eine deutliche Reaktion auf den Dampf aromatischer Amine wie *p*-Toluidin oder Anilin (für **P41** bei RT und Normaldruck). Hier wurden Fluoreszenzlöschungen von 41 bzw. 39 % nach einer Minute sowie eine maximale Fluoreszenzlöschung von 73 bzw. 82 % nach mindestens 45 Minuten beobachtet. Polymernetzwerk **P42** zeigte gegenüber Anilin eine deutlich geringere Fluoreszenzlöschung von nur 15 % nach einer Minute und eine maximale Fluoreszenzlöschung von 41 % nach 30 Minuten. Für Nitrobenzol zeigte **P42** dagegen eine Fluoreszenzlöschung von 26 % nach einer Minute und eine maximale Fluoreszenzlöschung von 82 % nach 30 Minuten (jeweils bei RT und Normaldruck).

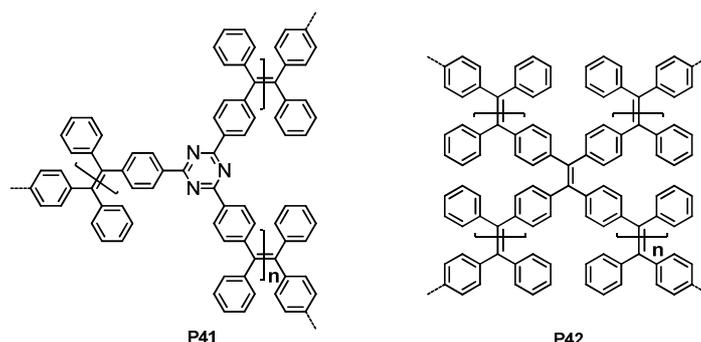


Abbildung 63: Schematische Struktur der Polymernetzwerke P41(elektronenarm) und P42 (elektronenreich).

Zusammenfassend ist es möglich bei allen drei untersuchten Systemen, die poröse Struktur der resultierenden Netzwerke durch die Wahl der Reaktionsbedingungen (Katalysator, Temperatur, Lösungsmittel) und durch Variation der Monomer/Lösungsmittel-Verhältnisse zu beeinflussen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen bietet es sich an das Konzept der funktionellen mikroporösen Polymernetzwerke weiter zu verfolgen. G. Bührdel beschreibt in seiner Dissertation zum Thema „Acylierung von Kohlenstoff-Nucleophilen mit Bis-Arylimidoylchloriden der Oxalsäure – Synthesestrategie für den Aufbau hochfunktionalisierter Heterocyklen“ ein neues potentiell Tekton,<sup>[174]</sup> dessen Struktur in Abbildung 64 gezeigt ist. Das Diazatetracen-basierte Tekton ist ähnlich wie Spirobifluoren aufgebaut und sollte eine geringe aggregationsinduzierte Fluoreszenzlöschung aufweisen. Die Derivate des Diazatetracen werden als gut löslich mit einer grünen Fluoreszenz (in Lösung) beschrieben.<sup>[174,175]</sup>

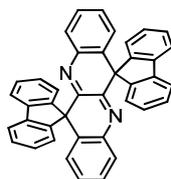


Abbildung 64: Struktur des Diazatetracen als potentiellen Tekton für mikroporöse Netzwerke.

Daraus hergestellte mikroporöse Netzwerke könnten in Kombination mit „löslichen“ Polymeren auch in sogenannten „mixed matrix membranes“ (MMMs) eingesetzt werden. MMMs bestehen typischerweise aus organischen oder anorganischen Partikeln (wie z.B. Zeolithen oder MPNs), eingebettet (Dispergiert) in einer Polymermatrix.<sup>[176,177]</sup>

---

## 5.2 Literaturverzeichnis

[174] Gunther Buerdel, *Dissertation* 2010 Friedrich-Schiller-Universität Jena

[175] Buerdel, R. Beckert, H. Goerl, *Synthesis* 2010, **12**, 2049-2056.

[176] M. A. Aroon, A. F. Ismail, T. Matsuura, M. M. Montazer-Rahmati, *Sep. Purif. Technol.* 2010, **75**, 229-242.

[177] G. Dong, H. Li, V. Chen, *J. Mater. Chem. A* 2013, **1**, 4610-4630.



---

## Kapitel 6

### Anhang

#### 6.1 Publikationsliste

##### 6.1.1 Publikationen betreffend diese Thesis

E. Preis, N. Schindler, S. Adrian, U. Scherf, „Microporous Polymer Networks Made by Cyclotrimerization of Commercial, Aromatic Diisocyanates”, *ACS Macro Lett.*, 2015, 4 (11), 1268-1272.

E. Preis, W. Dong, G. Brunklaus, U. Scherf, “Microporous, Tetraarylethylene-based Polymer Networks Generated in a Reductive Polyolefination Process”, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 1582-1587.

E. Preis, C. Widling, G. Brunklaus, J. Schmidt, A. Thomas, U. Scherf, „Microporous Polymer Networks (MPNs) Made in Metal-Free Regimes: Systematic Optimization of a Synthetic Protocol toward N-Arylcarbazole-Based MPNs”, *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 380-383.

##### 6.1.2 Publikationen zu anderen Themen

S. Bandyopadhyay, R. Métivier, P. Pallavi, E. Preis, K. Nakatani, K. Landfester, A. Patra, U. Scherf, „Conjugated Polymer Nanoparticle-Triplet Emitter Hybrids in Aqueous Dispersion: Fabrication and Fluorescence Quenching Behavior”, *Macromol Rapid Commun.* 2015, DOI: 10.1002/marc.201500618.

W. Dong , J. Pina, Y. Pan, E. Preis, J. S. Seixas de Melo, U. Scherf, “Polycarbazoles and polytriphenylamines showing aggregationinduced emission (AIE) and intramolecular charge transfer (ICT) behavior for the optical detection of nitroaromatic compounds” *Polymer* 2015, 76, 173-181.

S. K. Samanta. E. Preis, C. W. Lehmann, R. Goddard, S. Bag, P. K. Maiti, G. Brunklaus, U. Scherf, “One-step Synthesis of a Cyclic 2,17-Dioxo[3,3](4,4')biphenylophane and First Preparation of a Microporous Polymer Network from a Macrocyclic Precursor by Cyclotrimerization”, *Chem. Comm.* 2015, 51, 9046-9049.

M. Schubert, E. Preis, J. C. Blakesley, P. Pingel, U. Scherf, D. Neher, „Mobility relaxation and electron trapping in a donor/acceptor copolymer”, *Phys. Rev. B* 87, 2013, 024203.

---

B. Giesecking, B. Jack, E. Preis, S. Jung, M. Foerster, U. Scherf, C. Deibel, V. Dyakonov, „Excitation Dynamics in Low Band Gap Donor–Acceptor Copolymers and Blends”, *Adv. Energy Mater.* 2012, **2**, 1477-1482.

J. Frisch, M. Schubert, E. Preis, J. P. Rabe, D. Neher, U. Scherf, N. Koch „Full electronic structure across a polymer heterojunction solar cell” *J. Mater. Chem.* 2012, **22**, 4418-4424.

C. Schwarz, H. Bässler, I. Bauer, J.-M. Koenen, E. Preis, U. Scherf, A. Köhler „Does Conjugation Help Exciton Dissociation? A Study on Poly(*p*-phenylene)s in Planar Heterojunctions with C<sub>60</sub> or TNF”, *Adv. Mat.* 2012, **24**, 922-925.

E. Preis, C. Widling, U. Scherf, S. Patil, G. Brunklau, J. Schmidt, A. Thomas “Aromatic, microporous polymer networks with high surface area generated in Friedel–Crafts-type polycondensations”, *Polym. Chem.* 2011, **2**, 2186.-2189.

K. Paudel, M. Chandrasekhar, U. Scherf, E. Preis, S. Guha, “High-pressure optical studies of donor-acceptor polymer heterojunctions”, *Phys. Rev., B* 84 2011, **205208**.

M. Knaapila, D. W. Bright, R. Stepanyan, M. Torkkeli, L. Almásy, R. Schweins, U. Vainio, E. Preis, F. Galbrecht, U. Scherf, A. P. Monkman “Network structure of polyfluorene sheets as a function of alkyl side chain length”, *Phys. Rev. E* 83 2011, **051803**.

M. C. G. Hernandez, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, G. Cedillo, S. L. Morales, N. Fröhlich, E. Preis, U. Scherf, M. Salmón, M. I. Chávez, J. Cárdenas, A. Ruiz-Trevino, “Novel, Metal-Free, Superacid-Catalyzed “Click” Reactions of Isatins with Linear, Nonactivated, Multiring Aromatic Hydrocarbons” *Macromolecules* 2010, **43**, 6968-6979.

G. Ramos-Ortíz, J. L. Maldonado, M. C. G. Hernández, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, N. Fröhlich, U. Scherf, F. Galbrecht, E. Preis, M. Salmon, J. Cárdenas, M. I. Chávez, "Synthesis, characterization and third-order non-linear optical properties of novel fluorene monomers and their cross-conjugated polymers" *Polymer* 2010, **51**, 2351-2359.

B. Wang, M. Forster, E. Preis, H. Wang, Y. Ma, U. Scherf, " Simplified Synthesis of Spiro-Bridged Ladder-Type Poly(*p*-phenylene)", *J. Polym Sci. A*, 2009, **47**, 5137-5143.

M. Knaapila, R. Stepanyan, M. Torkkeli, V. M. Garamus, F. Galbrecht, B. S. Nehls, E. Preis, U. Scherf, A. P. Monkman, „Control over phase behavior and solution structure of hairy-rod polyfluorene by means of side-chain length and branching”, *Phys. Rev. E* 2008, **77**, (5-1).

---

M. Knaapila, L. Almásy, V. Garamus, M. L. Ramos, L. L. G. Justino, F. Galbrecht, E. Preis, U. Scherf, H. Burrows, A. P. Monkman, "An effect of side chain length on the solution structure of poly(9,9-dialkylfluorene)s in toluene", *Polymer* 2008, **49**, 2033-2038.

M. Knaapila, F. B. Dias, V. Garamus, L. Almásy, M. Torkkeli, K. Leppänen, F. Galbrecht, E. Preis, H. Burrows, U. Scherf, A. P. Monkman, "Influence of the Side Chain Length on the Self-Assembly of Hairy-Rod - Poly(9,9-dialkylfluorene)s in the Poor Solvent Methylcyclohexane", *Macromolecules* 2007, **40**, 9398-9405.

E. Preis, U. Scherf, "Poly(diindenonaphthalene) PDIN and Poly(indenofluorene) PIF - Tuning the absorption properties of low-bandgap cross-conjugated polymers", *Macromol. Rapid Commun.* 2006, **27**, 1105-1109.

B. S. Nehls, S. Földner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, "Microwave Assisted Synthesis of 1,5- and 2,6-Linked Naphthylene Based Ladder Polymers", *Macromolecules* 2005, **38**, 687-694.

B. S. Nehls, U. Asawapirom, S. Földner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, „Semiconducting polymers via microwave-assisted Suzuki and Stille cross-coupling reactions.” *Adv. Funct. Mat.* 2004, **14**, 352-356.

P. Theato, E. Preis, M. Brehmer, R. Zentel, „New lipopolymers for the fixation of lipid bilayers”, *Macromol. Symp.* 2001, **164**, 257-267.

E. Preis (Zukunftstudie), Herausgeber: H. Müller-Merbach, T. Hartmann, “Expeditionen in die Zukunft 2 – 53 Zukunftstudien”, 1998, Shaker Verlag, Aachen. ISBN: 3-8265-3724-6.

---

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
(Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> )	Dicobaltoctacarbonyl
(Cr <sub>2</sub> ac <sub>4</sub> )	Chrom(II)acetat
(Ni(COD) <sub>2</sub> )	Nickelbiscyclooctadienyl
°C	Grad Celsius
3D	dreidimensional
Å	Angström
a.u.	arbitrary units, willkürliche Einheiten
Abb.	Abbildung
ACQ	Aggregation caust quenching, Agregationsinduziertes Fluoreszenzlöschung
ACS	American Chemical Society
AIE	aggregationsinduzierte Emission
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
APLI	Atmospheric Pressure Laser Ionisation
ATR	attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bzw.	beziehungsweise
C(Mo <sub>2</sub> C)	Molybdäncarbid
ca.	cirka
CAG	carbon aerogel, Kohlenstoff Aerogel
CDI	capacitive deionization, Kapazitive Deionisierung
CH <sub>4</sub>	Methan
cm	Zentimeter
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CPMAS	<sup>13</sup> C-Crosspolarisation Magicangle Spinning
d	Dublett
d. h.	das heißt
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
DMF	Dimethylformamid
DMI	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
DNT	2,4-Dinitrotoluol

---

DP-PPV	Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinyliden)
DVD	Digital Versatil Disc
EA	Elementaranalyse
EDL	electric double layer, elektrische Doppelschicht
EI	Electron Ionisation
OES	Optical Emission Spectrometer
ESI	electron spray ionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> , lateinisch, (deutsch: und andere)
FT	Fouriertransformation
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
GmbH & Co. KG	Gesellschaft mit beschränkter Haftung & Compagnie Kommanditgesellschaft
h	Stunde
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HCl	Salzsäure
HMI	Hexamethyldiisocyanat
HOMO	highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ICT	intramolecular charge transfer, intramolekularer Ladungstransfer
IR	Infrarot-Spektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Science
K	Henry-Konstante (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> torr <sup>-1</sup> )
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kHz	Kilohertz
kJ	Kilojoule
km	Kilometer
konz.	konzentriert
kW	Kilowatt
L	Liter
LED	Lichtemittierende Diode
Lsm.	Lösungsmittel

---

LUMO	lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multipllett
m/z	Masseladungsverhältnis
MDI	Methylendiphenylisocyanat
MeCN	Acetonitril
min	Minute
mm	Millimeter
MMM	Mixed Matrix Membran
mol	Mol
MPN	Mikroporöses Polymernetzwerk
ms	Millisekunde
MS	Massenspektroskopie
MSA	Methansulfonsäure
MSA/P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Methansulfonsäure/Phosphorpentoxid
n.b.	nicht bestimmt
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
NLDFT/DFT	Dichtefunktionaltheorie
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
norm.	normiert
OCP <sup>-</sup>	2-Phosphatethynolat-Anion
ODB	1,2-Dichlorbenzol
OFET	Organischer Feld-Effekt-Transistor
OLED	Organische Leuchtdiode
p	der Gasdruck des Adsorbaten am Equilibrium (torr)
p/p <sub>0</sub>	Relativdruck
PCl <sub>5</sub>	Phosphorpentachlorid
PCzTPAN	Polycarbazol-2,3,3-triphenylacrylonitril
pH	Der pH-Wert ist ein Maß für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung
PLQY	Photolumineszenzquantenausbeute
POCl <sub>3</sub>	Phosphoroxychlorid
ppm	parts per million

---

PPV	Poly( <i>p</i> -phenylenvinylen)
PSDM	Porengröße-Verteilungsmaxima
<i>p</i> -TolSO <sub>2</sub> Na	<i>para</i> -Toluolsulfinsäure Natriumsalz
PTPATPAN	Polytriphenylamin-2,3,3-triphenylacrylonitril
q	die Menge des adsorbierten Gases pro Gramm des Adsobers (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
q	Quartett
quant.	quantitativ
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
S	berechneten Selektivitäten
s	Singulett
SET	single electron transfer, Ein-Elektronentransfer
Smp.	Schmelzpunkt
sog.	sogenannte
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
td	Triplett vom Dublett
TDAE	Tetrakis(dimethylamino)ethylen
TFMSA	Trifluormethansulfonsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetrametylsilan
TMU	Tetramethylurethan
TNB	1,3,5-Trinitrobenzol
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
TOF	Time of flight
TPAN	2,3,3-Triphenylacrylonitril
TPE	Tetraphenylethen
TSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
u.a.	unter anderem
UN	United Nations, Vereinigte Nationen
v/v	Volumenanteil, früher auch als Volumenbruch bezeichnet
Wh	Wattstunde
z.B.	zum Beispiel

---

$\lambda$

Wellenlänge

---

### 6.3 Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Ullrich Scherf für seine vielfältige Hilfsbereitschaft und finanzielle Unterstützung. Die wissenschaftliche Freiheit sowie die Teilnahme an internationalen Konferenzen trugen enorm zu meiner persönlichen Entwicklung bei.

Ein besonderer Dank gilt der „Scherf-Group“, den Ehemaligen und den Aktuellen, die durch das gute Arbeitsklima in der Makromolekularen Chemie dafür sorgten, dass die Zeit nicht nur durch viel Arbeit, sondern auch durch viel Freude geprägt wurde.

Herrn Dr. Suman K. Samanta und Dr. Sebastian Kowalski danke ich für zahlreiche Diskussionen nicht nur fachlicher Natur.

An dieser Stelle danke ich auch allen, die durch die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Analysen zu dieser Arbeit beigetragen haben. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn Andreas Siebert und Frau Ilka Polanz. Herrn Jürgen Dönecke danke ich für die GC-MS-Analysen, Frau Sylwia Adamczyk und Frau Anke Helfer für die zahlreichen TGA-Messungen. Bei Herrn Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht und Jan-Christof Gasse bedanke ich mich für die Röntgenpulverdiffraktometrie und bei Herrn Dr. Kirill Zilberberg und Timo Jakob für die Kontaktwinkelmessungen. Bei Frau Stephanie Seidel und Frau Kossiwa Akpene Okine bedanke ich mich für die ICP-OES-Untersuchungen.

Bei Herrn Stefan Türk vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz und Frau Anke Helfer bedanke ich mich für die Aufnahme von Massenspektren. Für die Messung der HOMO-Energien danke ich Frau Sylwia Adamczyk.

Für die Festkörper  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Untersuchungen danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Gunther Brunklaus und Philipp Selter von der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.

Frau Dr. Ines M. Dumsch und Herrn Dr. Michael Forster sei herzlich gedankt für die Vorkorrektur dieser Arbeit.

Bei Frau Ina Hallbauer und meinen Bachelorstudenten Frau Nicole Schindler und Herrn Sven Adrian bedanke ich mich für die eine oder andere Synthese, die ihr durchgeführt habt.

Frau Kerstin Müller danke ich für ihre stetig gute Laune und moralische Unterstützung.

Ganz besonders danke ich natürlich meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglichten, mich jederzeit unterstützten und mir auch in den schwierigen Zeiten meines Studiums Kraft und Motivation gegeben haben.

---

Und „last but not least“ danke ich all jenen, die ich an dieser Stelle nicht namentlich erwähnt habe, denen ich für die unzähligen Gelegenheiten, bei denen ihr mich unterstützt habt, Dank schulde.