

Untersuchung Neuer Methoden zur Darstellung von Mikroporösen Polymernetzwerken

Dissertation

zur Erlangung des Akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“



Eingereicht in der Fakultät 4 - Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

von Christian Widling
aus Wuppertal

Wuppertal, 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20160525-103301-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20160525-103301-3>]

„Ich bin überzeugt, meine Freunde, daß das Wasser dereinst als Brennstoff Verwendung findet, daß Wasserstoff und Sauerstoff, seine Bestandteile, zur unerschöpflichen und bezüglich ihrer Intensität ganz ungeahnten Quelle der Wärme und des Lichts werden. Der Tag wird nicht ausbleiben, wo die Kohlenkammern der Steamer und die Tender der Lokomotiven statt der Kohle diese beiden Gase vielleicht in komprimiertem Zustand mitführen werden, die unter den Kesseln eine enorme Heizkraft entwickeln. Keine Furcht also! Solange diese Erde bewohnt ist, wird sie den Bewohnern das Nötige liefern, und nie wird es ihnen an Licht und Wärme fehlen, so wenig wie an den Erzeugnissen des Pflanzen-, Stein-, und Tierreichs. Ich glaube also, daß man, wenn unsere jetzigen Kohlenschächte einmal erschöpft sein werden, mit Wasser heizen wird. Das Wasser ist die Kohle der Zukunft.“

- Jules Verne, Die geheimnisvolle Insel

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2010 bis Dezember 2015 am Institut für Makromolekulare Chemie der Fakultät 4 - Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. U. Scherf* durchgeführt.

Dissertation eingereicht am: 26.01.2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf (Bergische Universität Wuppertal, D)
2. Gutachter: Prof. Dr. Arne Thomas (Technische Universität Berlin, D)

Zusammenfassung

Das Forschungsgebiet der porösen Materialien ist ein schnell wachsendes Gebiet im Bereich der Materialwissenschaften. Während der letzten zwanzig Jahre wurden neue Materialien wie metallorganische Netzwerke (MOFs) und kovalente, organische Netzwerke (COFs) entwickelt und erste Anwendungen vorgestellt. Durch Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Katalyse, Gasspeicherung und, in den letzten Jahren, auch in der organischen Elektronik, stellen sie ein hochinteressantes Forschungsgebiet dar. Hierbei besitzt keine der Materialklassen herausragende Eigenschaften für alle Anwendungsgebiete, alle Materialien haben ihre Vor- und Nachteile.

In dieser Arbeit werden drei Methoden zur Darstellung mikroporöser Polymernetzwerke (MPNs) vorgestellt. In Kapitel 2 wird gezeigt, dass eine Darstellung durch eine thermische Deiodierung von Iod-funktionalisierten Monomeren möglich ist. Hierfür wurden die optimalen Reaktionsparameter bezüglich Reaktionstemperatur und Reaktionszeit ermittelt und somit BET-Oberflächen von bis zu $732 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt.

Eine Darstellung von mikroporösen Polymernetzwerken mittels Diels-Alder-Reaktionen wird in Kapitel 3 beschrieben. Diese MPNs werden durch eine Reaktion von A_2 -Dienen und B_3 - oder B_4 -Dienophilen hergestellt. Im Rahmen der Sorptionsuntersuchungen zeigte sich, dass die Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid im Vergleich zur Gefriertrocknung und dem Trocknen im Hochvakuum am vorteilhaftesten ist.

Letztlich wird in Kapitel 4 die erfolgreiche Synthese von MPNs aus neuen, Carbonyl-funktionalisierten Monomeren durch eine Säure-katalysierte Cyclotrimerisierungsreaktion unter übergangsmetallfreien Bedingungen beschrieben. Zusätzlich wird gezeigt, dass die Synthese auch unter lösungsmittelfreien Bedingungen durchführbar ist und zu BET-Oberflächen von bis zu $868 \text{ m}^2/\text{g}$ führt.

Abstract

The field of porous materials is a rapidly growing research area of material sciences. Over the last two decades, new classes of porous materials like metal-organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs), as well their applications, were introduced. Their potential uses for catalysis, gas storage and separation, and in the last years, also as materials for organic electronic devices or sensors, make them highly interesting. Neither one of them is perfect for all applications; every class has its own advantages and disadvantages.

In this thesis, three ways for synthesis of microporous polymer networks (MPNs) were introduced and discussed. In chapter 2 it is shown that microporous polymer networks can be obtained by thermal deiodination of iodo-functionalised monomers. Therefore, optimised reaction conditions are determined by variation of reaction time and reaction temperature. Using this easy accessible reaction, BET-surface areas of up to 732 m²/g could be achieved.

A synthesis of MPNs by Diels-Alder-reactions is demonstrated in chapter 3. The networks are built by a combination of an A₂-diene and a B₃- or B₄-type dienophile. Drying with supercritical carbon dioxide could be approved as the best suited method if compared to lyophilisation and drying in high vacuum at room temperature.

Finally, in chapter 4, new monomers were used in an acid-catalysed cyclotrimerisation synthesis of MPNs in a metal-free regime. Here, MPN synthesis under solvent-free conditions leads to MPNs with BET-surface areas of up to 868 m²/g.

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
1.1	POREN UND POROSITÄT.....	1
1.2	METALLORGANISCHE NETZWERKE (MOFs).....	4
1.3	KOVALENTE ORGANISCHE NETZWERKE.....	5
1.4	HYPERVERZWEIGTE POLYMERE (HCP).....	7
1.5	POLYMERE MIT INTRINSISCHER MIKROPOROSITÄT (PIM).....	7
1.6	CHARAKTERISIERUNG MIKROPORÖSER MATERIALIEN.....	9
2	<u>THERMISCH DARGESTELLTE MIKROPORÖSE POLYMERNETZWERKE</u>	15
2.1	MOTIVATION.....	15
2.2	ALLGEMEINER TEIL.....	16
2.2.1	SYNTHESEKONZEPT.....	16
2.2.2	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER IOD-FUNKTIONALISIERTEN MONOMERE.....	16
2.2.3	SYNTHESE DER MIKROPORÖSEN POLYMERNETZWERKE.....	20
2.2.4	UNTERSUCHUNG DER SORPTIONSEIGENSCHAFTEN.....	27
2.3	ZUSAMMENFASSUNG THERMISCH HERGESTELLTE POLYMERNETZWERKE.....	42
2.4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	43
2.4.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN UND GERÄTE.....	43
2.4.2	TETRAPHENYLMETHAN (I 1).....	45
2.4.3	TETRAKIS(4-IODOPHENYL)METHAN (IM 1).....	45
2.4.4	4,4''-DIOD-5'-(4-IODPHENYL)-1,1':3',1''-TERPHENYL (IM2).....	46
2.4.5	1,1,2,2-TETRAKIS(4-IODPHENYL)ETHEN (IM 3).....	47
2.4.6	SYNTHESE DER POLYMERNETZWERKE.....	48
3	<u>MIKROPORÖSE POLYMERNETZWERKE DURCH DIELS-ALDER-REAKTIONEN</u>	49
3.1	MOTIVATION.....	49
3.2	ALLGEMEINER TEIL.....	50
3.2.1	SYNTHESEKONZEPT.....	50
3.2.2	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG.....	51
3.2.3	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER POLYMERNETZWERKE.....	57
3.2.4	UNTERSUCHUNG DER SORPTIONSEIGENSCHAFTEN.....	62
3.3	ZUSAMMENFASSUNG.....	67
3.4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	68
3.4.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN UND GERÄTE.....	68
3.4.2	TETRAPHENYLMETHAN (DA 1).....	70
3.4.3	TETRAKIS(4-BROMPHENYL)METHAN (DA 2).....	70
3.4.4	TETRAKIS(4-TRIMETHYLSILYLETHINYLPHENYL)METHAN (DA 3).....	71
3.4.5	TETRAKIS(4-ETHINYLPHENYL)METHAN (DAM 1).....	72
3.4.6	4,4'-(1,4-PHENYLEN)BIS(2,3,5-TRIPHENYLCYCLOPENTA-2,4-DIENON) (DAM 2).....	72
3.4.7	1,3,5-TRIS(4-((TRIMETHYLSILYL)ETHINYLPHENYL)BENZOL (DA 4).....	73
3.4.8	1,3,5-TRI(4-ETHINYLPHENYL)BENZOL (DAM 3).....	74
3.4.9	POLYMERNETZWERK DAPN 1.....	75
3.4.10	POLYMERNETZWERK DAPN 2.....	76
4	<u>MIKROPORÖSE POLYMERNETZWERKE AUS SÄURE-KATALYSIERTEN CYCLOTRIMERISATIONSREAKTIONEN</u>	77
4.1	MOTIVATION.....	77
4.2	ALLGEMEINER TEIL.....	79
4.2.1	SYNTHESEKONZEPT.....	79
4.2.2	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG.....	82
4.2.3	SYNTHESE UND CHARAKTERSIERUNG DER POLYMERNETZWERKE.....	90

4.3	ZUSAMMENFASSUNG MIKROPORÖSE POLYMERNETZWERKE AUS SÄURE-KATALYSIERTEN CYCOTRIMERISATIONSREAKTIONEN	98
4.4	EXPERIMENTELLER TEIL	99
4.4.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN UND GERÄTE	99
4.4.2	5,6-DIBROM-1,2-DIHYDROACENAPHTHEN (CF 1)	101
4.4.3	5,6-BIS(HYDROXYMETHYL)1,2-DIHYDROACENAPHTEN (CF 2)	101
4.4.4	5,6-BIS(BROMMETHYL)-1,2-DIHYDROACENAPHTHEN (CF 3)	102
4.4.5	PYRACEN (CF 4)	102
4.4.6	1,2,5,6-TETRAHYDROCYCLOPENTA[FG]ACENAPHTHEN-1,5-DIYLDIACETAT (CF 5)	103
4.4.7	1,2,5,6-TETRAHYDROCYCLOPENTA[FG]ACENAPHTHEN-1,5-DIOL (CF 6)	104
4.4.8	CYCLOPENTA[FG]ACENAPHTHEN-1,5(2H,6H)-DION (CFM 1)	104
4.4.9	9,10-BIS(CHLORMETHYL)ANTHRACEN (CF 7)	105
4.4.10	9,10-BIS(CYANMETHYL)ANTHRACEN (CF 8)	105
4.4.11	DIPROPYL-2,2'-(ANTHRACEN-9,10-DIYL)DIACETAT (CF 9)	106
4.4.12	2,2'-(ANTHRACEN-9,10-DIYL)DISSIGSÄURE (CF 10)	106
4.4.13	2,2'-(ANTHRACEN-9,10-DIYL)DIACETYLCHLORID (CF 11)	107
4.4.14	CYCLOPENTA[HI]ACEANTHRYLEN-2,7(1H,6H)-DION (CFM 2)	107
4.4.15	POLYMERNETZWERK CPN 1A	108
4.4.16	POLYMERNETZWERK CPN 1B	108
4.4.17	POLYMERNETZWERK CPN 2A	109
4.4.18	POLYMERNETZWERK CPN 2B	110
4.4.19	POLYMERNETZWERK CPN 2C	110
4.4.20	POLYMERNETZWERK CPN 2D	111
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	113
5.1	ZUSAMMENFASSUNG	113
5.2	AUSBLICK	114
6	DANKSAGUNG	117
7	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	119
8	VERZEICHNIS DER REAKTIONSSCHEMEN	121
9	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	123
10	LITERATURVERZEICHNIS	125

1 Einleitung

1.1 Poren und Porosität

„Kein Körper erfüllt den Raum, den er einzunehmen scheint, vollständig, sondern enthält zwischen den einzelnen Theilchen seines Stoffes Zwischenräume, welche nicht mit diesem Stoffe ausgefüllt sind.“¹ Diese Definition für Poren aus Herders Conversations-Lexikon von 1856 zeigt, dass bereits zu früher Zeit davon ausgegangen wurde, dass jeder Stoff Poren besitzt, seien sie auch noch so klein. Mit der Erforschung von Oberflächen und damit auch von Poren, wurden diffizilere Definitionen für die Poren festgelegt. So wurde unter anderem der Begriff der porösen Materialien eingeführt. Um die verschiedenen Eigenschaften herauszustellen, werden sie basierend auf den Erkenntnissen von Sing *et al.*, entsprechend der Größe ihrer Poren klassifiziert.² So gelten poröse Materialien mit einer Porengröße von über 50 nm als makroporös. Eine weitere Klasse bilden die mesoporösen Materialien, deren Poren in einem Größenbereich von 2 bis 50 nm liegen. Substanzen mit Porengrößen von weniger als 2 nm werden als mikroporöse Materialien bezeichnet.

Poren spielen in der Natur eine elementare Rolle. Bei Pflanzen sind sie beispielsweise für den Nahrungs- und Wassertransport innerhalb der Pflanze notwendig,³ sowie für den Wasserhaushalt durch Transpiration in den Blättern unverzichtbar.⁴ Im Knochenbau spielen Poren ebenso eine wichtige Rolle; so befindet sich in den Poren der Diaphyse von Röhrenknochen das Knochenmark. Zudem wird durch den porösen Aufbau Gewicht eingespart ohne gleichzeitig Stabilität zu verlieren.⁵ Durch die Existenz von Poren in Böden und damit in den Gesteinsschichten wird die Speicherung und der Transport von Grundwasser erst ermöglicht.⁶ Gleiches gilt bei den Vorkommen von Erdöl und Erdgas, welche ohne die Möglichkeit des Transportes über offene Poren nicht zugänglich wären.⁷

Bei Transportvorgängen sind die Form und Zugänglichkeit der Poren von herausragender Bedeutung. Daher erfolgt ihre Klassifizierung zum einen nach ihrer Fähigkeit zur Interaktion mit externen Medien. Bei nicht zugänglichen Poren, bei welchen keine Interaktion möglich ist, spricht man von geschlossenen Poren. In Abbildung 1 sind die verschiedenen Porenarten schematisch gezeigt. Poren, welche für ein externes Medium zugänglich sind, werden zwischen durchgängigen (f) und nicht durchgängigen, so genannten blinden Poren (c,e) unterschieden. Des Weiteren erfolgt eine Klassifizierung nach der Form der Poren. Hierbei gibt es eine zylindrische Form von durchgängigen Poren (e) beziehungsweise nicht durchgängiger Poren (c). Andere Möglichkeiten der Form sind die „ink-bottle“-Form (a), die Trichterform (g) und darüber hinaus die schlitzartige Form. Je nach Beschaffenheit werden auch raue Oberflächen zur Porosität gezählt, wobei dies nur bei tiefen Unebenheiten der Fall ist.

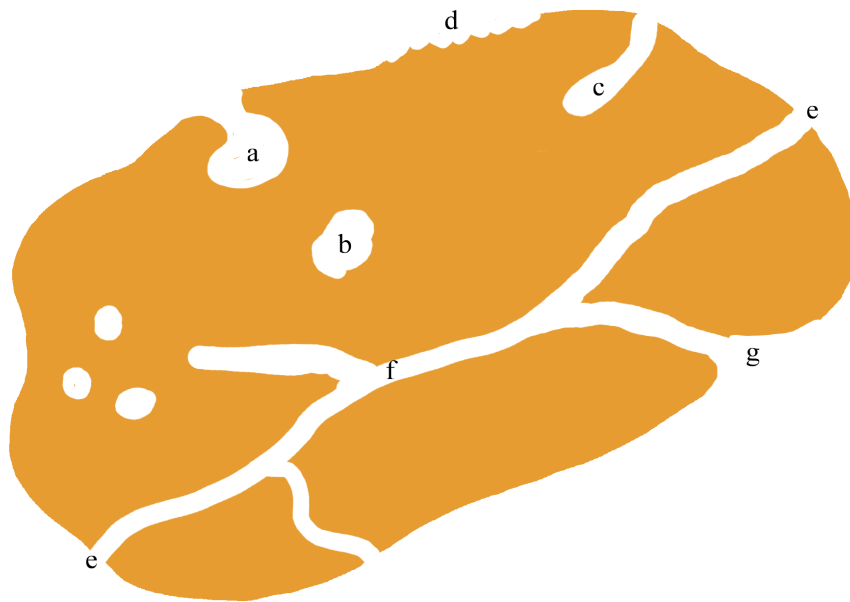


Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Porenarten in einem porösen Material nach Rouquerol *et al.*⁸

Bekannte Beispiele für natürliche, poröse Materialien sind unter anderem Aktivkohle und Vulkangestein.⁹ Eine Stoffklasse mikroporöser Materialien bilden die Zeolithe. Neben den natürlich vorkommenden Zeolithen werden seit den 1940er Jahren auch synthetische Zeolithe entwickelt und seit den 1950er Jahren auch industriell eingesetzt, unter anderem als Adsorbens, Ionentauscher oder als Bestandteil von Katalysatoren.¹⁰ Ein weiterer Entwicklungssprung gelang in den 1990er Jahren mit der Entdeckung von mesostrukturierten Feststoffen.¹¹ Mit der Synthese und der damit verbundenen Einführung des Begriffes der Metallorganischen Netzwerke (metal-organic-frameworks; MOFs) durch Yaghi *et al.*¹² wurde das Gebiet der porösen Materialien mit großer Oberfläche durch die Möglichkeit einer Funktionalisierung zu einem immer schneller wachsenden Forschungszweig. Seitdem wurden immer weitere Klassen organischer und mikroporöser Materialien mit großen Oberflächen für verschiedenste Anwendungsgebiete, von der Katalyse, über Stofftrennung, bis hin zur Gasspeicherung vorgestellt. Die Wichtigsten dieser Materialien sind mit ihren Strukturen in Abbildung 2 chronologisch dargestellt.

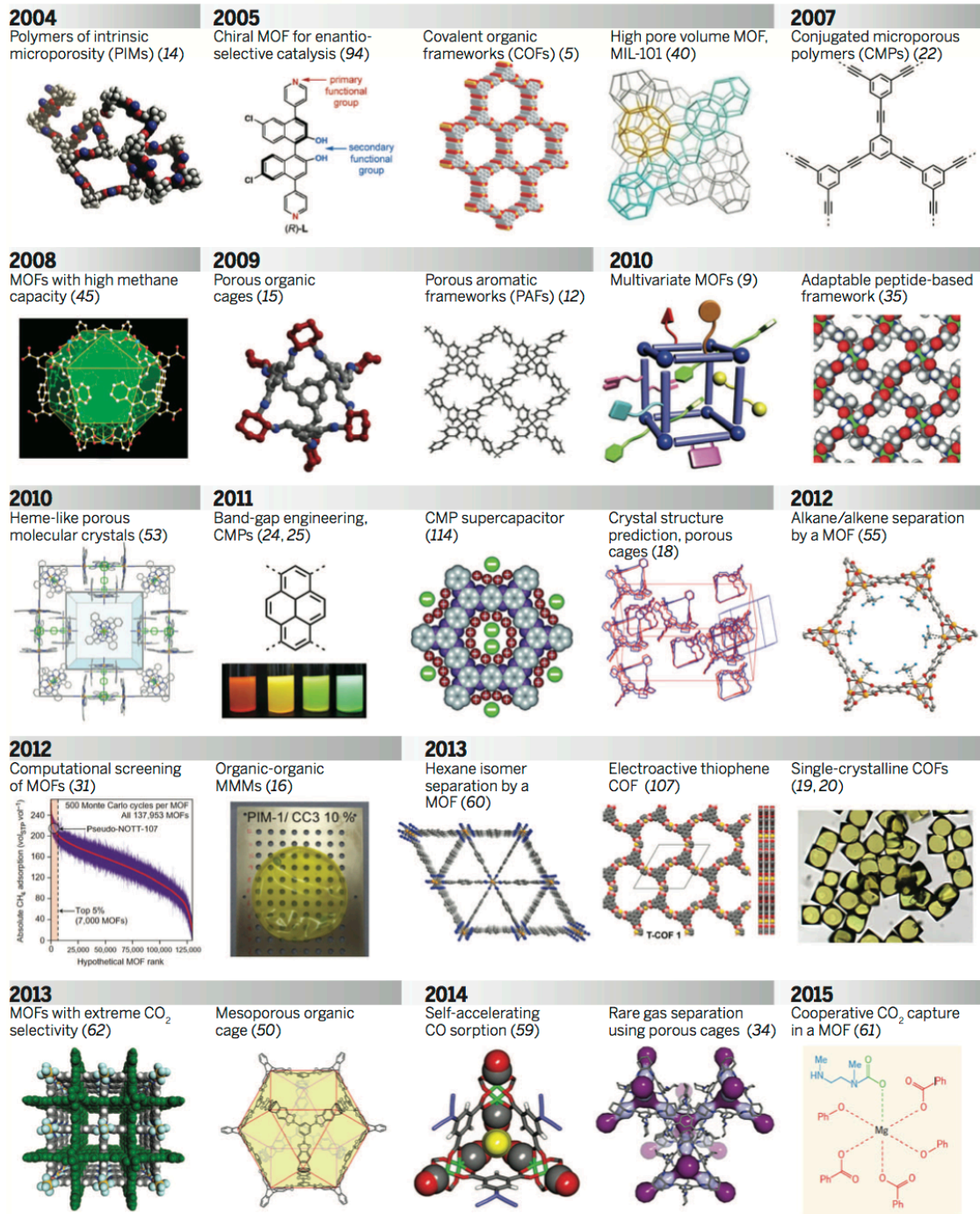


Abbildung 2: Übersicht zur Entwicklung funktionaler, poröser Materialien (From Function-led design of new porous materials, Slater *et al.*¹³ Reprinted with permission from AAAS)

1.2 Metallorganische Netzwerke (MOFs)

Yaghi *et al.* führte 1995 ein neues Konzept ein, die so genannten „metal-organic frameworks“, kurz MOFs. Hierunter werden Koordinationspolymere beziehungsweise Koordinationspolymernetzwerke verstanden.¹⁴ Es handelt sich hierbei um die Verknüpfung von Eigenschaften anorganischer poröser Materialien, wie Aluminiumsilikate, mit der Variabilität und Modifikationsmöglichkeit von organischen Stoffen, wie zum Beispiel die Möglichkeit der gezielten Funktionalisierung. Der Aufbau dieser Strukturen besteht aus einem Metallion oder einem mehrkernigen Metallkomplex¹⁵ als Verknüpfungspunkt und den variablen organischen Liganden als Linker.¹⁶ Die Bindung besitzt typischerweise einen koordinativen Charakter. Das erste MOF mit einer großen Oberfläche von Li *et al.* besteht aus $Zn_6O_4^{6+}$ -Einheiten, welche über Terephthalatlinker ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Hiermit konnte eine spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller (BET-Oberfläche) von 2320 m²/g erzielt werden.¹² Eine gezielte Steuerung der Oberfläche kann über die Länge der gewählten Linker und dem daraus resultierenden Abstand der Koordinationszentren erfolgen.¹⁷ Durch diese Eigenschaft der kontrollierbaren Variabilität sind MOFs hochinteressant für die Gasspeicherung, zum Beispiel für Wasserstoffgas. Rosi *et al.* zeigte eine entsprechende Studie mit MOF-5, welches einen Wasserstoff-Aufnahmekoeffizient von 4,5 Gew.-% besitzt.¹⁸ In Abbildung 3 sind die Röntgenstrukturanalysen verschiedener MOFs von Rosi dargestellt. Hierbei sind in den Ecken die $[OZn_4(CO_2)_6]$ Cluster mit blauen Polyedern für das Zink, roten Kugeln für Sauerstoff und schwarzen Kugeln für den Kohlenstoff zu erkennen. Diese Cluster sind mit den organischen Linkern miteinander verbunden. Gelb markiert ist die größtmögliche Sphäre, welche den durch die Gerüststruktur gestalteten freien Raum unter Beachtung der Van-der-Waals-Radien einnehmen kann.

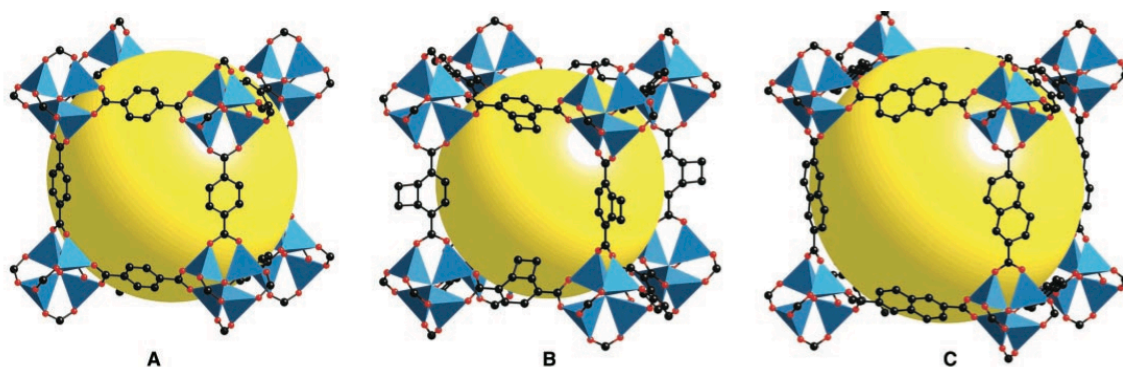


Abbildung 3: Röntgenstrukturanalyse von MOF-5 (A); IRMOF-6 (B) und IRMOF-8 (C) (From Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, Rosi *et al.*¹⁸ Reprinted with permission from AAAS)

Die Untersuchung des Zusammenhangs von Porengröße und Aufnahmekapazität von Lin *et al.* zeigte, dass für Wasserstoffgas kleinere Poren mit einer Größe von 2,8 - 3,3 Å aufgrund

ihrer optimalen Interaktion mit den Wasserstoffmolekülen zu höheren Speicherkapazitäten führen.¹⁹ Dass die Sorption nicht nur durch die Poren, sondern auch durch eine koordinative Bindung mit ungesättigten Metallzentren erfolgt, zeigten Dincă *et al.*²⁰ Einen weiteren Anwendungsbereich für MOFs bildet die Flüssigchromatographie, bei welcher unter anderem die Trennung von Isomergemischen erfolgreich durchgeführt werden kann.²¹⁻²² Des Weiteren werden MOFs in der heterogenen Katalyse verwendet,²³ wobei hier unterschiedliche Wirkungsweisen bei deren Anwendung in der heterogenen supramolekularen Katalyse oder der substratspezifischen Katalyse zu beobachten sind.²⁴

Als relativ neues Einsatzgebiet hat sich die Verwendung in elektronischen Bauteilen etabliert. So dient unter anderem ein Ln-MOF von White *et al.* als Sensitizer für NIR-Emission.²⁵

1.3 Kovalente organische Netzwerke

Basierend auf den Erkenntnissen der Metallorganischen Netzwerke, veröffentlichten Côté und Yaghi 2005 erstmals eine Untersuchung zu Netzwerken mit kovalenten Bindungen. Diese „Covalent Organic Frameworks“ (COFs) besitzen eine Porosität, welche auf die vorhandene Gerüststruktur zurückzuführen ist.²⁶ Zunächst wurde hierfür Benzoldiboronsäure als Monomer verwendet, welches in einer Trimerisierungsreaktion Boroxinringe ausbildet. Diese B_3O_3 Ringe sind die strukturgebenden Elemente des Netzwerkes.

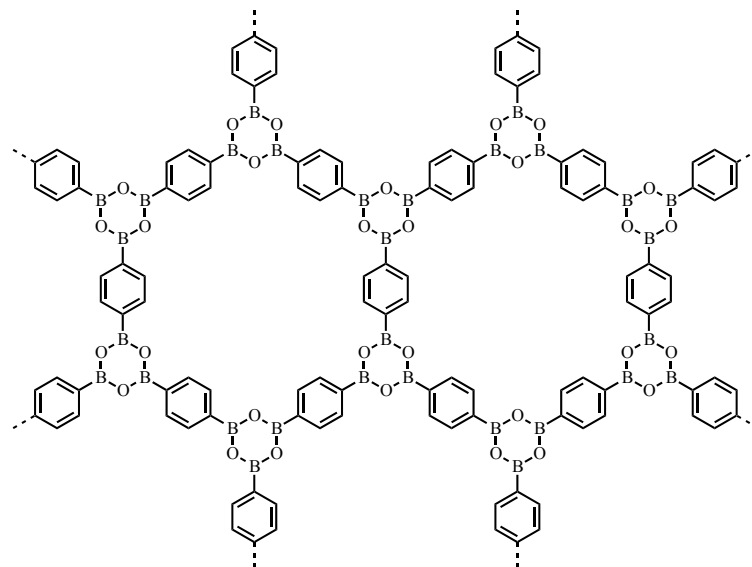


Abbildung 4: Struktur von COF-1 von Côté²⁶

Bei später dargestellten COFs, wie dem COF-5 von Côté *et al.*, diente eine Triphenyleinheit als Strukturgeber, welche durch die Reaktion von Hexahydroxytriphenylen mit Di- oder Triboronsäuren implementiert wird.²⁷

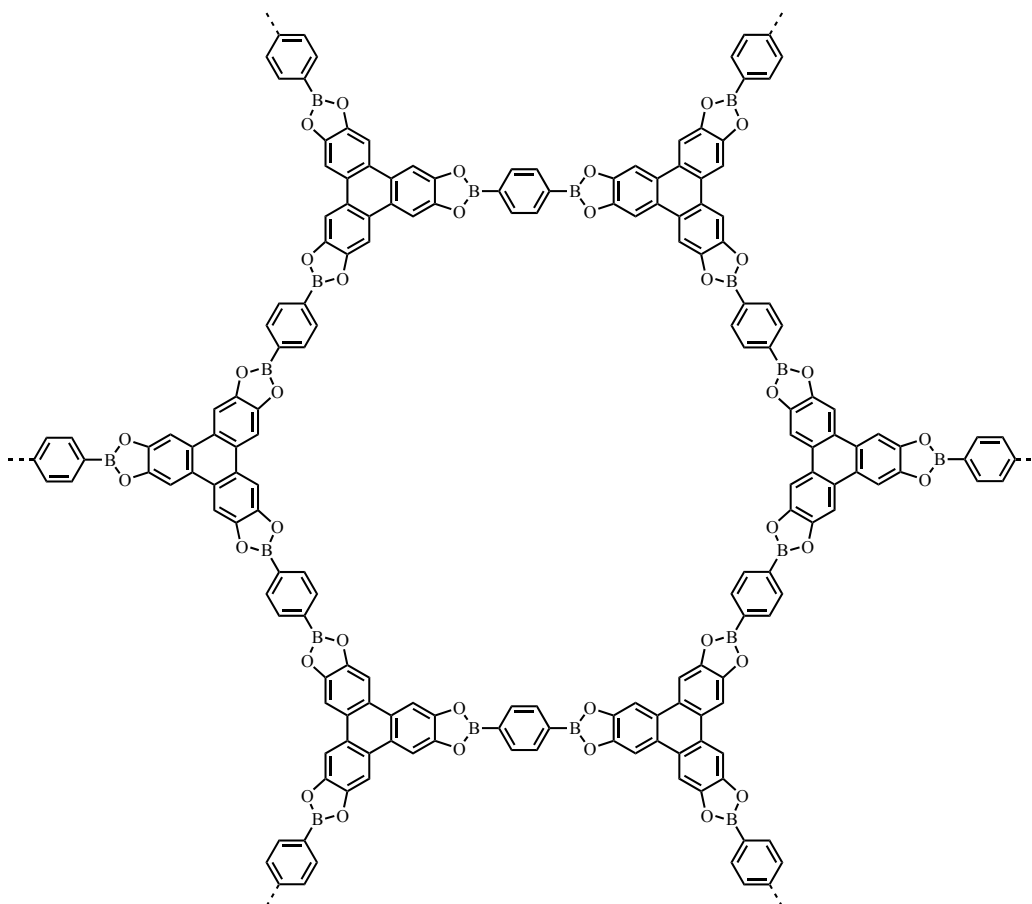


Abbildung 5: Struktur von Côtés COF-5 mit Triphenyleneinheiten als Strukturgeber²⁶

COFs bilden hochkristalline Strukturen aus und sind hierdurch mit den MOFs vergleichbar. Anhand von monokristallinen COF-320 konnten mittels Röntgenstrukturanalyse detaillierte Aussagen über die Struktur der Netzwerke und sogar über die genaue Lage der Atome gewonnen werden.²⁸⁻²⁹ Ein weiterer Meilenstein wurde von El-Kaderi *et al.* erreicht, als dreidimensionale kovalente Netzwerke vorgestellt wurden, welche eine große thermische Stabilität von bis zu 500 °C besitzen und dabei eine BET-Oberfläche von bis zu 4210 m²/g erreichen.³⁰

Problematisch bei Netzwerken mit Boroxineinheiten ist aufgrund der Empfindlichkeit der Bor-Sauerstoffbindung allerdings die Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit beziehungsweise Wasser im allgemeinen.³¹ Durch Arbeiten von Hasell *et al.* konnten in diesem Bereich jedoch bereits Fortschritte erzielen, indem anstatt von cyclischen Borverbindungen Iminverbindungen ausgebildet werden.³²

Durch ihre gegenüber den MOFs deutlich bessere chemische Stabilität³³⁻³⁴ finden die kovalenten organischen Netzwerke ein breites Spektrum an möglichen Einsatzgebieten. So finden sie ihren Einsatz unter anderem als Katalysator.³⁵ Weitere Anwendungsmöglichkeiten bestehen in der Aufnahme und Speicherung von Gasen, wie zum Beispiel Ammoniak.³⁶ Beim Vorliegen von ausgedehnten konjugierten Systemen können sie in der organischen Elektronik eingesetzt werden.³⁷⁻³⁹

1.4 Hyperverzweigte Polymere (HCP)

1971 wurden von Davankov hyperverzweigte Polymere patentiert.⁴⁰ Bei diesen Polymeren werden zunächst schwache Quervernetzungen gebildet, welche in ihren Zwischenräumen Lösungsmittel einlagern. Im gequollenen Zustand existiert somit eine Porosität, welche durch ein Templat, in diesem Fall das Lösungsmittel, entsteht. Diese Mikrostruktur kann durch eine Reaktion mit Vernetzern, zumeist Dichlormethylkohlenwasserstoffe, fixiert werden,⁴¹ die Vernetzung erfolgt dabei in einer Friedel-Crafts-Reaktion.⁴² Nach der Vernetzung werden die Poren von dem Templat befreit. Durch die hohe Zahl der Quervernetzungen ist die Porosität im Gegensatz zu der des gequollenen Zustandes stabil. HCPs dieser Art können eine BET-Oberfläche von bis zu 2000 m²/g erzielen.⁴³ Da die Porosität dieser Polymere nur aufgrund des Templates generiert werden kann und sie somit nicht durch das Polymergerüst selbst erzeugt wird, führten McKeown und Budd 2010 in Anlehnung an ihre Polymere mit intrinsischer Porosität den Begriff der extrinsischen porösen Polymere ein.⁴⁴

1.5 Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIM)

Dass nicht nur vernetzte Materialien eine Mikroporosität besitzen können, sondern auch lineare, lösliche Polymere, wurde 2004 von Budd *et al.* demonstriert. Durch die Darstellung eines Polymers mit einer BET-Oberfläche von bis zu 850 m²/g aus aromatischen Tetrolbausteinen und entsprechenden fluorhaltigen Monomeren wurde das Konzept der „Polymere mit intrinsischer Mikroporosität“ (PIM) eingeführt.⁴⁵ Dieser Begriff bezeichnet seither die Polymere, deren Porosität allein auf ihrer molekularen Struktur basiert, anstatt durch eine Behandlung mit einem Templat oder thermischer Modifizierung generiert zu sein. Dies bedeutet, dass das zugängliche und verbundene freie Volumen der Polymere durch das Vorhandensein eines starren Rückgrats erzeugt wird.⁴⁶ Im Fall von Budds PIM-1 beinhaltet das Rückgrat, wie in Abbildung 4 zu erkennen, rechte Winkel, durch die das entsprechende freie Volumen entsteht.

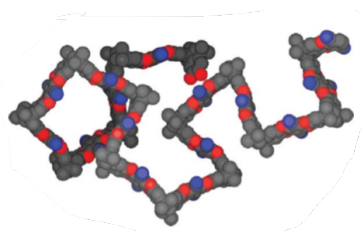
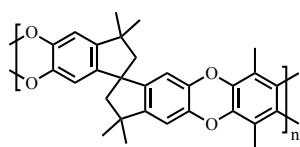


Abbildung 6: Chemische Struktur (links) und Kalottenmodell (rechts) des Rückgrats von Budds PIM-1 (Reproduced (in part) from Free volume and intrinsic microporosity in polymers, Budd et al.⁴⁶ with permission of The Royal Society of Chemistry.)

Eine Erweiterung des Portfolios an linearen PIMs gelang Weber *et al.* mit dem Nachweis der intrinsischen Mikroporosität bei mit Amid- und Imidgruppen funktionalisierten Polymeren aus Spirobifluoren-Einheiten. Es konnte gezeigt werden, dass nicht nur Leiterpolymere durch ihre Struktur Mikroporosität besitzen, sondern dies auch bei anderen Polymeren mit einfachgebundenen funktionalen Gruppen der Fall ist.⁴⁷

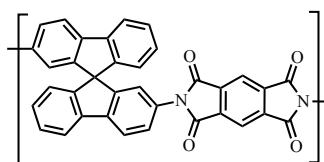


Abbildung 7: Struktur von Polyimid P4 mit Spirobifluoren-Einheiten von Weber *et al.*⁴⁷

Die Darstellung eines chiralen mikroporösen Polymers konnte Weng *et al.* erfolgreich durchführen, indem enantiomerenreines Bis-catechol-5,5A,6,6A-tetrahydroxy-3,3,3A,3A-tetramethyl-1,1A-spirobisindan für die Polymersynthese mit 2,3,5,6-Tetrafluorphthalonitril umgesetzt wurde.⁴⁸



Abbildung 8: Darstellung des chiralen (+)-PIM-CN von Weng *et al.*⁴⁸

Dass die löslichen Polymere mit intrinsischer Porosität nicht nur linear aufgebaut sein müssen, sondern auch verzweigte Varianten möglich sind, wurde ebenfalls von McKeown und Budd demonstriert.⁴⁹⁻⁵⁰ Die Verlinkung erfolgt hierbei durch die Verwendung von mehrfach funktionalisierten Bausteinen, wie zum Beispiel Triptycen,⁵¹ welche als Knoten für die Verlinkung fungieren. Auf diese Weise entstehen Netzwerke, bei denen die Porosität nicht durch Template generiert wird, sondern durch ihre dreidimensionale Struktur. Innerhalb dieser Struktur werden die Poren zumeist durch die Bildung von Makrozyklen erzeugt.⁴⁴

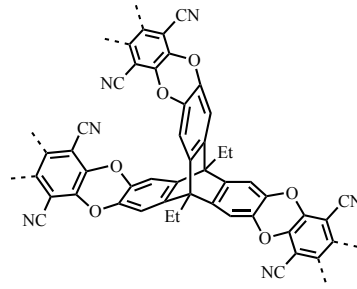


Abbildung 9: Knotenpunkt eines Triptycenbasierten PIMs nach Ghanem *et al.*⁵¹

Eine weitere Klasse der porösen Materialien bilden die konjugierten mikroporösen Polymere, welche von Cooper *et al.* eingeführt wurden.⁵²⁻⁵³ Für deren Herstellung wurde eine Übergangsmetall-katalysierte Polykondensationsreaktion von halogenierten Arylenen und Ethinyl-substituierten Aromaten genutzt.⁵⁴ Die Porengrößenverteilung und die Größe der Oberfläche können durch die Wahl der Monomere gezielt gesteuert werden.⁵⁵ Ben *et al.* konnte in einer Reaktion nach Yamamoto von Tetrakis(4-bromphenyl)methan ein Netzwerk mit einer BET-Oberfläche von 5640 m²/g herstellen.⁵⁶ Neben den gängigen Reaktionen, wie Suzuki-Kreuzkupplung, Yamamoto-Kupplung und Sonogashira-Hagihara-Reaktionen, sind auch Trimerisierungsreaktionen eine Möglichkeit zur Darstellung von polyaromatischen Netzwerken. Diese können auch unter milden Reaktionsbedingungen mit großen BET-Oberflächen erzeugt werden.⁵⁷ Der Vorteil liegt hierbei insbesondere im Verzicht auf übergangsmetallhaltige Katalysatoren, so dass diese nicht als Überreste in den Poren verbleiben können. Für die Darstellung solcher Netzwerke wurde unter anderem eine Säure-katalysierte Friedel-Crafts-Synthese mit Methansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure verwendet.⁵⁸ Damit konnten BET-Oberflächen von bis zu 2250 m²/g realisiert werden.⁵⁹

1.6 Charakterisierung Mikroporöser Materialien

Bei porösen Materialien steht die Charakterisierung der Poren und damit der Haupteigenschaft dieser Stoffklasse im Fokus. Hierbei sind vor allem die Parameter spezifische Oberfläche, Porengröße und die Porengrößenverteilung von Interesse. Um diese Eigenschaften zu untersuchen, haben sich verschiedene Methoden etabliert. Hauptsächlich wird die Methode der Gasadsorption genutzt, bei welcher die oben genannten Parameter anhand der Sorptionseigenschaften der Materialien gemessen werden.⁸ Dem liegt die Eigenschaft zu Grunde, dass ein Gas oder auch eine Flüssigkeit sich durch Anlagerung an die Oberfläche des porösen Materials in diesem anreichert. Eine solche Anreicherung kann durch die Ausbildung einer chemischen Bindung erfolgen, was als Chemisorption bekannt ist. Die andere Möglichkeit ist eine Physisorption. Diese dispersive Wechselwirkung findet vollkommen reversibel unterhalb des Sättigungsdruckes statt. Bei dieser Methode wird das aufgenommene Volumen an Adsorptiv in Abhängigkeit des Relativdruckes gemessen. Hierbei werden Messungen bei verschiedenen Partialdrücken durchgeführt und das entsprechende Gasvolumen gegen den gemessenen Partialdruck aufgetragen. Die erhaltenen

Adsorptionsisothermen können im Bereich kleiner Adsorptionen als linear betrachtet werden und folgen somit dem Henry'schen Gesetz. Die Menge an adsorbiertem Gas ist hierbei proportional zu seiner Gleichgewichtskonzentration. Verschiedene Arten an Porosität verursachen bei diesen Isothermen unterschiedliche Formen. Sing *et al.* haben diese Formen untersucht und dabei 6 Typen an Adsorptionsisothermen klassifiziert,² die von der IUPAC übernommen wurden.

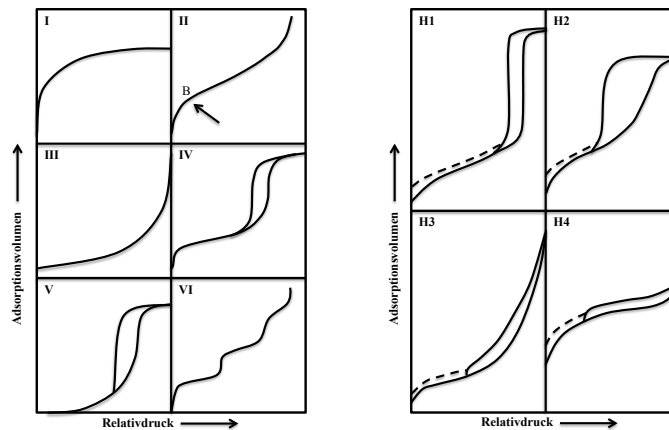


Abbildung 10: Übersicht über Isothermenarten (links) und Hysteresetypen (rechts) nach IUPAC²

Die in Abbildung 10 dargestellte Typ I-Isotherme besitzt einen für mikroporöse Materialien charakteristischen Verlauf. Im Vergleich zu den vorhandenen Poren ist hierbei die Größe der äußeren Oberfläche sehr gering. Daher ist die Aufnahmekapazität der zugänglichen Poren der limitierende Faktor. Diese werden bereits bei sehr geringem Relativdruck gefüllt, was einen sehr starken Anstieg im Bereich niedrigen Relativdrucks zur Folge hat. Die Sättigungsphase wird durch ein stabiles Plateau im Isothermenverlauf erkennbar. Für gering poröse Materialien oder Stoffe mit Makroporosität ist der Verlauf der Typ II-Isotherme charakteristisch. Bis zu dem markierten Punkt B wird auf der Oberfläche eine Monolage ausgebildet. Nachdem diese vollständig ist, wird ein nahezu linearer Verlauf durch die Entstehung weiterer Schichten verursacht. Durch das Auffüllen von Makroporen und gegebenenfalls der Oberfläche kann im Bereich hoher Relativdrücke erneut ein starker Anstieg beobachtet werden. Die Typ III-Isotherme stellt einen selten auftretenden Sonderfall dar, bei welchem Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle vorliegen. Mesoporöse Materialien führen zu einem der Isotherme IV entsprechenden Verlauf. Das Auftreten einer Hysterese ist hierbei typisch und kann durch den Effekt der Kapillarkondensation in den Poren erklärt werden. Die Typ V- und Typ VI-Isothermen treten selten auf und sind als Sonderfälle bereits besprochener Isothermentypen zu betrachten. So stellt die Isotherme des Typs V einen Sonderfall der Typ III-Isotherme dar, welcher bei porösen Materialien auftritt.

Die Stufen der Typ VI-Isotherme sind stark temperatur- und systemabhängig und entsprechen hierbei der Ausbildung von Multilagen bei gleichförmigen, unporösen Oberflächen.

Wenn die Desorptionsisotherme teilweise oder auch ganz einen anderen Verlauf besitzt als die Adsorptionsisotherme, spricht man von einer Hysterese. Wie bereits erwähnt, ist das Auftreten einer Hysterese meist im Zusammenhang mit der Kapillarkondensation zu sehen. Diese verursacht eine verlangsamte Abgabe des adsorbierten Materials in die Umgebung. Im Extremfall und besonders bei Mikroporen ist hierbei zu beobachten, dass ähnlich zu nicht starren, gequollenen Systemen, das Adsorptiv in den Poren verbleibt und teilweise nur durch Ausgasen bei höheren Temperaturen entfernt werden kann. Analog zu der Klassifizierung der Isothermentypen existiert auch eine Einteilung der Hysteresearten. Die Hysterese tritt nicht nur bei mesoporösen Materialien und somit bei den Typ IV-Isothermen auf, sondern wird auch bei mikroporösen Materialien in Verbindung mit der Typ I-Isotherme beobachtet. Sie wird durch die Struktur und Größe der entsprechenden Poren beeinflusst. So deutet eine H1-Hysterese auf offene Zylinderporen hin, welche eine sehr geringe Porengrößenverteilung haben und somit sehr ähnlich sind. Die H2-Kurve ist charakteristisch für eine sehr uneinheitliche Verteilung der Porengrößen. Ein Verlauf wie bei der H3-Hysterese ist bei schlitzartigen Poren zu finden, ebenso wie bei Materialien aus plättchenförmigen Teilchen. Für die mikroporösen Materialien ist häufig eine Hysterese des Typs H4 zu beobachten, wobei auch hier die Form der Poren oft als schlitzartig zu bezeichnen ist. Bei starren Systemen ist die Hystereseschleife geschlossen, das heißt, die Desorptionsisotherme erreicht die Adsorptionsisotherme. Bei flexibleren Systemen ist dieser Zusammenschluss nicht zu beobachten und es handelt sich um eine offene Hystereseschleife.

Anhand der erhaltenen Isothermen können die spezifischen Oberflächen von porösen Materialien ermittelt werden. Basierend auf der Langmuir-Theorie kann die Oberfläche aus der Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche des Adsorbens und deren Querschnittsfläche bei sehr geringem Druck berechnet werden. Hierfür ist es notwendig, die Typ I-Isotherme als die Ausbildung einer Monoschicht zu betrachten. Aus der kinetischen Gastheorie kann aus der Anzahl der Moleküle der voll ausgebildeten Monoschicht, der Avogadro-Konstanten und dem Molgewicht des Adsorptivs, sowie den Umgebungsparametern Druck und Temperatur auf die belegte Fläche und somit die Oberfläche des Adsorbents, geschlossen werden. Da die Annahme von nur einer Monoschicht zu fehlerbehafteten Werten führt, hat sich als Standardmethode die Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmet und Teller durchgesetzt.⁶⁰ Die Berechnung der sogenannten BET-Oberfläche berücksichtigt auch die Existenz von Multischichten, welche sich auf der ersten Schicht anlagern können. Hierbei gilt die Annahme, dass sich jeweils die oberste Schicht im Gleichgewicht mit der Gasphase befindet. Daraus folgt, dass zwar ein permanenter Austausch in dieser Schicht erfolgt, aber die Gesamtzahl der Adsorptivmoleküle als konstant zu betrachten ist. Hieraus lässt sich Gleichung 1 beschreiben, welche aus der BET-Theorie abgeleitet ist:

Gleichung 1:
$$\frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m * C} + \frac{C-1}{n_m * C} * p/p_0$$

Näherungsweise wird C innerhalb dieser Gleichung als Konstante betrachtet und mit $C \approx e^{(H_m - H_1)/RT}$ beschrieben. Hierbei definiert n_a die adsorbierte Gasmenge bei p/p_0 und n_m die Monolagenkapazität. Werden die Werte für $\frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)}$ gegen p/p_0 im Bereich von 0,05 bis 0,30 aufgetragen, so kann durch lineare Regression eine Gerade der Form $y = a + bx$ beziehungsweise

Gleichung 2:
$$b = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{C-1}{n_m * C}$$

erhalten werden. Aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt ergibt sich die Monolagenkapazität.

Gleichung 3:
$$n_m = \frac{1}{a+b} \text{ und } C = \frac{b}{a} + 1$$

Zusammen mit der Querschnittsoberfläche des Adsorptivs ergibt sich hiermit die spezifische Oberfläche nach

Gleichung 4:
$$S_m = n_m * a_m * n_a$$

und bei Messungen mit Stickstoff nach IUPAC und seiner Querfläche von $0,162 \text{ nm}^2$ bei 77 K:

Gleichung 5:
$$S_m = 9,76 * 104 n_m$$

Zu beachten ist bei dieser Berechnung jedoch, dass, durch die zugrundeliegenden Vereinfachungen die Bestimmung ebenfalls fehlerbehaftet ist. Daher ist eine Anwendung nur bei mikroporösen Materialien gut möglich.⁶¹ Problematisch bleiben aber auch Messungen von besonders kleinen Poren, bei denen innerhalb der Poren eine Kondensation oder auch eine Überlappung der Schichten erfolgen kann.

Aus der Isothermenauswertung können ebenfalls die für die Messung geltenden Henry-Konstanten ermittelt werden. Hierfür wird angenommen, dass sich bei der Adsorption das Adsorptiv verhält, als würde es in einer Flüssigkeit gelöst werden. Für die vereinfachte Bestimmung der Henry-Konstanten werden die durch die Sorptionsmessungen ermittelten Aufnahmemengen durch den an diesem Punkt herrschenden Druck dividiert:

Gleichung 6:
$$K_h = \frac{v/g}{p}$$

Mit Hilfe der auf diesem Weg ermittelten Henry-Konstanten können die Selektivitäten für ein Gas aus einem Gemisch berechnet werden, indem die spezifischen Henry-Konstanten zueinander in Relation gebracht werden:

Gleichung 7:
$$S = \frac{K_h(\text{Gas A})}{K_h(\text{Gas B})}$$

Voraussetzung bei dieser vereinfachten Ermittlung ist, dass nur Messungen unter gleichen Parametern verglichen werden können.

2 Thermisch Dargestellte Mikroporöse Polymernetzwerke

2.1 Motivation

Bei der Darstellung von mikroporösen Polymernetzwerken hat sich gezeigt, dass in den Poren häufig Überreste von Reaktanden oder Lösungsmitteln aus den Reaktionen eingelagert werden. Hierdurch sind die betroffenen Poren belegt und stehen somit für eine Anwendung nicht mehr zur Verfügung. Um diese Rückstände aus den Poren zu entfernen, muss, sofern eine Entfernung möglich ist, eine aufwendige Reinigung durchgeführt werden. Aus diesem Grunde ist es naheliegend, den Anteil der Reaktionsteilnehmer mit Einlagerungspotenzial auf ein Minimum zu reduzieren. Ein Ansatz hierfür ist die Suche nach Reaktionen, welche katalysatorfrei durchgeführt werden können. Durch den Verzicht auf den Katalysator kann verhindert werden, dass bei der Bildung der Poren unlösliche oder schwer lösliche Katalysatorreste eingelagert werden. Ein weiterer Schritt zur Reduzierung der Reaktionskomponenten stellt der Verzicht auf ein Lösungsmittel dar. Zwar müssen zum Entfernen eventueller Rückstände von nicht umgesetzten Monomer die Polymernetzwerke gewaschen werden, jedoch kann hierbei auf hoch siedende und damit schwer zu entfernende Lösungsmittel verzichtet werden, welche gegebenenfalls für die Reaktion bei höheren Temperaturen verwendet werden müssten. Unter Berücksichtigung der Durchführung einer lösungsmittel- und katalysatorfreien Synthese von mikroporösen Polymernetzwerken müssen besondere Anforderungen an die Auswahl der Reaktion und damit der Monomere beachtet werden. Für eine katalysatorfreie Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungsknüpfung der Monomereinheiten liegt ein Reaktionsweg mit radikalischen Komponenten nahe, bei welchem radikalische Monomereinheiten durch eine Radikal-Rekombination reagieren. Als Monomerbausteine bieten sich für diesen Reaktionsweg halogenierte Komponenten an, deren Kohlenstoff-Halogenbindung prädestiniert für eine homolytische Radikalbildung ist. Für die eigentliche Spaltung dieser Bindung stehen die Methode der lichtinduzierten oder aber der thermischen Bindungsspaltung zur Auswahl. Aufgrund einer guten Zugänglichkeit und der relativ schwachen Bindungsenergie von Kohlenstoff-Iod-Bindungen, erscheint die Verwendung von Iod-funktionalisierten Verbindungen in Kombination mit einer thermischen Bindungsspaltung als die geeignete Wahl für die Synthese von mikroporösen Polymernetzwerken. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, in einem Temperaturbereich oberhalb des Schmelzpunktes der Monomere zu arbeiten, was einer Homogenisierung der Reaktionsmischung zuträglich ist. Es bietet sich daher an, bereits in anderen Reaktionstypen zur Bildung von mikroporösen Materialien verwendete Monomerbausteine einzusetzen und eine Iodfunktionalisierung einzuführen. Hierbei ist es vorteilhaft, Verbindungen auszuwählen, welche in wenigen Stufen und leicht zugänglichen Synthesen hergestellt werden können. Ein Fokus dieses Kapitels liegt zudem in der Untersuchung des Einflusses von variablen Reaktionsparametern. Hierfür werden die

Netzwerksynthesen bei verschiedenen Kombinationen von Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten durchgeführt. Auf diese Weise sollen Rückschlüsse zur Ermittlung der optimalen Reaktionstemperatur für die Synthese von Polymernetzwerken aus verschiedenen Monomerbausteinen gezogen werden. Ferner sollen die Reaktionszeiten ermittelt werden, die zu optimalen Eigenschaften der Netzwerke führen.

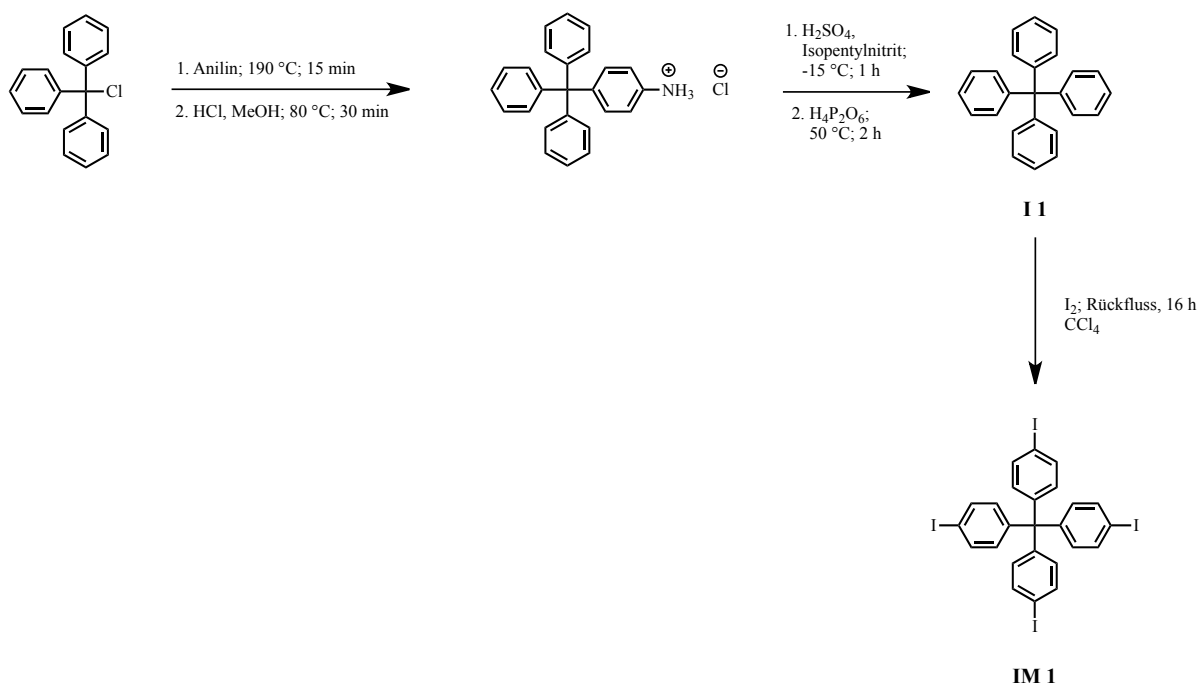
2.2 Allgemeiner Teil

2.2.1 Synthesekonzept

Basierend auf den Überlegungen von Kapitel 2.1 werden von bereits gut untersuchten mikroporösen Polymernetzwerken entsprechende, strukturgebende Bausteine ausgewählt. Ihre Auswahl erfolgt hierbei unter dem Blickpunkt einer möglichst einfachen Zugänglichkeit in wenigen Synthesestufen und, für die Funktion als Knotenpunkt, der Anzahl der Möglichkeiten für eine Bindungsknüpfung, beziehungsweise der Funktionalität. Die gewählten Bausteine werden für die Darstellung der Monomere in den entsprechenden Positionen iodiert, beziehungsweise die Iodfunktionen schon zu einem früheren Zeitpunkt der Synthese eingeführt. Anschließend werden die erhaltenen Monomere in thermischen Reaktionen lösungsmittelfrei und katalysatorfrei zu mikroporösen Polymernetzwerken umgesetzt.

2.2.2 Synthese und Charakterisierung der Iod-funktionalisierten Monomere

2.2.2.1 Synthese von Tetrakis(4-iodphenyl)methan (IM 1)



Reaktionsschema 1: Syntheseroute zur Darstellung von **IM 1**

Für die Darstellung des Monomers Tetrakis(4-iodphenyl)methan (**IM 1**) wird das leicht zugängliche Tetraphenylmethan verwendet. Dessen Synthese erfolgt nach Lu *et al.* sowie

Aujard *et al.*⁶² ausgehend von Triphenylmethanchlorid über eine Substitutionsreaktion mit Anilin und nachfolgender Diazotierung und Reduktion.⁶³

Hierbei wird in einer Substitutionsreaktion das Triphenylmethanchlorid in Gegenwart von Anilin erhitzt. Nach Zugabe einer Salzsäurelösung in Methanol und Erwärmen wird das Benzamin-4-(triphenylmethyl)hydrochlorid isoliert. Die Diazotierung mit anschließender Reduktion durch Hypodiphosphorsäure resultiert in dem gewünschten Produkt Tetraphenylmethan (**I 1**). Aufgrund der Symmetrie des Tetraphenylmethans sind im ¹H-NMR Spektrum zwei Multipletts zu erkennen. Das Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 7,22 - 7,27 ppm kann den vier Protonen an den Positionen 2, 3, 5 und 6 der vier Phenylringe zugeordnet werden. Bei einer chemischen Verschiebung von 7,16 - 7,21 ppm ist das Multiplett der Protonen an den Positionen 4 erkennbar. Im ¹³C-NMR Spektrum von **I 1** sind entsprechend der Symmetrie fünf Signale erkennbar. Hierbei befindet sich das Signal für den aliphatischen Kohlenstoff bei 65,5 ppm, während die aromatischen Kohlenstoffsignale bei 147,2; 131,4; 127,6 sowie 126,1 ppm zu erkennen sind. Eine massenspektrometrische Untersuchung mittels GC-MS ergibt ein m/z Verhältnis von 320.

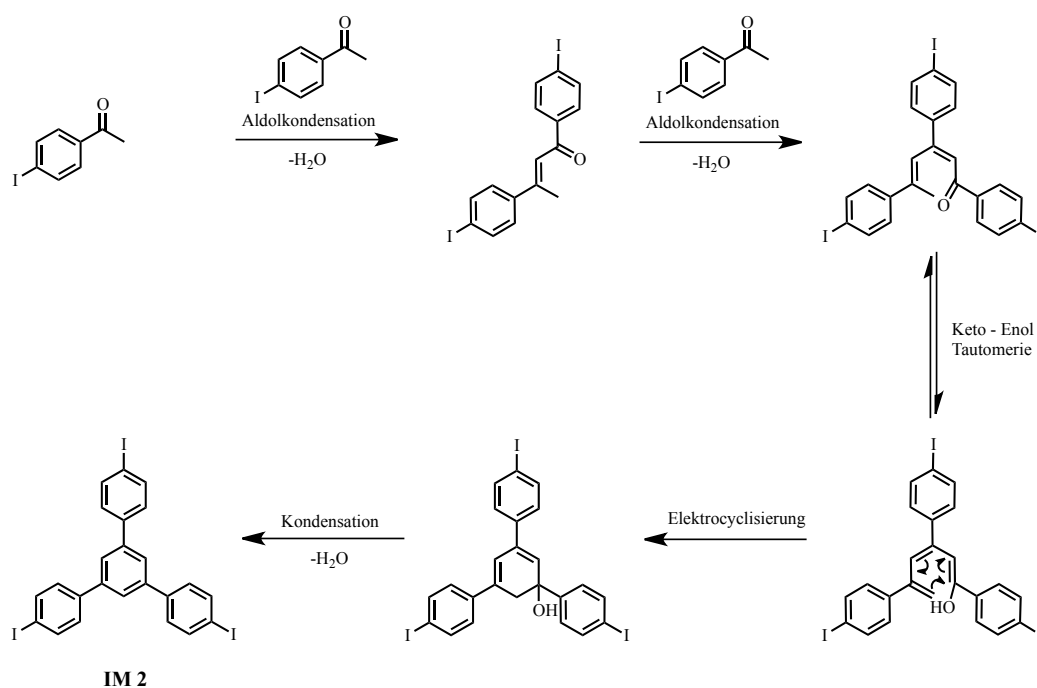
Das auf diesem Weg dargestellte Tetraphenylmethan wird in der nachfolgenden Reaktion jeweils in den *para*-Positionen der Phenylringe iodiert. Diese Iodierung erfolgt durch eine Substitutionsreaktion mit Iod in Tetrachlormethan unter Rückfluss. Da elementares Iod nicht ausreichend aktiv ist, um eine Substitution herbeizuführen, muss dieses erst entsprechend aktiviert werden. Diese Aktivierung erfolgt durch die Zugabe von Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol, welches vorhandenes elementares Iod zu dem aktiveren Triiod-Kation oxidiert. Hierdurch ist eine hinreichend aktive Form vorhanden, um eine vierfache, regioselektive Iodierung in den *para*-Positionen durchzuführen.

Die durch die Einführung der Iodgruppen veränderten chemischen Verschiebungen und das veränderte Aufspaltungsmuster gegenüber dem unsubstituierten Tetraphenylmethan lassen sich im ¹H-NMR Spektrum belegen und zweifelsfrei eine vollständige Umsetzung beweisen. Nicht mehr vorhanden sind im Vergleich zum ¹H-NMR Spektrum der Vorstufe die Multipletts im aromatischen Bereich. Stattdessen sind der Substitution entsprechend zwei Tripletts vom Dublett bei 6,91 und 7,61 ppm sichtbar, welche leicht hochfeldverschoben sind. Das Signal bei 6,91 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8,6 Hz kann den Protonen in den Positionen 2 und 6 der Phenylringe zugeordnet werden. Bei einer nahezu gleichen Intensitätsverteilung befindet sich das Signal der Phenylprotonen 3 und 5 aufgrund des negativen induktiven Effektes der Iodsubstituenten ins Tieffeld verschoben bei 7,61 ppm und besitzt eine Kopplungskonstante von 8,7 Hz. Im ¹³C-NMR Spektrum sind aromatische Signale bei 145,1; 137,1 und 132,6 ppm zu erkennen. Die erfolgreiche Iodierung ist unter anderem in dem aromatischen Signal des nun substituierten Kohlenstoffes erkennbar, welches eine deutliche Verschiebung ins Hochfeld auf 92,4 ppm erfährt. Eine massenspektrometrische Untersuchung mittels FD-MS ergibt ein Verhältnis von m/z = 822. Im IR-Spektrum ist neben der Bande der aromatischen Valenzschwingungen bei $\nu = 2979 \text{ cm}^{-1}$ und den Valenzschwingungen der Kohlenstoffdoppelbindung bei $\nu = 1577$, 1560 und 1475 cm^{-1} auch die Gerüstschwingung der Aryl - Iod Bindung bei $\nu = 1066 \text{ cm}^{-1}$ zu

erkennen. Das Substitutionsmuster der 1,4-Substitution ist unter anderem an den Kohlenstoff-Wasserstoff-Deformationsschwingungen bei $\nu = 833$ sowie 808 cm^{-1} zu erkennen.

2.2.2.2 Synthese von 1,3,5-Tris(4-iodphenyl)benzol (IM 2)

Die Synthese von 1,3,5-Tris(4-iodphenyl)benzol (**IM 2**) erfolgt in Anlehnung an die Arbeit von Kotha *et al.*⁶⁴ Ausgangsmaterial dieser Syntheseroute ist das kommerziell erhältliche 4-Iodacetophenon. Hierbei erfolgt die Einführung der Iodfunktionen nicht über eine Iodierung, sondern erfolgt durch den Einsatz eines bereits iodfunktionalisierten Eduktes. Die Carbonylgruppe des 4-Iodacetophenons wird in einer Lewis-Säure-katalysierten Trimerisierungsreaktion umgesetzt und das Monomer 1,3,5-Tris(4-iodphenyl)benzol (**IM 2**) in einer einstufigen Synthese dargestellt. Die Bildung des Monomers verläuft hierbei in einer über mehrere Zwischenstufen verlaufenden Zyklisierung (siehe Reaktionsschema 2). Der hierfür zugrunde liegende Mechanismus verläuft analog der Synthese von Truxen und wurde 2007 von Amick *et al.* aufgeklärt.⁶⁵ Zunächst wird in einer doppelten Aldolreaktion das Trimer gebildet. Dieses unterliegt einer Keto-Enol Tautomerie, aus deren Enolform eine Elektrozyklisierung erfolgt. Nach dem erfolgten Ringschluss schließt sich unter Wasserabspaltung eine Aromatisierung des gebildeten Gerüsts an, welches als Triebkraft der Reaktion betrachtet werden kann.



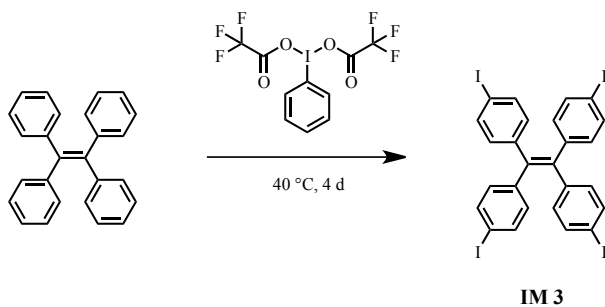
Reaktionsschema 2: Abbildung des Reaktionsmechanismus zur Darstellung von **IM 2**

Die Reaktion erfolgt in der Kälte unter Zugabe von Siliciumtetrachlorid. Durch bei Raumtemperatur weitergeführter Reaktion wird nach zwei Tagen eine erfolgreiche Zyklisierung im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nachgewiesen. Neben den beiden Dubletts bei 7,82 sowie 7,41 ppm der Protonen der 1,4-substituierten Phenylringe ist ein Singulett bei

7,69 ppm vorhanden. Dieses kann dem neu entstandenen, zentralen Phenylring zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR Spektrum kann ebenfalls eine entsprechende Zuordnung der vorhandenen Signale erfolgen. Das Signal der mit Iod funktionalisierten Kohlenstoffe erfährt durch die Kohlenstoff-Iod-Bindung eine Verschiebung ins Hochfeld und kann somit dem Signal bei 93,6 ppm zugeordnet werden. Der entstandene Phenylring zeigt aufgrund der 1,3,5-Substitution mit gleichen Substituenten zwei Signale, wobei die unsubstituierten Kohlenstoffatome ein Signal bei 124,9 ppm erzeugen. Die Signale bei 141,6 und 140,2 ppm werden den verbrückenden tertiären Kohlenstoffen der Phenylringe zugeordnet. Durch die direkte Nachbarschaft der Iodsubstituenten entsteht ein ins tiefe Feld verschobenes Signal bei 138,0 ppm, während der unsubstituierte Kohlenstoff in Position 2 ein Signal bei 129,1 ppm ergibt. Eine massenspektrometrische Untersuchung mittels FD-MS führt zu einem Masse/Ladungsverhältnis $m/z = 682$ und weist somit auf eine erfolgreiche Reaktion hin. Im IR-Spektrum kann neben den aromatischen Valenzschwingungsbanden bei $\nu = 3278$ und 3029 cm^{-1} die typische Iod-Kohlenstoff-Schwingung bei $\nu = 1016\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden.

2.2.2.3 Synthese von 1,1,2,2-Tetrakis(4-iodphenyl)ethen (IM 3)

Das Monomer 1,1,2,2-Tetrakis(4-iodphenyl)ethen (**IM 3**) wird ausgehend von Tetraphenylethen in einer einstufigen Synthese in Anlehnung an die bekannte Route von Tanaka *et al.*⁶⁶ dargestellt. Die für die Polymersynthese erforderlichen Iodfunktionalitäten werden in den *para*-Positionen der Phenylsubstituenten durch Reaktion mit Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol eingeführt.



Reaktionsschema 3: Synthese zur Darstellung von IM 3

Abweichend von der aus der Literatur bekannten Synthese erfolgt die Durchführung der Reaktion in der Wärme und mit verlängerter Reaktionszeit. Eine vierfache Iodierung erfolgt hierbei analog zu der Synthese von **IM 1**, indem das Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol für die Aktivierung des eingesetzten Iods verwendet wird.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt für das ^1H -NMR Spektrum ein dem Produkt entsprechendes Aufspaltungsmuster mit zwei Dubletts gleicher Intensität im aromatischen Bereich. Hierbei sind ein ins tiefere Feld verschobenes Dublett bei 7,48 ppm für die Protonen in den Positionen 3 und 5, sowie ein ins höhere Feld verschobenes Dublett bei 6,73 ppm für die Protonen der Positionen 2 und 6 erkennbar. Im ^{13}C -NMR Spektrum sind ebenfalls die zu

erwartenden Signale zu erkennen. So zeigt der Kohlenstoff in Position 4 mit der Iodfunktionalität ein ins höhere Feld verschobenes Signal bei 93,9 ppm. Die zum Iodsubstituierten Kohlenstoff α -ständigen Kohlenstoffe in den Positionen 3 und 5 zeigen ein Signal bei 137,5 ppm. Ein weiteres Signal ist bei 132,9 ppm zu sehen und kann den Kohlenstoffen der Positionen 2 und 6 zugeordnet werden. Der Kohlenstoff in Position 1 erzeugt ein Signal bei 140,2 ppm. Das am weitesten ins tiefe Feld verschobene Signal bei 142,0 ppm gehört zu den Kohlenstoffen der zentralen Ethenbindung. Ein Masse-Ladungsverhältnis von $m/z = 836$ konnte in einer APLI-MS Messung ermittelt werden und entspricht der berechneten Masse der Zielverbindung.

2.2.3 Synthese der mikroporösen Polymernetzwerke

2.2.3.1 Allgemeine Synthesebeschreibung

Die Darstellung der Netzwerke erfolgt vermutlich über eine radikalische Polymerbildungsreaktion in der Monomerschmelze. Hierbei liegt die Reaktionstemperatur in einem Bereich von 400 - 480 °C, da in diesem Temperaturbereich in der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) das Einsetzen der Spaltung der Kohlenstoff-Iod-Bindung zu beobachten ist. Die homolytische Bindungsspaltung unter inerten Bedingungen führt zu reaktiven Kohlenstoffzentren. Diese reaktiven Zentren können unter Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen abreagieren. Aufgrund der Multiplizität der Reaktionszentren eines Bausteines können Polymernetzwerke erhalten werden. Für eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zugunsten der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung wird als Nebenprodukt entstehendes elementares Iod durch einen permanenten Argonstrom bei hoher Temperatur entfernt.

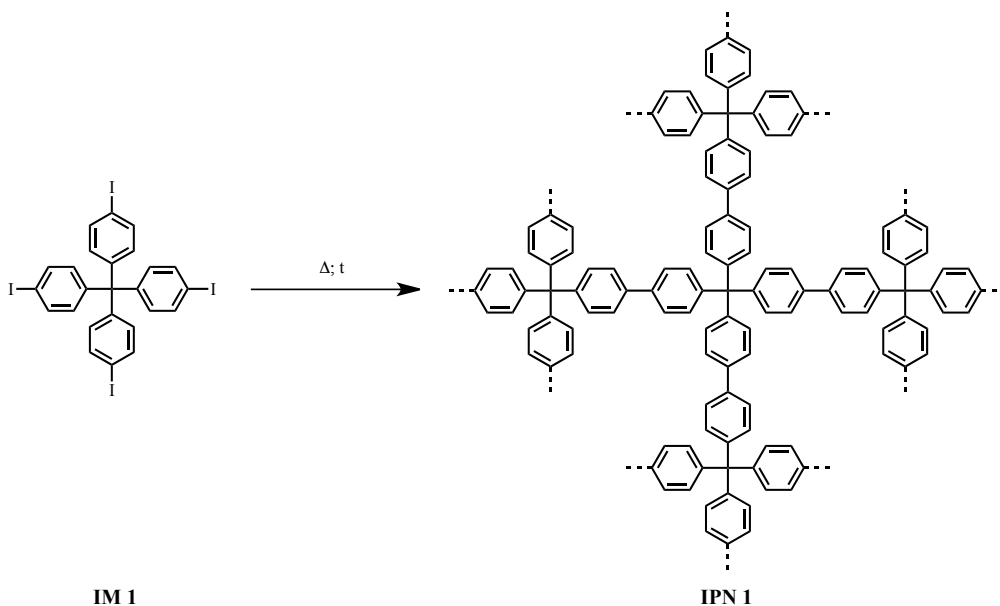
Für die hier beschriebenen Reaktionen verwendete Monomere haben für die Bildung der Netzwerke jeweils drei bis vier funktionalisierte Positionen, so dass ein hoher Grad an Quervernetzung erreicht werden kann. Die Phenylenheiten bilden bei dieser Vernetzung ein polyaromatisches Netzwerk, welches aufgrund seines Grundgerüsts stabile Mikroporen ausbildet. Hierdurch kann eine große BET-Oberfläche generiert werden.

Für die Untersuchung des Einflusses der Reaktionsvariablen auf die spezifische BET-Oberfläche der entstehenden Netzwerke werden die Parameter Zeit und Temperatur unabhängig voneinander variiert. Hierfür werden für alle Monomere Reaktionen mit konstanten Temperaturen über Zeiträume von zwei, vier, sechs und acht Stunden im Rohofen durchgeführt. Die Auswahl der Reaktionstemperaturen erfolgt anhand der thermogravimetrischen Voruntersuchungen. Hierbei dient der Wendepunkt der ersten Zersetzungsstufe als Richtwert. Um diesen herum werden für die Monomere individuelle Temperaturen im Abstand von mindestens 20 °C gewählt.

Nach der Reaktion werden die erstarrten Schmelzen homogenisiert, bevor sie durch Extraktion von verbliebenen löslichen Rückständen befreit werden. Als Lösungsmittel werden nacheinander Methanol, Ethanol, Aceton, Chloroform und Tetrahydrofuran

verwendet. Im Anschluss wird erneut mit Ethanol gewaschen, um einen Lösungsmittelaustausch zu erreichen, welcher für die Trocknung notwendig ist. Zur Trocknung der Netzwerke hat sich eine Behandlung mit überkritischem Kohlendioxid bewährt, um die letzten Lösungsmittelreste aus den Poren der Netzwerke zu entfernen. Die Charakterisierung erfolgt mittels Elementaranalyse, Festkörper ^{13}C -NMR beziehungsweise IR-Spektroskopie und Sorptionsmessungen mit verschiedenen Gasen.

2.2.3.2 Synthese und Charakterisierung von IPN 1



Reaktionsschema 4: Reaktionsschema zur Darstellung von **IPN 1** aus **IM 1**

Für die Synthese des Netzwerkes **IPN 1** aus dem Monomer **IM 1** werden aufgrund der TGA-Zersetzungskurve aus Abbildung 11 Reaktionstemperaturen von 400 - 460 °C gewählt. Innerhalb dieser Temperaturspanne wurden Stufen von jeweils 20 °C gewählt.

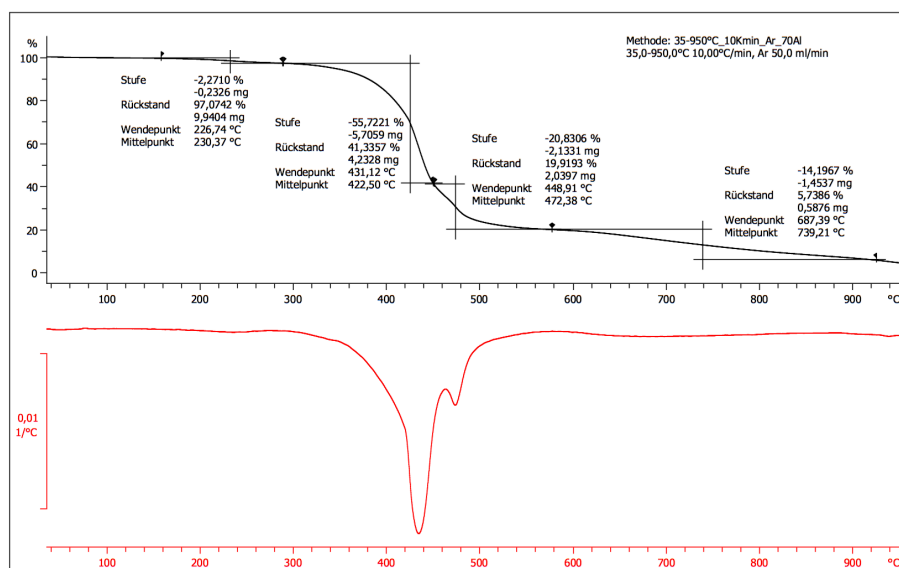


Abbildung 11: Thermogravimetrische Untersuchung von Monomer **IM 1**

Die exemplarische Untersuchung des mikroporösen Polymernetzwerkes **IPN 1** mittels Festkörper ^{13}C -NMR Spektroskopie zeigt einen breiten Signalbereich im aromatischen Bereich von 100 ppm bis 160 ppm, mit zwei Signalen bei 124 und 138 ppm. Ein weiteres Signal bei 62 ppm kann den aliphatischen Kohlenstoffen zugeordnet werden. Die übrigen zu erkennenden Signale sind die auftretenden Rotationsseitenbanden der aromatischen Signale.

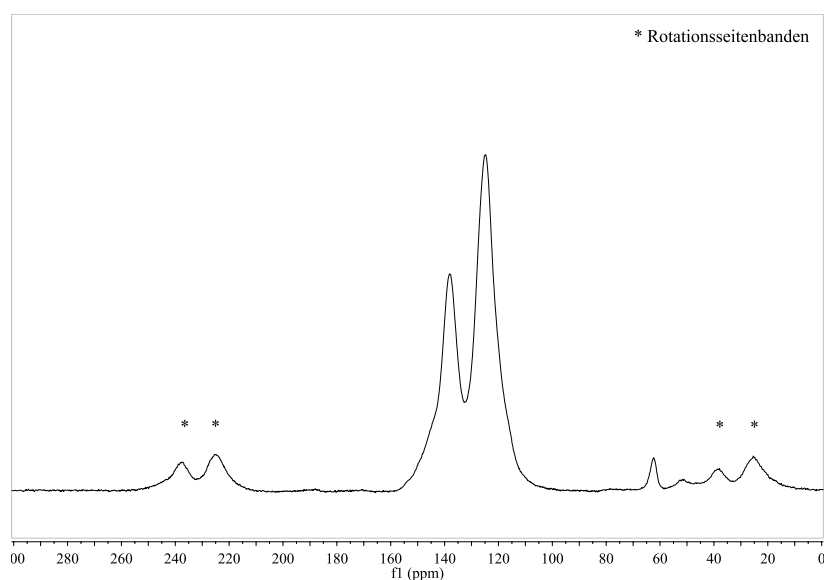


Abbildung 12: Festkörper ^{13}C -NMR Spektrum von Polymernetzwerk **IPN 1**

Im IR-Spektrum des Netzwerkes **IPN 1** ist eine Bande der aromatischen C-H Valenzschwingungen bei $\nu = 3025\text{ cm}^{-1}$ sichtbar, die Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindungen bei $\nu = 1596$ und 1475 cm^{-1} sowie die C-H Deformationsschwingungen bei

$\nu = 879, 823$ und 742 cm^{-1} . Die im Monomer vorhandene Bande bei $\nu = 1066 \text{ cm}^{-1}$ der Kohlenstoff-Iod-Bindung ist in diesem IR-Spektrum nicht mehr zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass keine Iodgruppen im Polymernetzwerk vorhanden ist.

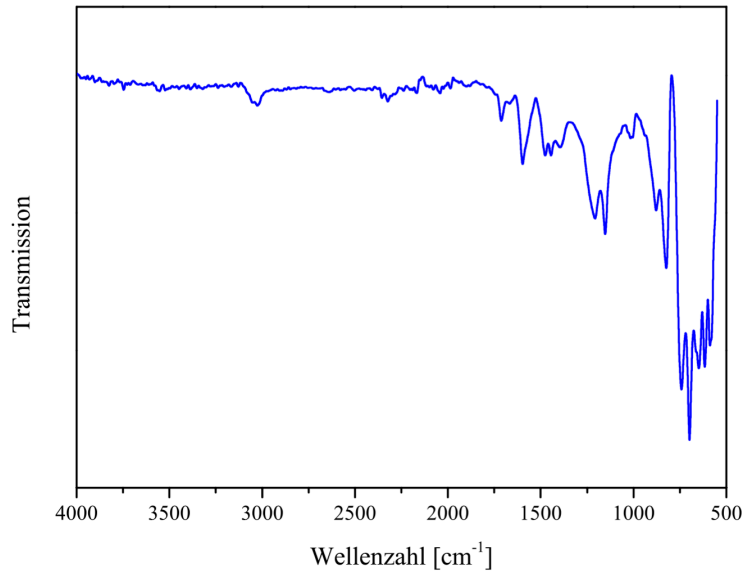
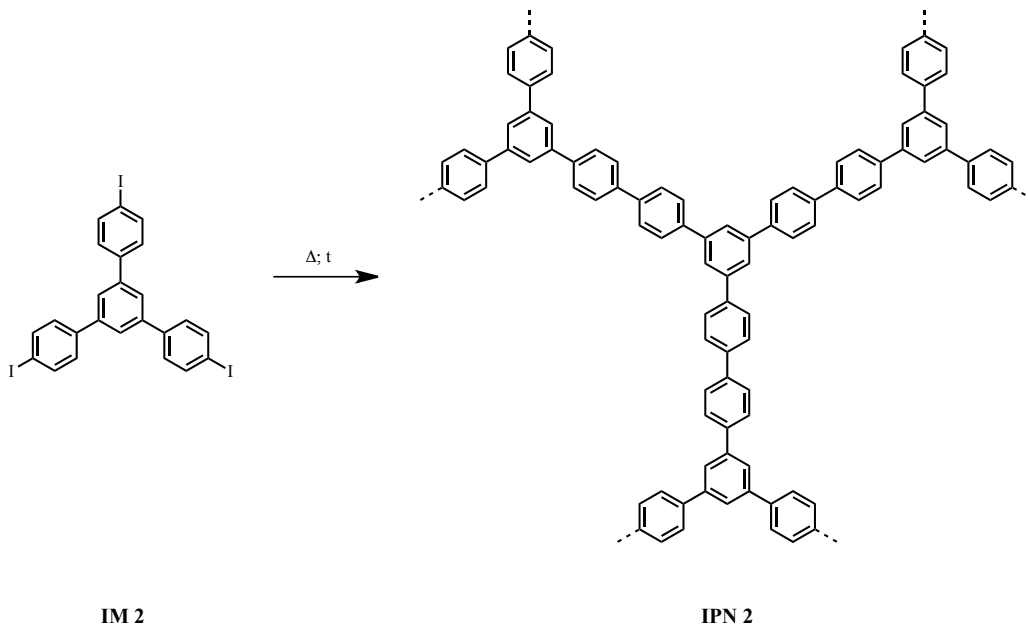


Abbildung 13: IR Spektrum von Polymernetzwerk IPN 1

2.2.3.3 Synthese und Charakterisierung von IPN 2



Reaktionsschema 5: Reaktionsschema zur Darstellung von Polymernetzwerk IPN 2

Die Darstellung des Netzwerkes IPN 2 aus dem Monomer IM 2 erfolgt in einem Temperaturbereich von $400 - 480 \text{ }^\circ\text{C}$.

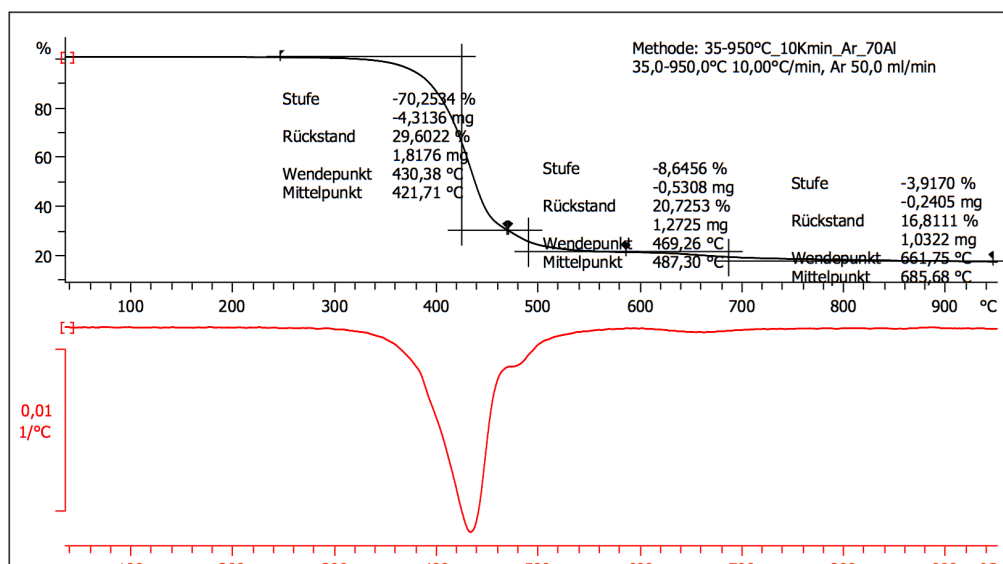


Abbildung 14: Thermogravimetrische Untersuchung von **IM 2**

Das ^{13}C -NMR Spektrum im Festkörper weist einen aromatischen Signalbereich von 105 bis 150 ppm auf. Innerhalb dieses Bereiches sind deutlich zwei Signale bei 125 sowie 138 ppm zu erkennen. Dies entspricht den zu erwartenden Signalen der vorhandenen tertiären und quaternären Kohlenstoffatome in dem vorliegenden symmetrischen, aromatischen System aus verzweigten Benzoleinheiten.

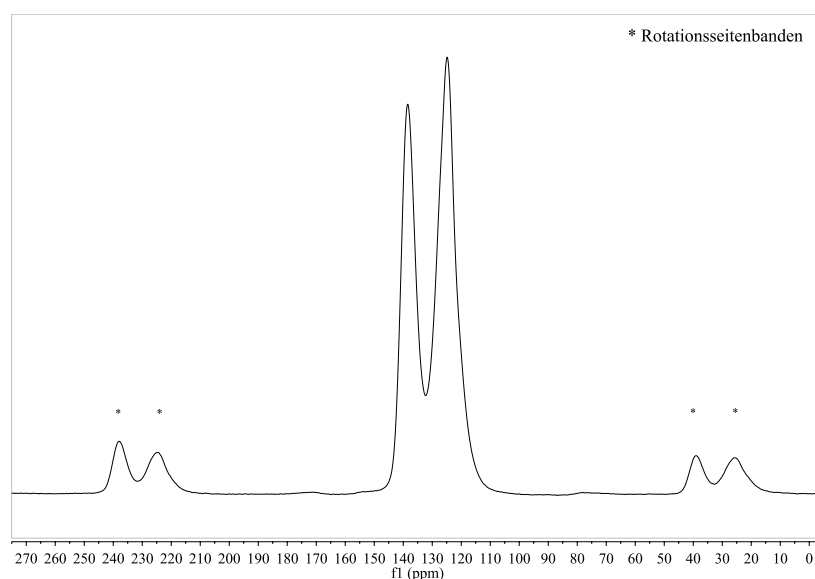


Abbildung 15: Festkörper ^{13}C -NMR vom Polymernetzwerk **IPN 2**

Im IR-Spektrum sind aufgrund der Strukturverwandtschaft ähnliche Banden zu erkennen wie bei dem Netzwerk **IPN 1**. Hierzu zählen die Signale der aromatischen Kohlenstoff-Wasserstoff Valenzschwingung bei $\nu = 3671$ und 3027 cm^{-1} und die Banden, welche durch die Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindungen bei $\nu = 1590$, 1477 sowie 1378 cm^{-1} verursacht werden. Des Weiteren sind im Fingerprintbereich Banden bei $\nu = 877$, 827 und 754 cm^{-1} sichtbar, welche den Deformationsschwingungen der aromatischen

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zugeschrieben werden können. Analog zu dem Polymernetzwerk **IPN 1** ist auch in dem IR-Spektrum des **IPN 2** keine Bande im Bereich um $\nu = 1066 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen, was auf die Abwesenheit von Kohlenstoff-Iod-Bindungen hindeutet.

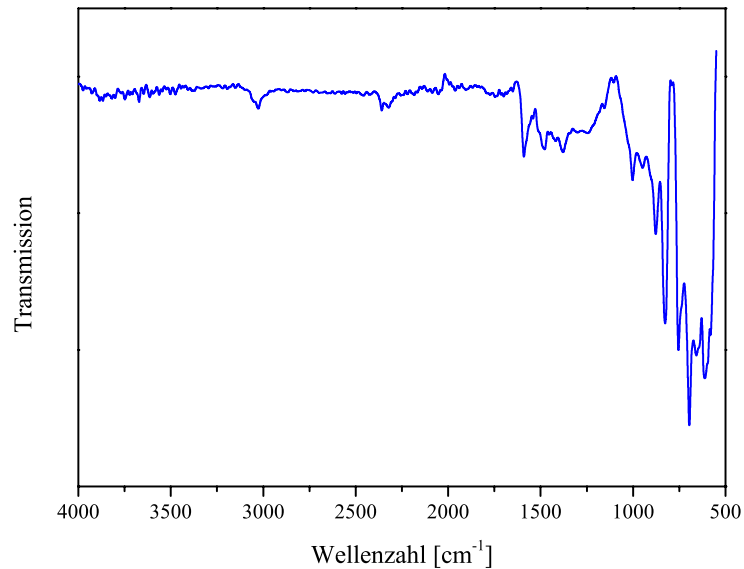
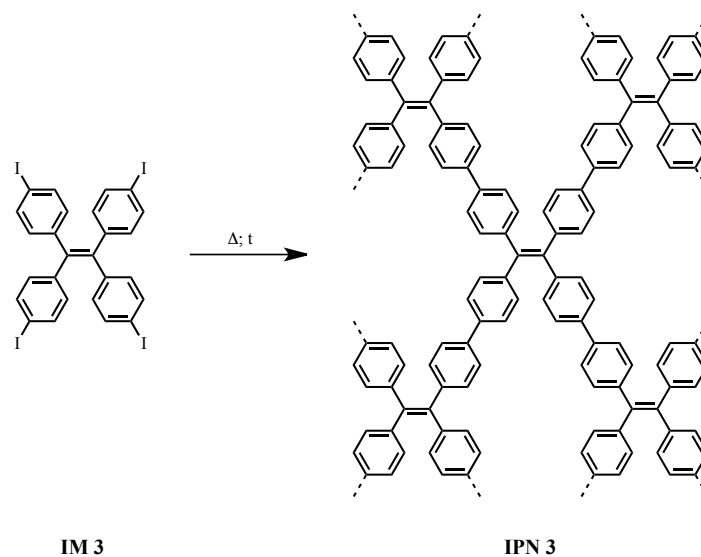


Abbildung 16: IR-Spektrum von Polymernetzwerk **IPN 2**

2.2.3.4 Synthese und Charakterisierung von **IPN 3**



Reaktionsschema 6: Schematische Abbildung der Darstellung von Polymernetzwerk **IPN 3**

Die gewählten Reaktionstemperaturen entsprechen dem Temperaturbereich der beiden Zersetzungsstufen der TGA. Als geringste Reaktionstemperatur wird 380 °C gewählt, dazu Reaktionstemperaturen von 410 und 440 °C , sowie eine weitere bei 480 °C . Die Reaktionszeiten von zwei, vier, sechs und acht Stunden entsprechen denen der Polymernetzwerke **IPN 1** und **IPN 2**.

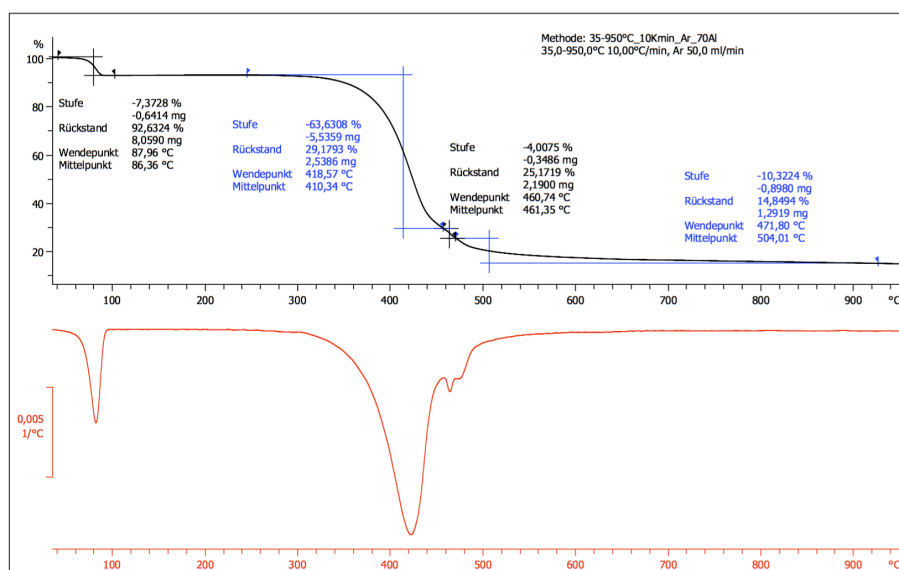


Abbildung 17: Thermogravimetrische Analyse vom Monomer **IM 3**

Eine exemplarische Untersuchung erfolgt anhand des Polymernetzwerks **IPN 3** 460 °C 4 h mit ^{13}C -NMR Spektroskopie zeigt einen typischen breiten Signalbereich von 100 bis 150 ppm. In diesem Bereich sind die erwarteten Signale bei 138 sowie 128 ppm zu erkennen. Diese Signale können den aromatischen Kohlenstoffen zugeordnet werden. Signale der olefinischen Brückenkohlenstoffe sind nicht eindeutig zu identifizieren.

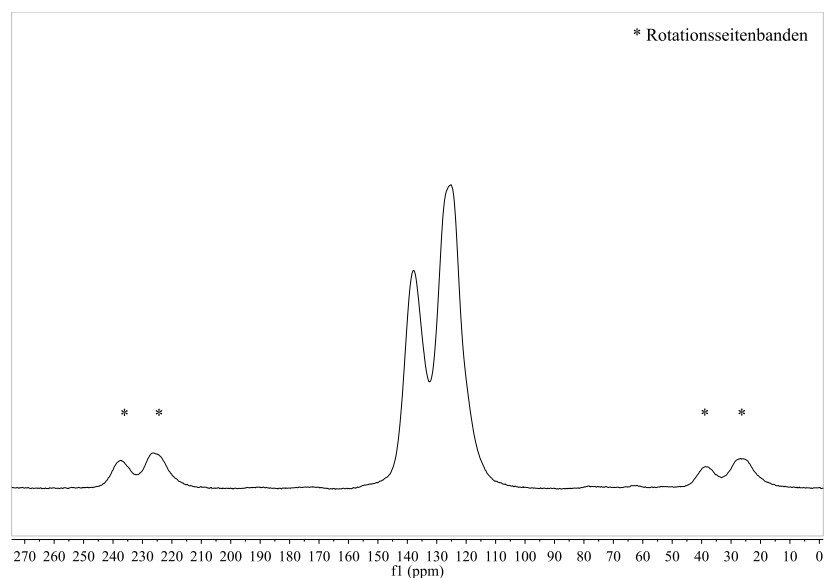


Abbildung 18: Festkörper ^{13}C -NMR Spektrum vom Polymernetzwerk **IPN 3**

Analog zu den bisher diskutierten IR Spektren sind auch in dem des **IPN 3** die Banden der aromatischen C-H Bindungen bei $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Gleiches gilt für die Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindungen bei $\nu = 1596$ und 1475 cm^{-1} . Des Weiteren sind die Kohlenstoff-Wasserstoff Deformationsschwingungen im

Fingerprintbereich bei $\nu = 883, 823$ und 753 cm^{-1} sichtbar. Eine Schwingung der Kohlenstoff-Iod-Bindung ist nicht mehr zu erkennen.

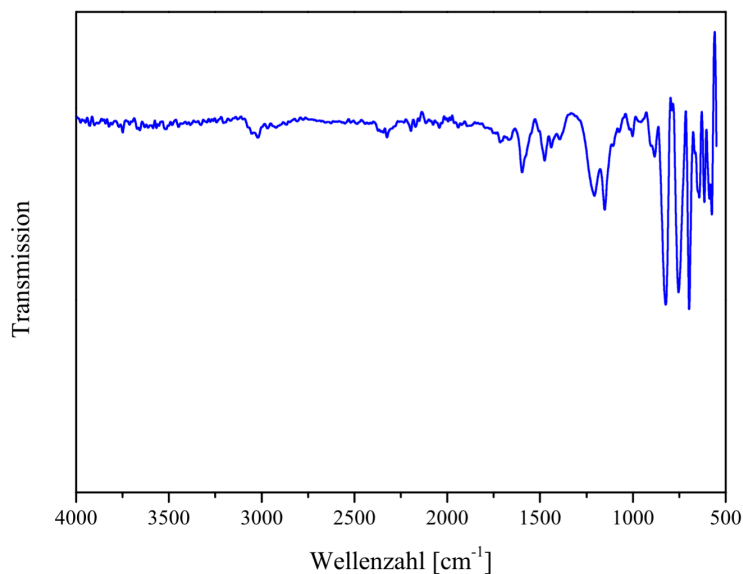


Abbildung 19: IR-Spektrum vom Polymernetzwerk IPN 3

2.2.4 Untersuchung der Sorptionseigenschaften

2.2.4.1 Sorptionseigenschaften von IPN 1

Stickstoffsorption und BET-Oberfläche

Das mikroporöse Polymernetzwerk IPN 1 wurde mit verschiedenen Reaktionsparametern hergestellt. Durch die Variation von vier Reaktionstemperaturen und vier Reaktionszeiten wurde das Netzwerk somit in einer Versuchsreihe von sechzehn Proben synthetisiert und in Sorptionsmessungen untersucht. In Abbildung 20 ist exemplarisch die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme des Ansatzes IPN 1 (4 h 480 °C) dargestellt.

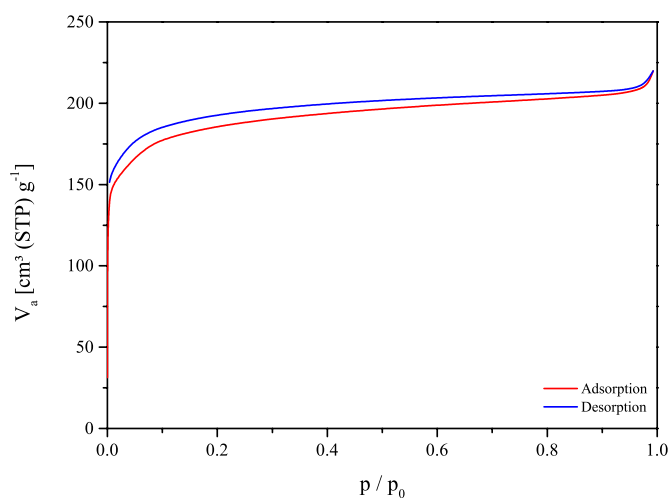


Abbildung 20: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme von IPN 1 (480 °C, 4 h)

Die Isothermen der Polymernetzwerke bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Aufgrund des Verlaufes der Isotherme lässt sich auf eine Mikroporosität von **IPN 1** schließen. Der starke Anstieg der Isotherme im Bereich der Ordinate mit einem flach auslaufenden Profil entspricht hierbei einer Typ I Isotherme nach IUPAC² und ist typisch für das Vorliegen von Mikroporen. Hierbei ist zu erkennen, dass schon bei sehr geringen Relativdrücken ein großes Volumen an Stickstoff aufgenommen wird. Ebenfalls auffällig ist, dass die Desorptionsisotherme etwas höher verläuft als die entsprechende Adsorptionsisotherme. Diese Hysterese ist bei allen durchgeführten Messungen der **IPN 1** Serie vorhanden und ist nicht geschlossen, die Desorptionsisotherme besitzt keinen Schnittpunkt mit der Adsorptionsisotherme im Bereich niedrigen Relativdrucks. Entsprechend der Klassifizierung nach IUPAC handelt es sich daher in diesem Fall um eine offene H4-Hysterese welche für Poren mit einer Schlitzform typisch ist.

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgt nach Brunauer, Emmet und Teller. Auf diesem Weg erhaltene Oberflächen der Serie **IPN 1** sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

	2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	111	105	257	376
420 °C	361	563	617	652
440 °C	673	538	613	620
460 °C	517	656	637	638

Tabelle 1: Tabellarische Zusammenfassung der BET-Oberflächen $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$ der **IPN 1** verschiedener Reaktionszeiten und -temperaturen

Anhand der Ergebnisse der Versuchsreihe zur Darstellung von **IPN 1** ist zu erkennen, dass es einen Einfluss der Reaktionszeit nur bei den Reaktionstemperaturen von 400 °C und 420 °C gibt, bei den Reaktionstemperaturen von 440 °C und 460 °C spielt die Reaktionszeit keine Rolle bei der Porenbildung. Die maximal erreichte BET-Oberfläche von 673 m^2/g konnte bei einer Reaktionstemperatur von 440 °C und einer Reaktionszeit von 2 Stunden erzielt werden.

Wasserstoffsorption

In der **IPN 1** - Serie wurden weiterhin Sorptionsuntersuchungen mit Wasserstoff durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, eine Aussage über den Aufnahmekoeffizienten der Netzwerke zu erhalten, um auch hierfür die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Die Messungen hierfür erfolgten im Bereich bis 1 bar und bei einer Temperatur von 77 K.

	2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	0,59	0,55	0,64	0,77
420 °C	0,92	1,10	1,21	1,17
440 °C	1,31	1,05	1,20	1,25
460 °C	1,01	1,22	1,21	1,24

Tabelle 2: Übersicht der Aufnahmekoeffizienten γ (Gew.%) für Wasserstoff von **IPN 1**, hergestellt bei verschiedenen Reaktionszeiten und -temperaturen

Anhand von Tabelle 2 wird erkennbar, dass ein maximaler Aufnahmekoeffizient für Wasserstoff von 1,2 % bis 1,3 % erreicht wird, wenn die Reaktionstemperatur 420 °C übersteigt. Bei einer Reaktionstemperatur von 420 °C ist hierfür eine Reaktionszeit von 6 Stunden notwendig.

		2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	$K_H(H_2)$	0,652	0,608	0,709	0,856
	$K_H(N_2)$	0,444	0,608	1,392	1,581
	S_{N_2/H_2}	0,7	1,0	2,0	1,9
420 °C	$K_H(H_2)$	1,020	1,216	1,343	1,294
	$K_H(N_2)$	1,378	1,953	2,126	1,900
	S_{N_2/H_2}	1,4	1,6	1,6	1,5
440 °C	$K_H(H_2)$	1,451	1,158	1,327	1,389
	$K_H(N_2)$	2,132	1,622	2,011	1,957
	S_{N_2/H_2}	1,5	1,4	1,5	1,4
460 °C	$K_H(H_2)$	1,123	1,346	1,338	1,369
	$K_H(N_2)$	1,869	2,209	2,221	2,171
	S_{N_2/H_2}	1,7	1,6	1,7	1,6

Tabelle 3: Übersicht der Henry-Konstanten K_H [ml/(g*kPa)] für H_2 und N_2 sowie der Selektivitäten N_2/H_2 von **IPN 1** verschiedener Reaktionstemperaturen und -zeiten

Mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes und den ermittelten Henry-Konstanten (siehe Tabelle 3) können Berechnungen der Stickstoff/Wasserstoff-Selektivitäten angestellt werden. Bei der

Betrachtung der Selektivitäten ist zu erkennen, dass kein nennenswerter Einfluss der Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen besteht, abgesehen von der niedrigsten verwendeten Reaktionstemperatur von 400 °C. So ist die Selektivität für alle **IPN 1** ab 420 °C Reaktionstemperatur auf einen kleinen Bereich von 1,4 bis 1,7 konzentriert.

***Kohlendioxid*sorption**

Analog zu den Sorptionsuntersuchungen mit Wasserstoff wurden Untersuchungen der Sorption von Kohlendioxid durchgeführt, um Erkenntnisse über das Speichervermögen von Kohlendioxid in dem Netzwerk **IPN 1** zu erhalten. Die bei 293 K und 1 bar erhaltenen Aufnahmekapazitäten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

	2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	5,29	2,97	3,00	4,38
420 °C	5,29	6,36	7,08	6,85
440 °C	8,89	6,01	7,03	7,34
460 °C	7,67	7,67	7,11	7,24

Tabelle 4: Übersicht der Aufnahmekoeffizienten γ (Gew.%) für Kohlendioxid von **IPN1**

Bei der Betrachtung der Werte der Kohlendioxidaufnahmekapazität von **IPN 1** zeigt sich die gleiche Tendenz, wie sie bereits bei der Sorption von Wasserstoff und Stickstoff beobachtet werden konnte. Bei 440 °C und einer Reaktionszeit von 2 Stunden wurde das Kapazitätsmaximum mit 8,89 % erreicht.

***Methan*sorption**

Des Weiteren wurden Messungen mit Methan durchgeführt, um neben den Speichereigenschaften auch eine Aussage über die Selektivität des Netzwerkes **IPN 1** für ein Gasgemisch aus Kohlendioxid und Methan abzuleiten.

	2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	0,42	0,33	0,42	0,55
420 °C	0,65	0,81	0,94	0,89
440 °C	1,10	0,74	0,90	0,95
460 °C	0,72	0,99	0,92	0,94

Tabelle 5: Übersicht der Aufnahmekoeffizienten γ (Gew.%) für Methan von **IPN 1**

Anhand der Entwicklung des Aufnahmekoeffizienten für Methan werden die bisher gemachten Beobachtungen bestätigt, wonach bei 440 °C Reaktionstemperatur und einer Reaktionszeit von 2 Stunden maximale Aufnahmekoeffizienten ermittelt wurden.

		2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,172	0,151	0,152	0,223
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,058	0,046	0,058	0,077
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	3,0	3,3	2,7	2,9
420 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,269	0,322	0,358	0,347
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,091	0,113	0,131	0,124
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	3,0	2,9	2,7	2,8
440 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,450	0,304	0,356	0,371
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,153	0,103	0,126	0,132
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	2,9	2,9	2,8	2,8
460 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,292	0,387	0,360	0,366
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,100	0,138	0,128	0,131
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	2,9	2,8	2,8	2,8

Tabelle 6: Zusammenfassung der Henry-Konstanten K_H [ml/(g*kPa)] für CO_2 und CH_4 sowie der Selektivitäten für CO_2 von **IPN 1** verschiedener Reaktionstemperaturen und -zeiten

Anhand der aus den Henry-Konstanten errechneten Kohlendioxid/Methan-Selektivitäten (siehe Tabelle 6) lässt sich über den gesamten Bereich der Reaktionstemperaturen kein signifikanter Einfluss von Reaktionstemperatur oder Reaktionszeit auf die Selektivität feststellen, wobei die maximale Selektivität $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ etwa 3,3 beträgt.

Zusammenfassung für IPN 1

Basierend auf den Ergebnissen der Sorptionsuntersuchungen der Netzwerke **IPN 1** ergeben sich optimale Reaktionsbedingungen von 440 °C und 2 Stunden. Unter diesen Reaktionsbedingungen liegen für sämtliche durchgeführte Untersuchungen die besten Resultate vor; mit 674 m²/g die größte spezifische BET-Oberfläche, die höchsten Werte der Aufnahmekoeffizienten für Wasserstoff (1,31 %), Kohlendioxid (8,89 %) als auch Methan (1,10 %).

Ein Vergleich zu dem aus Tetrakis(4-bromphenyl)methan hergestellten Netzwerk PAF-1 von Ben *et al.*,⁶⁷ welches über eine Reaktion nach Yamamoto erhalten wurde und eine BET-Oberfläche von bis zu 5640 m²/g besitzt, sind die in dieser Arbeit erhaltenen Werte deutlich geringer. Der Vorteil der hier diskutierten Syntheseroute liegt in den Katalysator- und Lösungsmittel-freien Reaktionsbedingungen. Dies beinhaltet deutlich geringere Kosten für die Monomere und Reagenzien.

2.2.4.2 Sorptionseigenschaften von IPN 2

Stickstoffsorption und BET-Oberfläche

Die Variation von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit ergibt auch für die Herstellung des Polymernetzwerkes **IPN 2** eine Anzahl von sechzehn Proben. Stellvertretend für die Proben ist der Isothermenverlauf der Probe **IPN 2** bei 4 Stunden Reaktionszeit und einer Reaktionstemperatur von 480 °C in Abbildung 21 dargestellt.

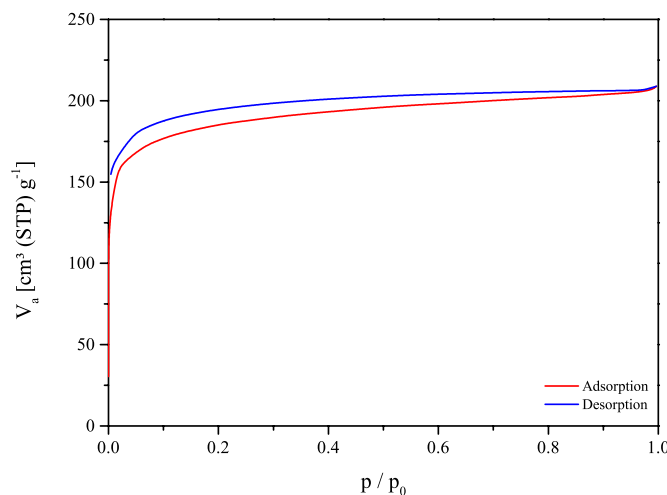


Abbildung 21: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme von **IPN 2** (480 °C 4h)

Allgemein haben die Adsorptionsisothermen aller **IPN 2**-Netzwerke bei sehr geringen Relativdrücken einen parallel zur Ordinate verlaufenden Anstieg. Dieses Phänomen ist mit dem zu Beginn stattfindenden Auffüllen der Mikroporen zu erklären und ist typisch für den Verlauf der Isothermen vom Typ I.² Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Netzwerken der Serie **IPN 2** um mikroporöse Materialien handelt. Wie auch bei den Desorptionsisothermen der Netzwerke **IPN 1** verläuft diese Isotherme etwas oberhalb der Adsorptionsisotherme und erreicht diese nicht. Dies entspricht nach IUPAC einer offenen Hysterese nach Typ H4. Daraus resultierend ergibt sich wie auch schon bei **IPN 1** eine schlitzartige Form der vorhandenen Mikroporen. Aus den Isothermen für Stickstoff lässt sich die spezifische Oberfläche berechnen. Die ermittelten BET-Oberflächen der Proben von **IPN 2** sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

	2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	101	61	126	55
430 °C	398	59	182	215
450 °C	362	494	575	541
480 °C	587	618	652	288

Tabelle 7: Tabellarische Zusammenfassung der BET-Oberflächen $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$ aller **IPN 2**

Die höchsten S_{BET} -Werte von bis zu $652 \text{ m}^2/\text{g}$ werden bei Reaktionsbedingungen von 4 beziehungsweise 6 Stunden und einer Reaktionstemperatur von 480 °C erzielt, wobei auch eine kürzere Reaktionszeit von 2 Stunden zu nur wenig geringeren BET-Oberflächen führt.

Wasserstoffsorption

Die Ergebnisse der Wasserstoffsorptionsuntersuchungen bei 1 bar und 77 K sind für die Proben des Netzwerkes **IPN 2** in Tabelle 7 dargestellt.

	2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	0,49	0,55	0,55	0,55
430 °C	0,67	0,52	0,83	0,80
450 °C	0,71	0,95	1,14	1,11
480 °C	1,06	1,25	1,30	0,88

Tabelle 8: Übersicht der Aufnahmekoeffizienten γ (Gew.%) für Wasserstoff von **IPN 2**

Der höchste Wert mit einem Aufnahmekoeffizienten $\gamma_{\text{H}_2} = 1,30 \text{ Gew.}\%$ kann bei einer Reaktionsdauer von 6 Stunden mit einer Reaktionstemperatur von 480 °C erzielt werden. Dieser Wert ist aufgrund der Einfachheit der Herstellung als beachtlich einzustufen.

		2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	$K_H(H_2)$	0,541	0,607	0,610	0,632
	$K_H(N_2)$	0,692	0,339	0,677	0,243
	S_{N_2/H_2}	1,3	0,6	1,1	0,4
430 °C	$K_H(H_2)$	0,744	0,544	0,987	0,891
	$K_H(N_2)$	1,861	0,266	0,636	1,031
	S_{N_2/H_2}	2,9	0,5	0,7	1,2
450 °C	$K_H(H_2)$	0,790	1,045	1,262	1,223
	$K_H(N_2)$	1,718	1,651	1,870	1,712
	S_{N_2/H_2}	2,2	1,6	1,5	1,4
480 °C	$K_H(H_2)$	1,173	1,382	1,435	0,989
	$K_H(N_2)$	1,980	2,112	2,131	1,057
	S_{N_2/H_2}	1,7	1,5	1,5	1,1

Tabelle 9: Zusammenfassung der Henry-Konstanten K_H [ml/(g*kPa)] für H_2 und N_2 sowie der Selektivitäten für N_2 von **IPN 2** verschiedener Reaktionstemperaturen und -zeiten

Anhand der in Tabelle 9 zusammengefassten Werte der Stickstoff/Wasserstoff-Selektivität ist für die Polymernetzwerke **IPN 2** erkennbar, dass erst bei Reaktionstemperaturen von 450 °C ein relativ konstanter Wert erreicht wird. Eine Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist nicht zu beobachten. Die Selektivitäten im Bereich von 1,5 - 2,2 sind recht gering.

Kohlendioxidsorption

Mit Kohlendioxidgas wurden weitere Sorptionsuntersuchungen durchgeführt. Das Vorgehen ist hierbei identisch zu den Messungen mit Wasserstoffgas, die Messbedingungen liegen bei 293 K und 1 bar. Die Aufnahmekoeffizienten der Netzwerke **IPN 2** für Kohlendioxid sind in Tabelle 10 aufgelistet.

	2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	2,60	2,92	2,90	nicht verwertbar
430 °C	3,69	4,05	4,90	4,83
450 °C	3,82	5,46	6,59	6,35
480 °C	5,77	7,42	7,91	5,00

Tabelle 10: Übersicht der Aufnahmekoeffizienten γ (Gew.%) für Kohlendioxid von **IPN 2**

Allgemein ist ein Anstieg der Aufnahmekapazität mit steigender Reaktionstemperatur zu erkennen. Die höchste Aufnahmekapazität von $\gamma_{\text{CO}_2} = 7,91$ Gew.% wird innerhalb der Temperaturserie von 480 °C bei einer Reaktionszeit von 6 Stunden erreicht.

Methansorption

Analog zu den bisher durchgeführten Sorptionsuntersuchungen wurden Messungen mit Methangas bei 293 K und 1 bar durchgeführt. Die Werte sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

	2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	0,32	0,36	0,35	0,35
430 °C	0,45	0,49	0,61	0,50
450 °C	0,50	0,70	0,81	0,35
480 °C	0,99	1,00	1,04	0,65

Tabelle 11: Übersicht der Aufnahmekoeffizienten γ (Gew.%) für Methan von **IPN 2**

Festzustellen ist eine zunehmende Kapazität bei steigender Reaktionstemperatur und längeren Reaktionszeiten. Die durchgängig höchsten Werte der Aufnahmekapazität von Methangas liefert die Temperaturserie bei 480 °C, wobei eine Reaktionszeit von 6 Stunden die maximale Aufnahmekapazität zur Folge hat.

		2 h	4 h	6 h	8 h
400 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,135	0,148	0,147	nicht verwertbar
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,045	0,049	0,048	0,049
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	3,0	3,0	3,1	-
430 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,187	0,206	0,249	0,223
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,062	0,068	0,085	0,069
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	3,0	3,0	2,9	3,2
450 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,194	0,275	0,333	0,321
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,070	0,097	0,334	0,111
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	2,8	2,8	1,0	2,9
480 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,294	0,375	0,400	0,254
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,104	0,138	0,145	0,091
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	2,8	2,7	2,8	2,8

Tabelle 12: Zusammenfassung der Henry-Konstanten K_H [ml/(g*kPa)] für CO_2 und CH_4 sowie der Selektivitäten für CO_2 von **IPN 2** verschiedener Reaktionstemperaturen und -zeiten.

Bei der Betrachtung der Kohlendioxid/Methan-Selektivitäten in Tabelle 12 ist auffällig, dass die Selektivitäten bei niedrigeren Reaktionstemperaturen von 400 °C beziehungsweise 430 °C geringfügig höher liegen als bei höheren Reaktionstemperaturen von 450 °C und 480 °C. Mit Selektivitäten im Bereich von 2,8 - 3,2 sind diese aber recht gering.

Zusammenfassung für IPN 2

Für alle Gase werden die besten Sorptionswerte innerhalb der Temperaturserie bei 480 °C erzielt. Eine Reaktionszeit von über 6 Stunden liefert jedoch durchgängig schlechtere Ergebnisse. Für die Serie bei 480 °C ist offensichtlich, dass eine Reaktionszeit von 4 bis 6 Stunden am effektivsten ist.

Ren *et al.* konnte für die bromierte Version von **IM 2** über eine Kreuzkupplung nach Yamamoto eine BET-Oberfläche von 1503 m²/g erzielen.⁶⁸ Hierbei sollte beachtet werden, dass bei einer Reaktionsführung nach Yamamoto der Einsatz eines Übergangsmetall-haltigen Katalysators (wie meist Nickel) erforderlich ist. Katalysatorreste müssen nach der Reaktion teilweise aufwendig aus dem Netzwerk entfernt werden. Die hier vorgestellte Route kommt sowohl ohne Katalysator als auch ohne Lösungsmittel aus.

2.2.4.3 Sorptionseigenschaften von IPN 3

Stickstoffsorption und BET Oberfläche

Das Netzwerk **IPN 3** wurde ebenfalls unter sechzehn verschiedenen Reaktionsparametern hergestellt, um den Einfluss der Parameter auf die Sorptionseigenschaften der Netzwerke hin zu untersuchen. In Abbildung 22 sind stellvertretend die Stickstoffsorptionsisothermen des Netzwerkes **IPN 3** für 460 °C und 4 Stunden Reaktionszeit dargestellt.

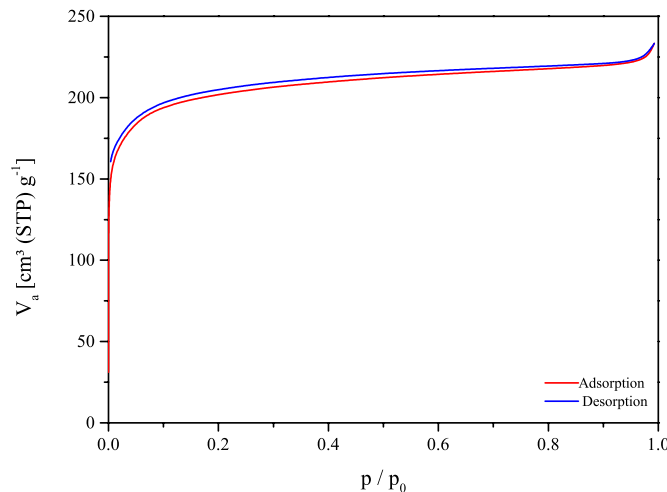


Abbildung 22: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen von **IPN 3** (460 °C, 4 h)

Zu Beginn der Adsorptionsisotherme ist ein sich nahezu auf der Ordinate befindlicher Verlauf mit entsprechend großer Steigung im Bereich sehr kleiner Relativdrücke zu beobachten. Mit einem nachfolgenden, flacher werdenden Profil und einem weiteren Anstieg im Bereich hoher Relativdrücke, entspricht die Adsorptionsisotherme der IUPAC Definition für Typ I-Isothermen.² Analog zu dem Isothermenverlauf von **IPN 1** und **IPN 2** ist auch hier ein höherer Verlauf der Desorptionsisotherme zu beobachten, welche die Adsorptionsisotherme auch bei niedrigen Relativdrücken nicht erreicht. Diese Eigenschaft ist bei allen durchgeführten Messungen mit **IPN 3** aufgetreten und kann dem offenen Hysteresetyp H4 zugeordnet werden. Hieraus lässt sich analog zu den Polymernetzwerken **IPN 1** und **IPN 2** eine schlitzartige Form der Mikroporen annehmen. Die ermittelten BET-Oberflächen in m^2/g aller synthetisierten **IPN 3** sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

	2 h	4 h	6 h	8 h
380 °C	34	49	130	101
410 °C	421	412	487	543
440 °C	433	562	571	536
460 °C	708	732	667	648

Tabelle 13: Tabellarische Zusammenfassung der BET-Oberflächen S_{BET} (m^2/g) aller **IPN 3**

Anhand der Ergebnisse ist erkennbar, dass der Maximalwert der BET-Oberfläche bei Reaktionsparametern von 460 °C Reaktionstemperatur und einer maximalen Reaktionszeit von 4 Stunden mit $732 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt wird.

Wasserstoffsorption

Mit allen dargestellten Proben des Typs **IPN 3** wurden Wasserstoffsorptionsuntersuchungen bei 77 K und 1 bar durchgeführt. Auf diese Weise wurden die Aufnahmekoeffizienten für Wasserstoffgas ermittelt und in Tabelle 14 zusammengefasst.

	2 h	4 h	6 h	8 h
380 °C	0,42	0,46	0,53	0,50
410 °C	0,76	0,81	0,84	0,90
440 °C	1,01	0,96	0,97	0,94
460 °C	1,20	1,26	1,14	1,28

Tabelle 14: Übersicht der Aufnahmekoeffizienten γ (Gew.%) für Wasserstoff von **IPN 3**

Durch die erhaltenen Werte können die bereits durch die BET-Oberflächenwerte gewonnenen Erkenntnisse bestätigt werden. Die besten Werte für die Wasserstoffsorption lassen sich, analog zu den BET-Oberflächen, bei der Serie mit 460 °C Reaktionstemperatur finden, wo für eine Reaktionszeit von 4 Stunden eine Aufnahme von 1,26 Gew.% Wasserstoff ermittelt werden kann.

Aus den mit den Henry-Konstanten ermittelten Stickstoff/Wasserstoff-Selektivitäten von **IPN 3** (siehe Tabelle 15) zeigt sich kein signifikanter Einfluss der Reaktionszeit auf die Selektivität. Die höchste Stickstoff/Wasserstoff-Selektivität wird mit 2,4 bei Reaktionsparametern mit einer Reaktionstemperatur von 440 °C und 4 Stunden Reaktionszeit ermittelt und ist somit eher gering.

		2 h	4 h	6 h	8 h
380 °C	K _H (H ₂)	0,461	0,512	0,592	0,553
	K _H (N ₂)	0,470	0,625	0,636	0,539
	S _{N₂/H₂}	1,0	1,2	1,1	1,0
410 °C	K _H (H ₂)	0,843	0,896	0,931	0,995
	K _H (N ₂)	1,821	1,545	1,841	1,933
	S _{N₂/H₂}	2,2	1,7	2,0	1,9
440 °C	K _H (H ₂)	1,123	1,064	1,077	1,048
	K _H (N ₂)	1,573	2,590	2,145	2,238
	S _{N₂/H₂}	1,4	2,4	2,0	2,1
460 °C	K _H (H ₂)	1,327	1,398	1,265	1,422
	K _H (N ₂)	2,354	2,348	2,287	2,010
	S _{N₂/H₂}	1,8	1,7	1,8	1,4

Tabelle 15: Zusammenfassung der Henry-Konstanten K_H [ml/(g*kPa)] für H₂ und N₂ sowie der Selektivitäten für N₂ von **IPN 3** verschiedener Reaktionstemperaturen und -zeiten

Kohlendioxidsorption

Für die Untersuchung der Speichereigenschaften von **IPN 3** für Kohlendioxid wurden Sorptionsuntersuchungen bei 293 K und 1 bar durchgeführt. Die Aufnahmekoeffizienten der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen hergestellten **IPN 3** sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

	2 h	4 h	6 h	8 h
380 °C	1,94	2,18	2,67	2,38
410 °C	4,44	4,16	4,31	4,72
440 °C	6,25	5,95	5,49	5,47
460 °C	6,67	7,55	6,29	7,81

Tabelle 16: Übersicht der Aufnahmekoeffizienten γ (Gew.%) für Kohlendioxid von **IPN 3**

Anhand von Tabelle ist erkennbar, dass der maximale Aufnahmekoeffizient γ_{CO_2} für **IPN 3** mit 7,81 Gew.% bei einer Reaktionszeit von 8 Stunden und einer Reaktionstemperatur von 460 °C erzielt wird. Der Wert für eine Reaktionszeit von 4 Stunden bei gleicher Reaktionstemperatur ist aber nur geringfügig niedriger.

Methansorption

Die Sorptionsuntersuchungen mit Methan wurden neben der Untersuchung der Speicherkapazität auch für die Bestimmung der Selektivität von Kohlendioxid zu Methan durchgeführt. Um hier eine Selektivität zu bestimmen, wurden die gleichen Parameter wie bei den Messungen mit Kohlendioxid, also 1 bar und 293 K verwendet. Die erhaltenen Aufnahmemengen in Gewichtsprozent sind in Tabelle 17 aufgeführt.

	2 h	4 h	6 h	8 h
380 °C	0,19	0,19	0,32	0,25
410 °C	0,53	0,53	0,51	0,53
440 °C	0,77	0,75	0,69	0,70
460 °C	0,87	0,99	0,76	0,88

Tabelle 17: Übersicht der Aufnahmekoeffizienten γ (Gew.%) für Methan von **IPN 3**

Die besten Resultate werden erneut in der Serie mit einer Reaktionstemperatur von 460 °C erzielt, mit einem Maximalwert bei einer Reaktionszeit von 4 Stunden.

		2 h	4 h	6 h	8 h
380 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,099	0,111	0,135	0,121
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,027	0,026	0,044	0,035
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	3,7	4,2	3,1	3,4
410 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,226	0,211	0,219	0,240
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,074	0,075	0,071	0,082
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	3,0	2,8	3,1	2,9
440 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,318	0,301	0,280	0,278
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,107	0,104	0,096	0,097
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	3,0	2,9	2,9	2,9
460 °C	$K_H(\text{CO}_2)$	0,337	0,382	0,320	0,398
	$K_H(\text{CH}_4)$	0,121	0,137	0,106	0,123
	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	2,8	2,8	3,0	3,2

Tabelle 18: Zusammenfassung der Henry-Konstanten K_H [ml/(g*kPa)] für CO_2 und CH_4 sowie der Selektivitäten für CO_2 von **IPN 3** verschiedener Reaktionstemperaturen und -zeiten

Ein signifikanter Einfluss von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit auf die Kohlendioxid/Methan-Selektivität ist aufgrund der ermittelten Werte in Tabelle 18 nicht zu erkennen. Die meisten Werte liegen in einem Bereich von 2,8 - 3,2, nur für 380 °C Reaktionstemperatur und 2 beziehungsweise 4 Stunden ist sie mit 3,7 - 4,2 etwas höher.

Zusammenfassung für IPN 3

Zusammenfassend weisen alle für das Netzwerk **IPN 3** durchgeführten Sorptionsuntersuchungen auf optimale Reaktionsparameter von 460 °C und 4 Stunden Reaktionszeit hin. Unter diesen Bedingungen wurden die besten Werte für die BET-Oberfläche und die Aufnahmekapazität von Methan festgestellt.

Im Vergleich zu den Netzwerken von Xu *et al.*,⁶⁹ welche mit dem bromierten Monomerbaustein in einer Yamamoto-Reaktion BET-Oberflächen von bis zu 1665 m²/g erreichen konnten, liegen die in dieser Arbeit erzielten BET-Oberflächen mit bis zu 732 m²/g niedriger. Gleichzeitig können jedoch auch höhere Werte als von Cheng *et al.*⁷⁰ erzielt werden, welcher die Polymernetzwerke über eine Suzuki-Kupplung mit Werten von bis zu 472 m²/g generieren konnte. Der Vorteil gegenüber beiden Reaktionsarten liegt in der

einfachen Reaktionsführung für die Darstellung von **IPN 3**, welche nicht nur Lösungsmittel-, sondern auch Katalysator-frei erfolgt.

2.3 Zusammenfassung Thermisch hergestellte Polymernetzwerke

Mit **IPN 1 - 3** konnten mikropopöse Polymernetzwerke ausgehend von leicht zugänglichen, Iod-funktionalisierten Monomerbausteinen synthetisiert werden. Die Darstellung erfolgte hierbei über eine lösungsmittel- und katalysatorfreie, thermische Reaktion unter inerten Bedingungen. Durch Variation von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur der Reaktion aller verwendeten Monomerbausteine konnten die optimalen Reaktionsbedingungen für die Ausbildung mikroporöser Polymernetzwerke mit großen BET-Oberflächen gefunden werden. Diese sind im Temperaturbereich der mittels TGA ermittelten Hauptzersetzungsstufe der Monomere bei einer Reaktionszeit von 4 Stunden anzusetzen.

Polymernetzwerk	IPN 1	IPN 2	IPN 3
S_{BET} (m ² /g)	673	652	732
γ_{H_2} (Gew.%)	1,31	1,30	1,26
γ_{CO_2} (Gew.%)	8,89	7,91	7,55
γ_{CH_4} (Gew.%)	1,10	1,04	0,99

Tabelle 19: Vergleich der Bestwerte der thermisch hergestellten Polymernetzwerke

Die hiermit maximal erreichten BET-Oberflächen der diskutierten Netzwerke liegen auf einem relativ stabilen Niveau von 650 bis zu 730 m²/g. Mit diesen Werten liefert die Reaktion in der Hitze deutlich geringere BET-Oberflächen als eine Yamamoto-Reaktion analoger Monomerbausteine, kann jedoch teilweise bessere Resultate als vergleichbare Suzuki-Reaktionen vorweisen. Durchweg konnten interessante Wasserstoffaufnahmekoeffizienten für die Polymernetzwerke von ca. 1,3 % bei 1 bar und 77 K gefunden werden.

2.4 Experimenteller Teil

2.4.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Alle Reaktionen wurden, sofern notwendig, unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Chemikalien:

Alle verwendeten Chemikalien wurden in kommerziell erhältlichen Reinheiten der Firmen ABCR GmbH & Co KG, Fisher Scientific GmbH, Sigma-Aldrich Chemie GmbH oder TCI Deutschland GmbH verwendet.

NMR Spektroskopie:

Messungen erfolgten an einem Avance 400 oder Avance III 600 Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker. Die Signale werden relativ zu den Signalen der deuterierten Lösemittel detektiert. Festkörpermessungen erfolgten an einem Avance X der Firma Bruker.

Massenspektrometrie:

LC-MS: MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit vorgeschalteter HPLC-Trennung (Agilent 1100 Series).

LC-MS: MICROTOF der Firma Bruker Daltonik ohne HPLC-Trennung per Flow-Inject (Agilent 1100 Series).

APLI-MS: MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit APLI-Einheit bestehend aus: APCI-Quelle Bruker Daltonik Bremen und KrF*-Laser ATLEX-SI der Firma ATL.

GC-MS: GC 17A QP 5050 der Firma Shimadzu sowie 7890 GC kombiniert mit 5975C MSD der Firma Agilent Technologies.

FD-MS: Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD (MPI für Polymerforschung, Mainz).

IR Spektroskopie:

FT/IR-4200 der Firma Jasco, ATR-Einheit der Firma Specane.

Elementaranalyse:

Vario El Cube der Firma Elementar, in der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz.

Dünnschichtchromatographie:

Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey-Nagel, Schichtdicke 0,2 mm; Visualisierung mittels UV-Lampe mit $\lambda = 254$ nm oder 366 nm.

Thermogravimetrische Analyse (TGA):

Mettler/Toledo TGA/DSC1 Star System mit SDTA Sensor in kleinem Ofen.

Differential Scanning Calorimetry (DSC):

Perkin Elmer DSC 7 mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min.

BET Analyse / Gassorptionsmessungen:

Belsorp Max der Firma Bel Japan.

Stickstoffsorptionsmessungen: Stickstoff 5.0 der Firma Messer bei 77 K.

Wasserstoffsorptionsmessungen: Wasserstoff 5.0 der Firma Gase.de bei 77 K.

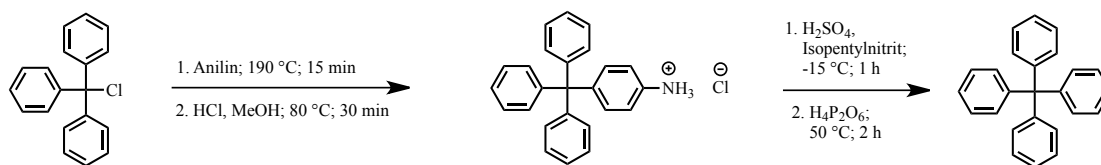
Kohlendioxidsorptionsmessungen: Kohlendioxid 4.8 der Firma bei 293 K.

Methansorptionsmessungen: Methan 5.0 der Firma Messer bei 293 K.

Trocknung mit überkritischem CO₂:

Die Probe wird in 99,5 %igen Ethanol in die Kammer des Tousimis Samdri-795 auf eine Temperatur von -15 °C gekühlt. Das Ethanol wird durch spülen mit überkritischem Kohlendioxid entfernt und auf eine Temperatur von 40 °C aufgeheizt. Nach 15 Minuten wird der Druck langsam reduziert. Der Prozess aus Kühlen, Spülen, Heizen und Entlüften wird mit Zeiträumen von 1 h, 2,5 h und mindestens 12 h wiederholt.

2.4.2 Tetraphenylmethan (I 1)



30,0 g (108,0 mmol) Triphenylmethanachlorid werden in einem 250 ml-Kolben vorgelegt und hierzu 25,5 ml (280,0 mmol) frisch destilliertes Anilin hinzugegeben. Unter Rühren wird die Mischung langsam auf 190 °C erhitzt und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, bevor auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Eine Lösung aus 40 ml 2N Salzsäure in 60 ml Methanol wird zu der abgekühlten Reaktionsmischung gegeben und das resultierende Reaktionsgemisch für 30 Minuten auf 80 °C unter Rühren erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 70 °C wird der Feststoff in 250 ml Dimethylformamid gelöst und auf -15 °C gekühlt. Es werden 20 ml (35,0 mmol) konzentrierter Schwefelsäure und 8 ml (59,5 mmol) Isopentylnitrit langsam hinzugegeben. Nach einer Stunde unter Rühren werden 40 ml (35,0 mmol) Hypodiphosphorsäure zugetropft und die Reaktionslösung auf 50 °C erwärmt. Es wird 2 Stunden gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist. Der entstandene Feststoff wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert und mit Dimethylformamid und Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgt mittels Umkristallisation aus Dichlormethan. Es werden 33,05 g (103,0 mmol; 96 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

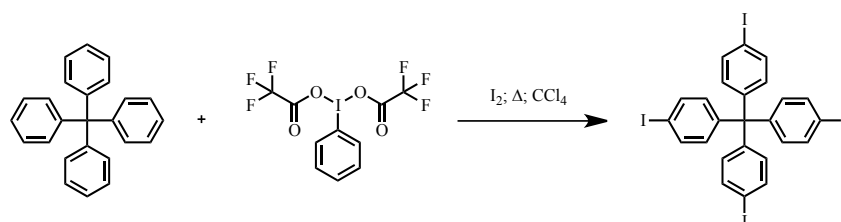
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K) δ [ppm] = 7,27-7,22 (m, 16H); 7,21-7,16 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K) δ [ppm] = 147,2; 131,4; 127,6; 126,1; 65,5.

GC-MS (CI): m/z = 320.

2.4.3 Tetrakis(4-iodophenyl)methan (IM 1)



5,0 g (15,6 mmol) Tetraphenylmethan werden in einem 250 ml-Rundkolben in 150 ml Tetrachlormethan suspendiert. Es werden 16,78 g (39,0 mmol) Bis(trifluoroacetoxy)iodobenzol und 11,88 g (46,8 mmol) Iod zu der Suspension gegeben. Im Anschluss wird das Gemisch für

16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 40 °C wird der Niederschlag abfiltriert und je zweimal mit wenig Dichlormethan gewaschen. Es werden 7,69 g (9,3 mmol; 60 %) eines rosafarbenen Feststoffes erhalten.

Analytik:

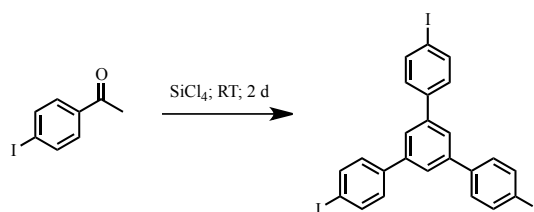
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 7,61 (d, J = 8,6 Hz, 8H); 6,91 (d, J = 8,7 Hz, 8H).

$^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 145,1; 137,1; 132,6; 92,4; 63,4.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2979; 1577; 1560; 1475; 1066; 833; 808.

MS (FD): $[\text{M}^+]$ m/z = 822.

2.4.4 4,4''-Diiod-5'-(4-iodphenyl)-1,1':3',1''-terphenyl (IM2)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 1,0 g (4,1 mmol) 1-(4-Iodphenyl)ethanon in 15 ml Ethanol werden vorsichtig 3 ml Siliciumtetrachlorid hinzuge tropft. Die Reaktion wird für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird über Kieselgel mit Hexan als Eluent säulenchromatographisch gereinigt. Es werden 0,60 g (0,9 mmol; 65 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Analytik:

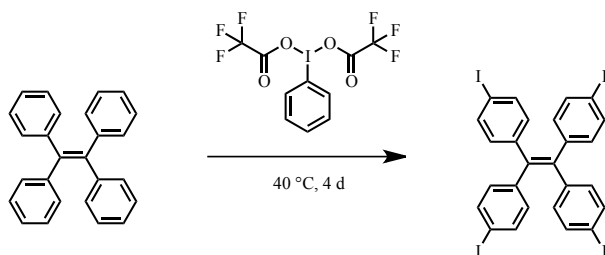
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300K) δ [ppm] = 7,82 (d, J = 8,4 Hz, 6H); 7,69 (s, 3H); 7,41 (d, J = 8,4 Hz, 6H).

$^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300K) δ [ppm] = 141,6; 140,2; 138,0; 129,1; 124,9; 93,6.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3278; 3029; 15,54; 1494; 1398; 1016; 958; 825.

MS (FD): $[\text{M}^+]$ m/z = 682.

2.4.5 1,1,2,2-Tetrakis(4-iodphenyl)ethen (IM 3)



25,80 g (59,9 mmol) Bis(trifluoroacetoxy)iodobenzol werden zusammen mit 8,30 g (25 mmol) 1,1,2,2-Tetraphenylethylen und 12,67 g (49,9 mmol) Iod in 30 ml Chloroform gelöst. Nach dem Rühren über einen Zeitraum von 4 Tagen bei 40 °C wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Es wird mit gesättigter Natriumbisulfidlösung und Wasser gewaschen. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit Hexan und anschließender Umkristallisation aus Toluol werden 18,37 g (22,0 mmol; 88 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ [ppm] = 7,48 (td; $J = 8,4$ Hz; 8H); 6,73 (td; $J = 8,4$ Hz; 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ [ppm] = 163,9; 160,2; 142,1; 140,2; 139,8; 137,2; 132,9; 93,0.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3045; 1575; 1477; 1386; 1058; 860; 813.

MS (APLI): $[\text{M}^+]$ m/z = 836.

2.4.6 Synthese der Polymernetzwerke

Jeweils 1 g Monomer wird in einem Porzellanschiffchen eingewogen und unter Argonstrom (20 ml/min) im Rohrofen erhitzt. Nach der entsprechenden Reaktionszeit wird das Porzellanschiffchen aus dem Rohrofen entfernt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Prozedur wird jeweils bei den für das Monomer ausgewählten Temperaturen für Reaktionszeiten von 2, 4, 6 und 8 Stunden durchgeführt. Es wird eine dunkel-braune bis schwarze, mit Lufteinschlüssen durchzogene, erkaltete Schmelze erhalten. Diese wird im Mörser homogenisiert und nacheinander mit Methanol, Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran und Ethanol extrahiert. Nach der Extraktion wird der Feststoff für mindestens 24 Stunden in 99,5 %igen Ethanol gerührt. Die Proben werden abschließend mit überkritischem Kohlendioxid getrocknet. Es wird ein braunes Pulver erhalten.

Analytik (**IPN 1 460 °C; 4h**):

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Feststoff) δ [ppm] = 138; 125; 63.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3025; 1596; 1475; 879; 823; 742.

Elementaranalyse: gefunden: 87,45 % C; 3,58 % H, berechnet: 93,37 % C; 6,63 % H.

Analytik (**IPN 2 480 °C; 4 h**):

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Feststoff) δ [ppm] = 138; 125.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3671; 3027; 1590; 1477; 1378; 877; 827; 754.

Elementaranalyse: gefunden: 93,36 % C; 4,65 % H berechnet: 93,97 % C; 6,03 % H.

Analytik (**IPN 3 460 °C; 4 h**):

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Feststoff) δ [ppm] = 138; 128; 124.

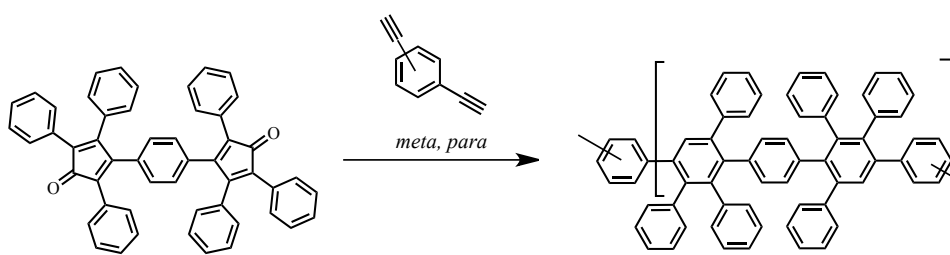
IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3019; 1596; 1475; 883; 823; 754.

Elementaranalyse: gefunden: 88,36 % C; 3,22 % H berechnet: 93,58 C; 6,42 % H

3 Mikroporöse Polymernetzwerke durch Diels-Alder-Reaktionen

3.1 Motivation

Die Diels-Alder-Reaktion stellt in der organischen Synthese eine elementare Reaktion zum Aufbau von cyclischen Systemen dar. Die [4+2] Cycloaddition ist auch geeignet, um aromatische Moleküle darzustellen, mit dem Vorteil einer gezielten Steuerbarkeit durch die Auswahl der entsprechenden Diene und Dienophile. Ihre Eignung für die Synthese von Makromolekülen ist durch die Eigenschaft gegeben, dass für die Reaktion auch Verbindungen mit mehreren Dien- beziehungsweise Dienophilfunktionen eingesetzt werden können. Dies konnten Stille *et al.* erfolgreich zeigen, indem sie lineare phenylsubstituierte Polyphenylene in einer Stufenwachstumsreaktion formierten.⁷¹ Hierfür setzte Stille verschiedene Bis(tetraphenyl-cyclopentadienonyl)aryle mit *meta*- und *para*-disubstituierten Diethinylarylenen um.



Reaktionsschema 7: Synthese eines Diels-Alder-Polymers nach Stille⁷¹

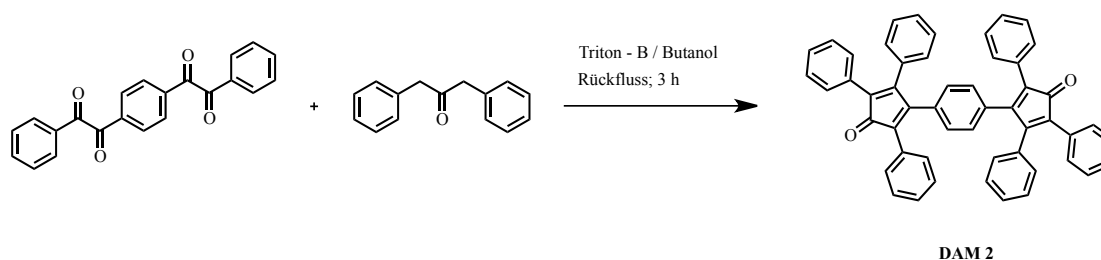
Basierend auf diesen Erkenntnissen soll untersucht werden, ob unter Verwendung des von Stille verwendeten Diens in Kombination mit tri- und tetrafunktionellen Dienophilen auch polymere Netzwerke mit mikroporösen Eigenschaften hergestellt werden können. Als Dienophil sollen hierbei bereits für die Synthese von thermisch hergestellten, mikroporösen Polymernetzwerken verwendete Monomerbausteine aus Kapitel 2 verwendet werden. Um als Dienophil verwendet werden zu können, werden zunächst Bromfunktionen eingeführt, welche dann in Ethinylgruppen überführt werden. Im Rahmen von Sorptionsmessungen soll festgestellt werden, welchen Einfluss die verwendete Trocknungsmethode auf die Sorptionseigenschaften hat. Hierfür werden die Trocknungsmethoden der Vakuumtrocknung, des Gefriertrocknens und des Trocknens mit überkritischem Kohlendioxid eingesetzt.

3.2 Allgemeiner Teil

3.2.1 Synthesekonzept

Für die Synthese von mikroporösen Polymernetzwerken durch Diels-Alder-Reaktionen werden unterschiedliche Monomerbausteine als Dienophile verwendet. Diese entsprechen von der Gerüststruktur her den Monomeren **IM 1** und **IM 2** aus dem Kapitel der thermisch hergestellten, mikroporösen Polymernetzwerke. Als Dien wird das oben beschriebene 4,4'-(1,4-Phenylen)bis(2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dienon) (**DAM 2**) nach Stille verwendet.

3.2.1.1 Synthesekonzept Dien

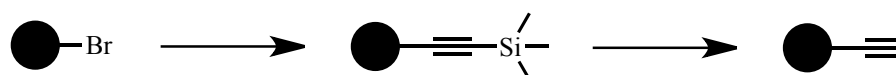


Reaktionsschema 8: Syntheseroute zur Darstellung von **DAM 2**

Die Synthese des Diens 4,4'-(1,4-Phenylen)bis(2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dienon) (**DAM 2**) erfolgt in einer einstufigen Reaktion nach Oligaruso *et al.*⁷² Als Edukte dienen hierbei Dibenzylketon und 1,3-Diphenylpropan-2-on. Die Synthese erfolgt über mehrfache Aldolkondensationen, gefolgt von einer abschließenden intramolekularen Zyklisierung.

3.2.1.2 Synthesekonzept Dienophile

Für die Herstellung der Dienophile werden mehrfach bromierte Bausteine verwendet. Diese werden in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt, um die dienophile Ethynylfunktionen einzuführen. Die Abspaltung der Silylschutzgruppe erfolgt mit Tetrabutylammoniumfluorid und führt zu den entsprechenden Monomeren **DAM 1** und **DAM 3**.



Reaktionsschema 9: Schematische Synthese der Dienophile

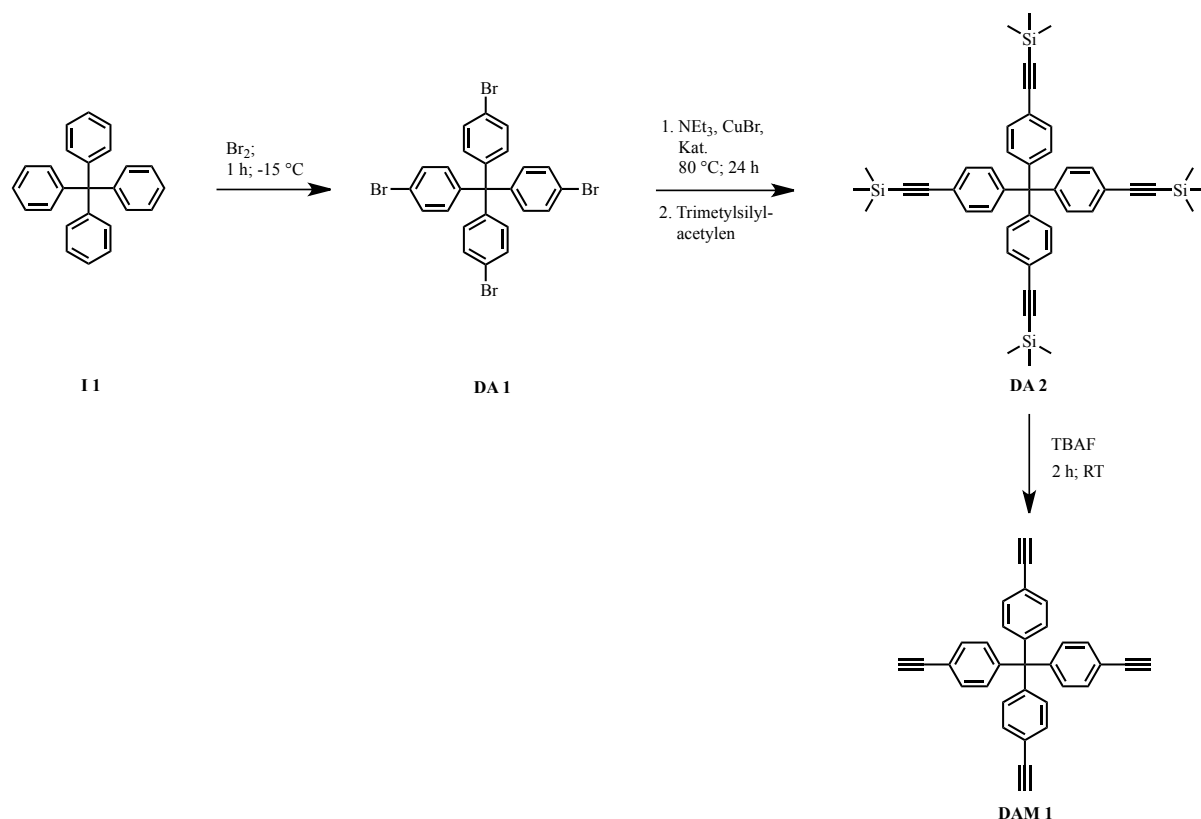
3.2.1.3 Synthesekonzept der Polymernetzwerke

Für die Synthese der Polymernetzwerke durch Diels-Alder-Reaktionen werden A_2B_4 , beziehungsweise A_2B_3 Monomerkombinationen verwendet. Hierbei dient das Dien 4,4'-(1,4-Phenylen)bis(2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dienon) (**DAM 2**) als A_2 -Monomer und die

Monomere Tetrakis(4-ethinylphenyl)methan (**DAM 1**) als B₄- und 1,3,5-Tris(4-ethinylphenyl)benzol (**DAM 3**) als B₃-Monomere. Die für die Diels-Alder-Reaktion typische Zyklisierung zeigt sich bei dieser Reaktion in der Generierung eines Benzolsystems. Als Triebkräfte dieser Reaktionen dienen somit die Aromatizität des Benzolsystems, sowie die Eliminierung von Kohlenmonoxidgas.

3.2.2 Synthese und Charakterisierung

3.2.2.1 Synthese von Tetrakis(4-ethinylphenyl)methan (**DAM 1**)



Reaktionsschema 10: Syntheseroute zur Darstellung von **DAM 1**

Die Darstellung von **DAM 1** erfolgt bis zur Stufe des Tetraphenylmethans (**I 1**) analog zur Synthese von **IM 1** nach Lu *et al.* (siehe Kapitel 2.2.2.1).⁶³ **I 1** wird im Anschluss mit elementarem Brom vierfach in den *para*-Positionen der Phenylsubstituenten bromiert. Über eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung des Tetrakis(4-bromphenyl)methans (**DA 3**) mit Trimethylsilylacetylen werden die Ethinylgruppen eingeführt. Die Abspaltung der Silylschutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid führt zum Monomer **DAM 1**, Tetrakis(4-ethinylphenyl)methan.

Die Bromierung zu Tetrakis(4-bromphenyl)methan (**DA 1**) erfolgt in den *para*-Positionen der Phenylringe durch die Umsetzung mit elementarem Brom. Diese erfolgt durch eine aromatische Substitutionsreaktion in der Kälte. Hierbei dient Brom auch als Lösungsmittel

der Reaktion. Das entstehende Produkt wird isoliert und durch Umkristallisation in einem Chloroform/Ethanol-Gemisch gereinigt.

Das Spektrum zeigt das Aufspaltungsmuster der Zielverbindung (siehe Reaktionsschema 10). Es sind zwei Protonensignale im aromatischen Bereich erkennbar. Bei gleicher Intensitätsverteilung bilden diese zwei Tripletts vom Dublett. Durch den Bromsubstituenten wird das Signal der Protonen in Position 3 und 5 tieffeldverschoben und befindet sich bei 7,42 ppm, während das Signal der Protonen in den Positionen 2 und 6 bei 7,02 ppm liegt. Hierbei ist im Vergleich mit dem Spektrum der iodierten Verbindung aus Kapitel 2.2.2.1 eine deutlich geringere Verschiebung der Signale erkennbar.

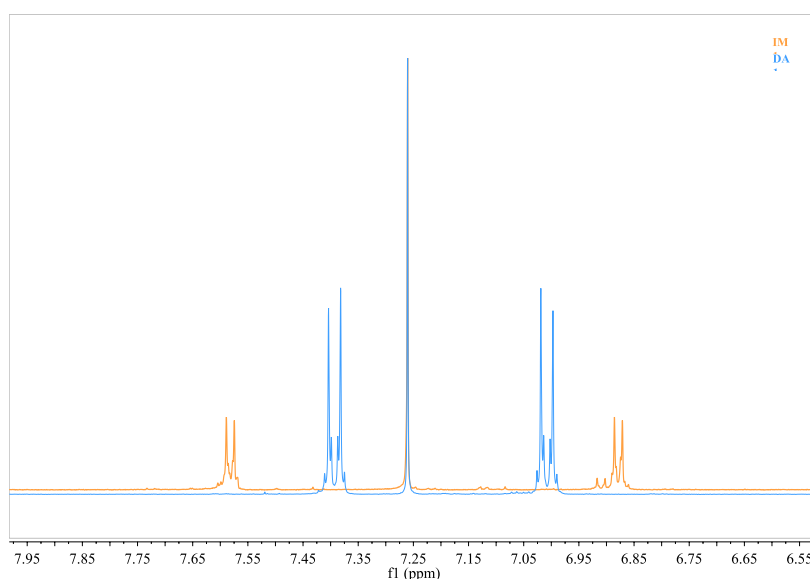


Abbildung 23: Ausschnitt und Vergleich der ^1H -NMR Spektren vom bromierten **DA 1** zum iodierten **IM 1**

Das ^{13}C -NMR Spektrum von **DA 1** zeigt ebenfalls die erwarteten Signale. Im aromatischen Bereich liegt bei 144,4 ppm das tieffeldverschobene Signal der ethinylsubstituierten Kohlenstoffe in den Positionen 4 der Phenylsubstituenten. Das Signal der Kohlenstoffe der Positionen 3 und 5 befindet sich bei 132,4 und bei 131,1 ppm das Signal der chemisch äquivalenten Kohlenstoffe in den Positionen 2 und 6. Bei 120,8 ppm ist das Signal der aliphatisch-verbrückten Kohlenstoffe in den Positionen 1 zu erkennen. Der aliphatische Kohlenstoff besitzt ein ebenfalls tieffeldverschobenes Signal bei 63,6 ppm. Die massenspektrometrische Untersuchung mittels GC-MS ergibt ein Masse-Ladungsverhältnis von 400, was der Molmasse des Produktes entspricht.

Das Einfügen der Ethinylgruppe erfolgt durch eine Sonogashira-Hagihari-Reaktion von Tetrakis(4-bromphenyl)methan (**DA 1**) und Trimethylsilylacetylen unter inerten Bedingungen in Benzol. Erhaltenes Tetrakis(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)methan (**DA 2**) wird ohne

weitere Reinigung und analytische Untersuchungen als Edukt in der nachfolgenden Reaktionssequenz eingesetzt.

Das Entschützen der Ethinylfunktionen von **DA 2** erfolgt ebenfalls unter inerten Bedingungen in Benzol. Als Reagenz wird Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) verwendet. Die Reinigung des erhaltenen Monomers Tetrakis(4-ethinylphenyl)methans (**DAM 1**) erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Toluol und Pentan (1:1) als Eluent.

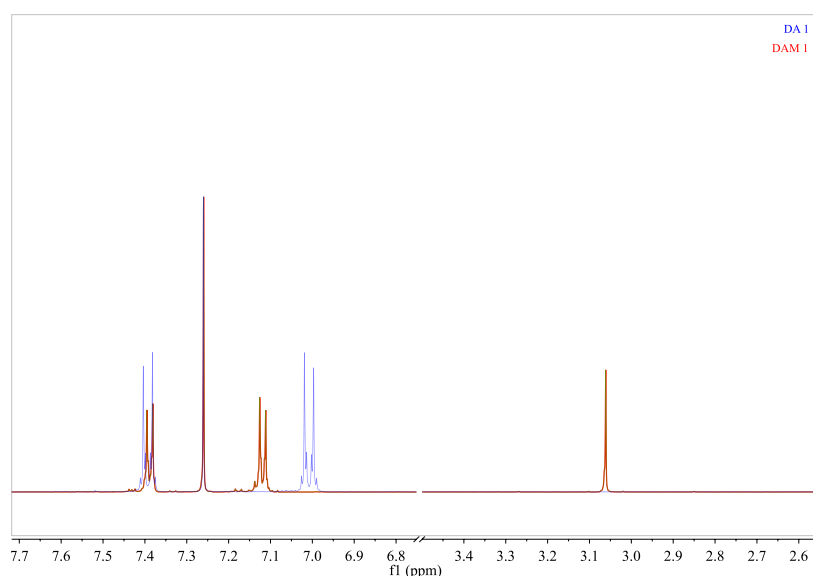
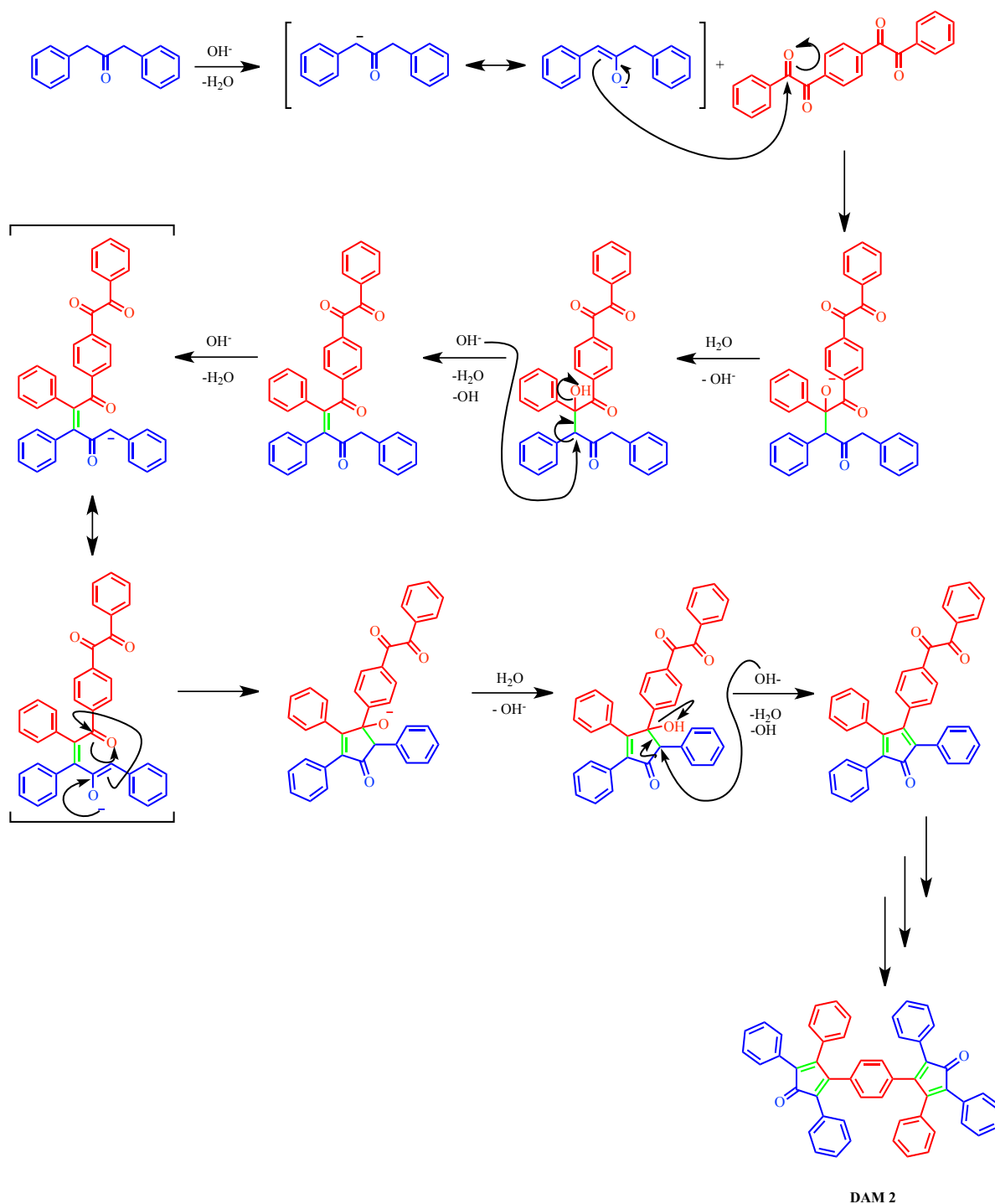


Abbildung 24: Ausschnitte der ^1H -NMR Spektren von **DAM 1** im Vergleich zu **DA 1**

Im ^1H -NMR Spektrum von **DAM 1** können drei Signale beobachtet werden. So ist im aromatischen Bereich ein tieffeldverschobenes Multiplett bei 7,36 - 7,40 ppm zu sehen, welches den Protonen in den Positionen 3 und 5 der Phenylringe zugeordnet werden kann. Die Protonen der Positionen 2 und 6 erzeugen ein weiteres Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 7,09 - 7,15 ppm. Bei 3,06 ppm befindet sich das Singulett der Protonen der Ethinylgruppen. Im ^{13}C -NMR Spektrum sind die erwarteten Signale im aromatischen Bereich zu erkennen. Mit einer Verschiebung von 146,2 ppm ist das Signal des Kohlenstoffes in Position 4 der Phenylsubstituenten zu erkennen. Die unsubstituierten Kohlenstoffe dieser Substituenten zeigen Signale bei 131,7 sowie 130,7 ppm. Der Kohlenstoff mit aliphatischer Substitution zeigt ein Signal bei 120,3 ppm. Ein Signal bei 64,8 ppm kann dem aliphatischen Kohlenstoff zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung dieser Signale im Vergleich zu dem Spektrum der bromierten Vorstufe ist nur marginal. Daneben sind bei einer Verschiebung von 83,2 und 81,6 ppm die im Vergleich zur Vorstufe neuen Signale der Ethinylfunktion zu erkennen. Ein Masse-Ladungsverhältnis von 416 konnte detektiert werden und entspricht der Masse der Zielverbindung.

3.2.2.2 Synthese von 4,4'-(1,4-Phenylen)bis(2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dienon) (DAM 2)

Die Darstellung von 4,4'-(1,4-Phenylen)bis(2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dienon) (**DAM 2**) ausgehend von Dibenzylketon mit Diphenylpropan-2-on⁷² folgt einer doppelten, gekreuzten Aldolreaktion. Hierbei erfolgt die zweite Aldolreaktion intramolekular und führt durch einen Ringschluss zu einem Cyclopentadiensystem. Diese doppelte Aldolreaktion wird zum Aufbau von **DAM 2** zweimal durchlaufen.



Reaktionsschema 11: Reaktionsmechanismus zum Aufbau von **DAM 2**

Die Durchführung der Reaktion erfolgt in Butan-1-ol mit Triton-B als Base in der Wärme. Das erhaltene Rohprodukt wird aus einem Benzol/Ethanol-Gemisch umkristallisiert.

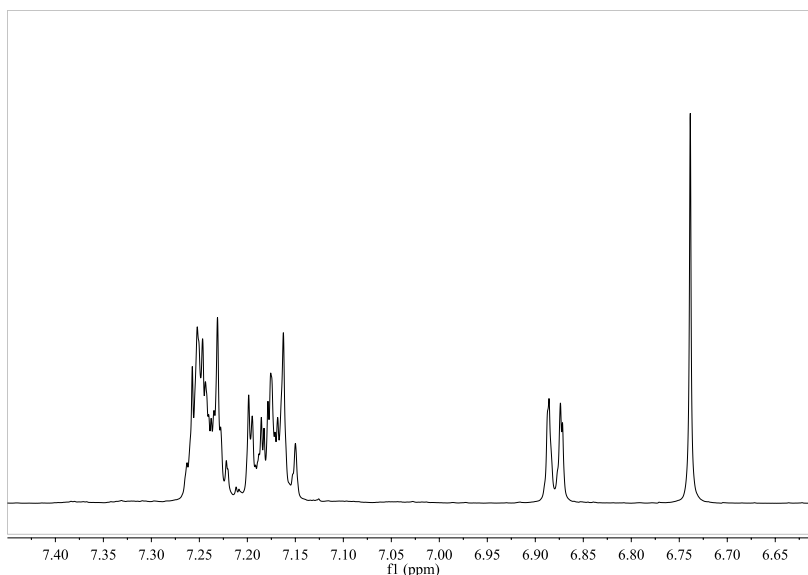
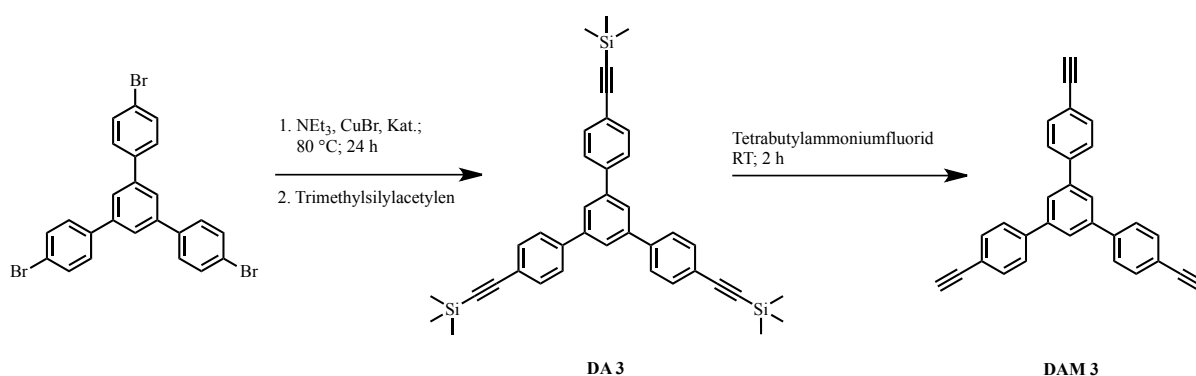


Abbildung 25: Ausschnitt vom ^1H -NMR Spektrum von **DAM 2**

Im ^1H -NMR Spektrum ist bei einer chemischen Verschiebung von 7,24 - 7,26 ppm beziehungsweise 7,15 - 7,21 ppm jeweils ein Multipllett zu sehen. Diese Multiplletts sind den Protonen in den Positionen 2 und 6, sowie 3 und 5 der Phenylsubstituenten zuzuordnen. Die Protonen in den Positionen 4 der Phenylringe erzeugen ein Dublett bei 6,87 ppm. Der die beiden Cyclopentadieneinheiten verbrückende Phenylring erzeugt aufgrund der Symmetrie seiner vier Protonen ein Singulett bei 6,74 ppm. Das ^{13}C -NMR Spektrum zeigt aufgrund der Symmetrie des Moleküls Signale für vier Phenylringe und den Cyclopentadienonring. Für diesen ist ein Signal der Carbonylfunktion bei 200,8 ppm erkennbar. Das Signal der zu der Carbonylfunktion α -ständigen Kohlenstoffe liegt bei einer Verschiebung von 125,7 und 125,4 ppm. Die β -ständigen Kohlenstoffe zeigen ihre Signale bei 154,6 und 154,5 ppm. Für die Kohlenstoffe der Phenylringe sind die vierzehn Signale in einem Bereich von 127,9 - 133,6 ppm erkennbar. Die Untersuchung mittels FD-MS ergibt ein Masse-Ladungsverhältnis von $m/z = 689$, was der Molmasse der Zielverbindung **DAM 2** entspricht.

3.2.2.3 Synthese von 1,3,5-Tris(4-ethinylphenyl)benzol (DAM 3)

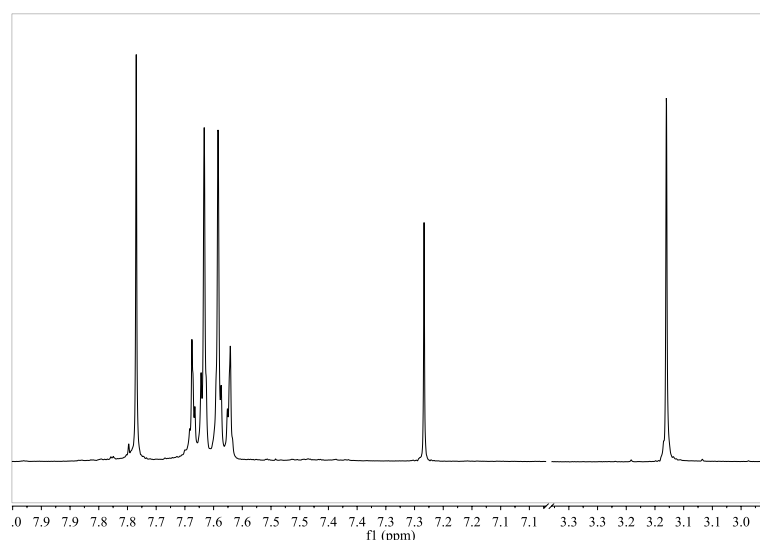


Reaktionsschema 12: Syntheseroute zur Darstellung von DAM 3

Für die Darstellung eines weiteren, mehrfach Ethinyl-funktionalisierten Monomerbausteins wird analog zu der Synthese von **DAM 1** eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung durchgeführt. Als Grundgerüst wird kommerziell erhältliches, dreifach funktionalisiertes 1,3,5-Tris(4-bromphenyl)benzol verwendet und mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt. Durch Entschützen der Dreifachbindung mit Tetrabutylammoniumfluorid wird die Zielverbindung 1,3,5-Tris(4-ethinylphenyl)benzol (**DAM 3**) erhalten.

Die Sonogashira-Hagihara-Kupplung erfolgt unter inerten Bedingungen in Benzol in der Wärme. Das erhaltene Rohprodukt **DA 3** wird ohne weitere Aufarbeitung und Analytik im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

Als nächster Schritt erfolgt das Entschützen der Ethinylfunktionen durch eine Reaktion mit Tetrabutylammoniumfluorid in Benzol unter Schutzgasatmosphäre. Eine abschließende Reinigung des erhaltenen 1,3,5-Tri(4-ethinylphenyl)benzols (**DAM3**) erfolgt säulenchromatisch über Kieselgel mit einem 1:1 Gemisch aus Pentan und Toluol als Eluent.

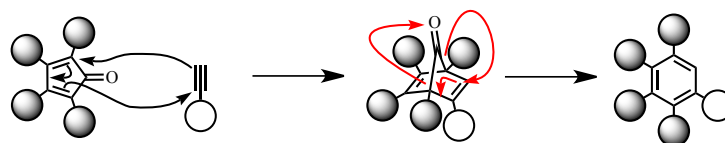

 Abbildung 26: Ausschnitt vom ^1H -NMR Spektrum von **DAM 3**

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist ein Singulett der Protonen des zentralen Benzolringes bei einer Verschiebung von 7,78 ppm zu erkennen. Die Protonen der Phenylsubstituenten zeigen als Aufspaltungsmuster zwei sich überlagernde Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 7,63 beziehungsweise 7,68 ppm. Das Singulett bei 3,18 ppm ist den Protonen der Ethinylgruppen zuzuordnen. Eine Untersuchung mit APLI-MS ergibt ein Masse-Ladungsverhältnis von $m/z = 378$, was dem Molekulargewicht des Monomers entspricht.

3.2.3 Synthese und Charakterisierung der Polymernetzwerke

3.2.3.1 Allgemeine Synthesebeschreibung

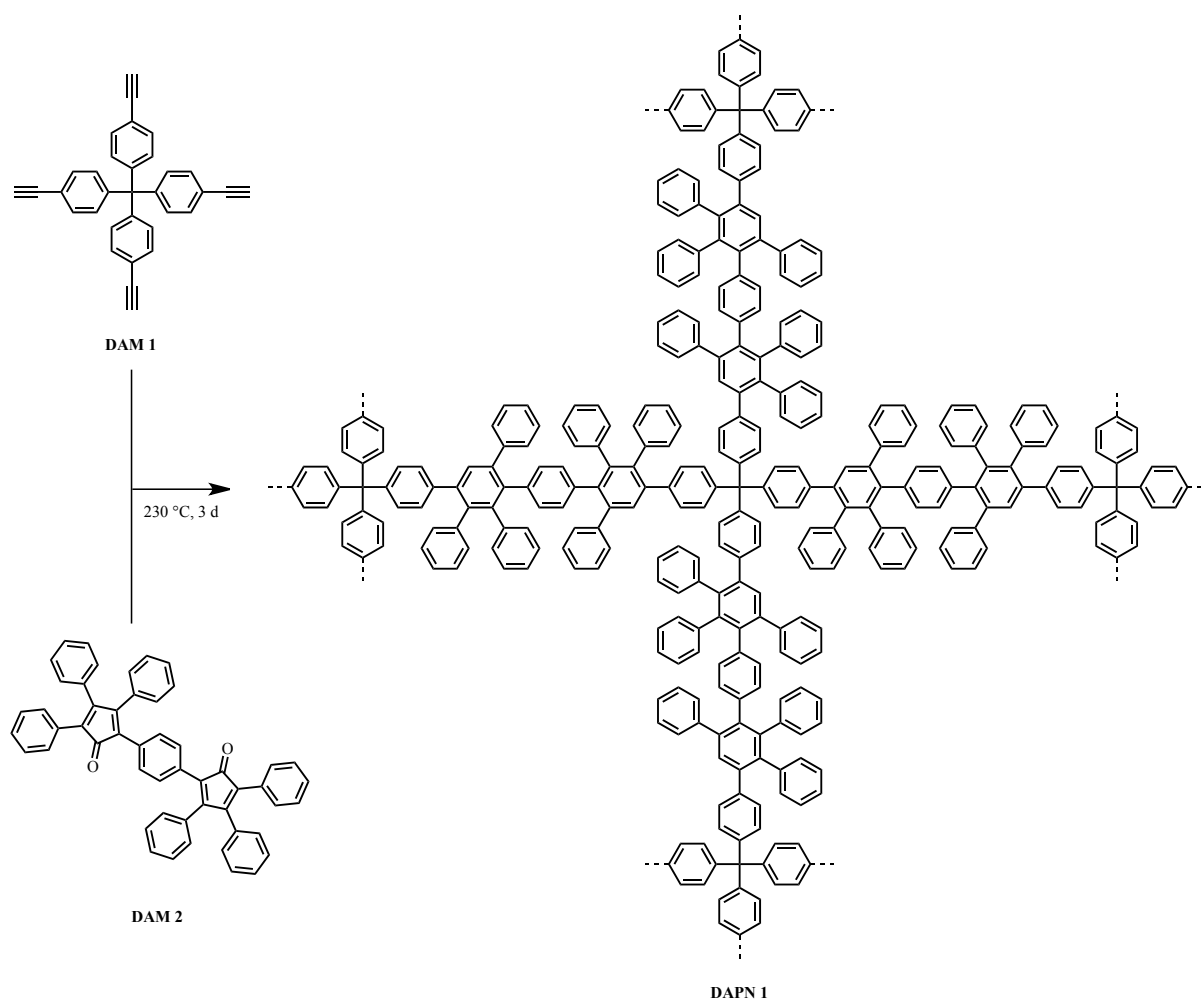
Die Darstellung der Polymernetzwerke erfolgt unter inerten Bedingungen in der Hitze. Für die verwendeten Reaktionsbedingungen wird Diphenylether als Lösungsmittel eingesetzt. Bei der Reaktion des hier verwendeten Diens mit den Dienophilen entsteht temporär ein Bicyclus. Dieser besteht aus einem Sechsring mit zwei Doppelbindungen und einer Carbonylbrücke. In einer Folgereaktion wird Kohlenstoffmonoxid eliminiert und somit aus dem Cyclopentadiensystem im Dien ein Benzolring im Polymernetzwerk.



Reaktionsschema 13: Schematischer Ablauf der Diels-Alder-Reaktion für die Synthese der Polymernetzwerke **DAPN 1** und **DAPN 2**

Während der Reaktion entstehendes Kohlenmonoxid wird durch regelmäßiges Spülen mit Argon aus der Reaktion entfernt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird der entstandene Feststoff durch Filtration isoliert. Für die Entfernung von vorhandenen Monomerrückständen und Lösungsmittelresten wird mit verschiedenen, niedrig siedenden Lösungsmitteln gewaschen. Im Anschluss erfolgt eine Trocknung und Charakterisierung des Polymernetzwerkes. Hierfür stehen Methoden zur Verfügung, welche im Festkörper erfolgen, wie Festkörper $^{13}\text{C-NMR}$, thermogravimetrische Untersuchungen, IR-Spektroskopie und letztlich die Sorptionsuntersuchungen.

3.2.3.2 Synthese und Charakterisierung von DAPN 1


Reaktionsschema 14: Reaktion zur Darstellung des Polymernetzwerks **DAPN 1**

Das Polymernetzwerk **DAPN 1** wird entsprechend der allgemeinen Synthesebeschreibung aus Kapitel 3.2.3.1 bei 230 °C über einen Zeitraum von drei Tagen hergestellt. Für eine Untersuchung zum Einfluss der Trocknungsmethode auf die spezifische Oberfläche wird die Probe aufgeteilt. Ein Teil wird konventionell im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Der zweite Teil wird in Ethanol suspendiert und am Gefriertrockner getrocknet. Als dritte Methode wird die Methode der Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid verwendet.

Die thermogravimetrische Untersuchung einer Mischung der Monomere zeigt im Temperaturbereich von 100 bis 250 °C eine Stufe mit einem Gewichtsverlust von etwa 1,8 Gew.%. Dies entspricht etwa der Hälfte des erwarteten Gewichtsverlustes durch die Abspaltung von Kohlenmonoxid. Ein Nachweis von Kohlenmonoxid konnte erfolgreich durchgeführt werden. In einer TGA des Polymernetzwerkes konnte eine thermische Stabilität bis etwa 550 °C festgestellt werden.

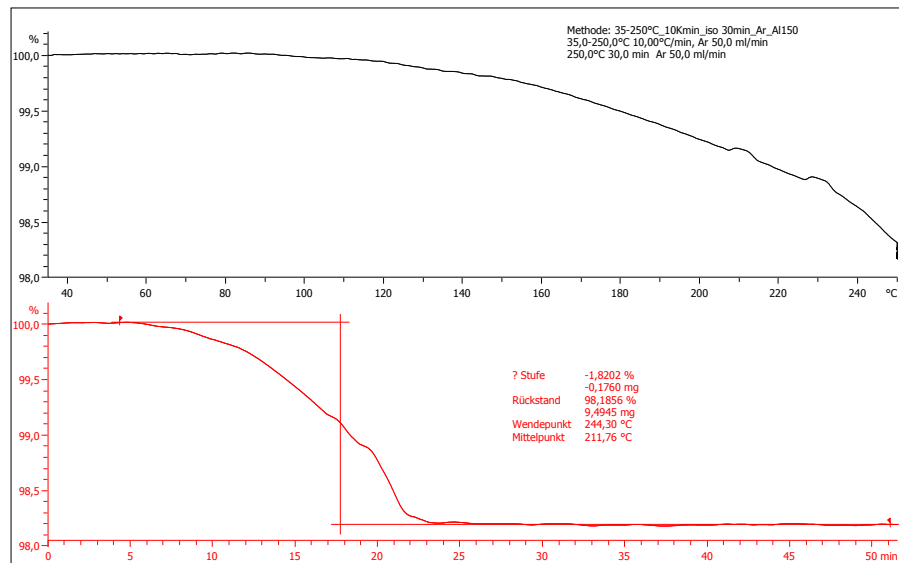


Abbildung 27: Thermogravimetrische Analyse einer Mischung aus DAM 1 und DAM 2

Im Festkörper ^{13}C -NMR Spektrum sind im aromatischen Bereich drei Signale bei 138, 129 und bei 124 ppm zu erkennen.

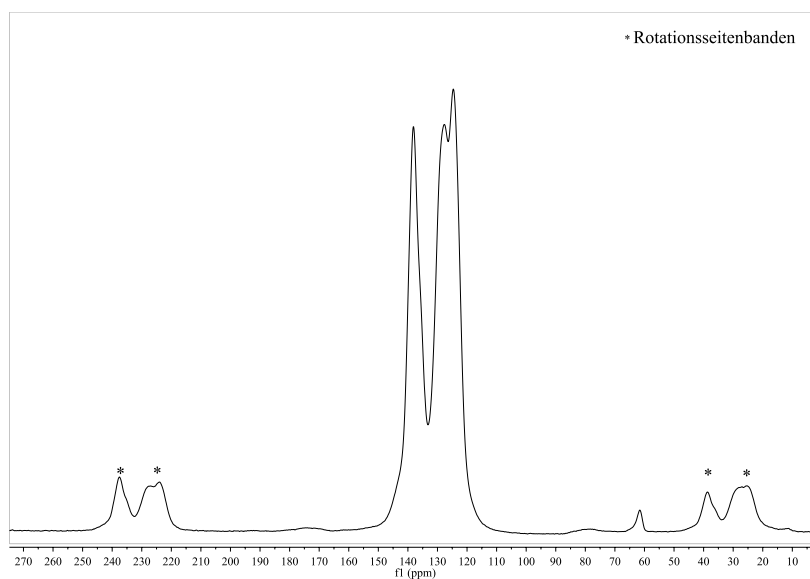
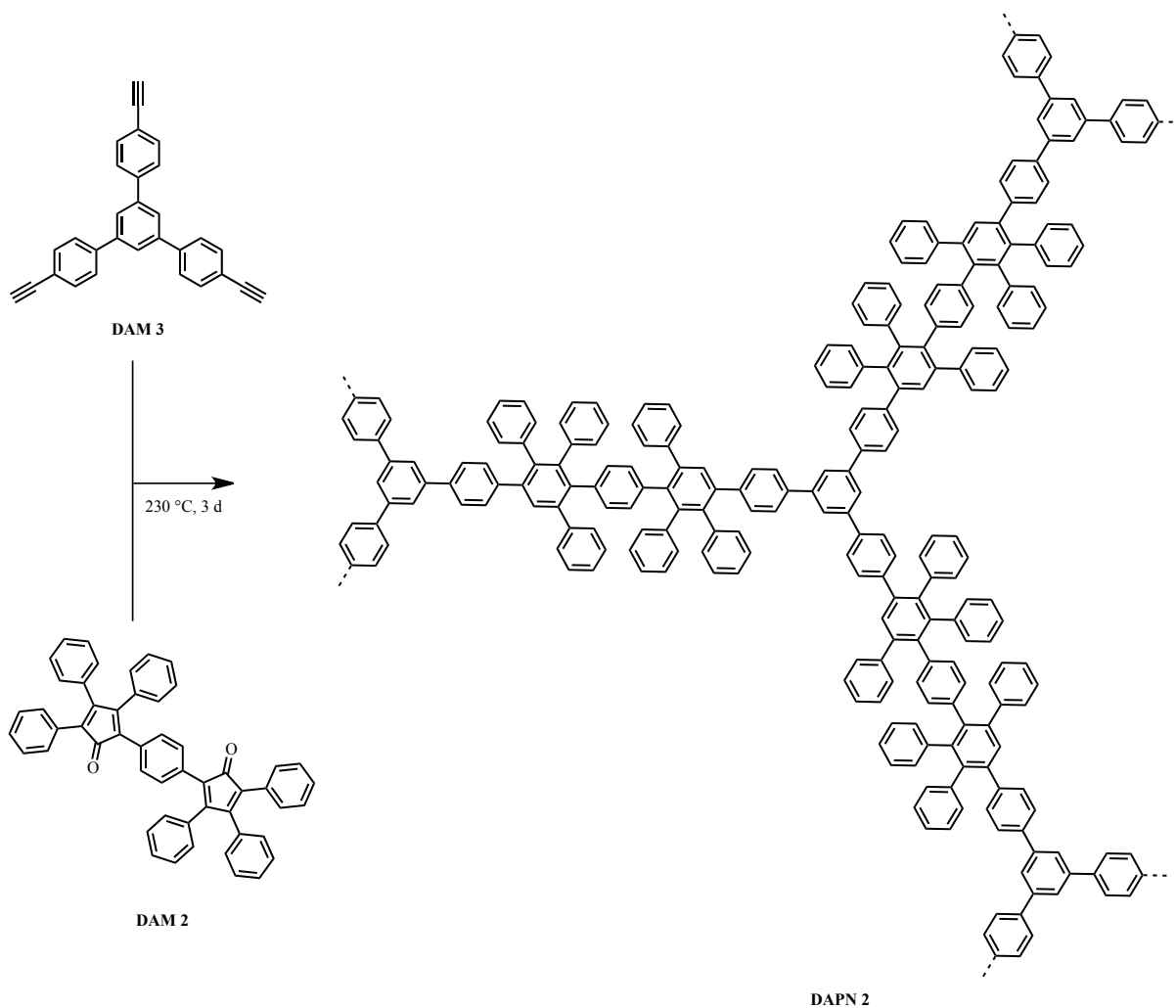


Abbildung 28: Festkörper ^{13}C -NMR Spektrum des Polymernetzwerkes DAPN 1

Im aliphatischen Bereich ist bei einer Verschiebung von 62 ppm das Signal der Methankerne der ursprünglichen Monomereinheiten DAM 1 erkennbar.

3.2.3.3 Synthese und Charakterisierung von DAPN 2



Reaktionsschema 15: Reaktion zur Darstellung des Polymernetzwerks **DAPN 2**

Das Polymernetzwerk **DAPN 2** wird anhand der allgemeinen Synthesebeschreibung bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C mit einer Reaktionsdauer von drei Tagen hergestellt. Aufgrund der Erkenntnisse der Sorptionsmessungen von **DAPN 1** wird **DAPN 2** nur mit überkritischem Kohlendioxid getrocknet.

Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von 400 °C.

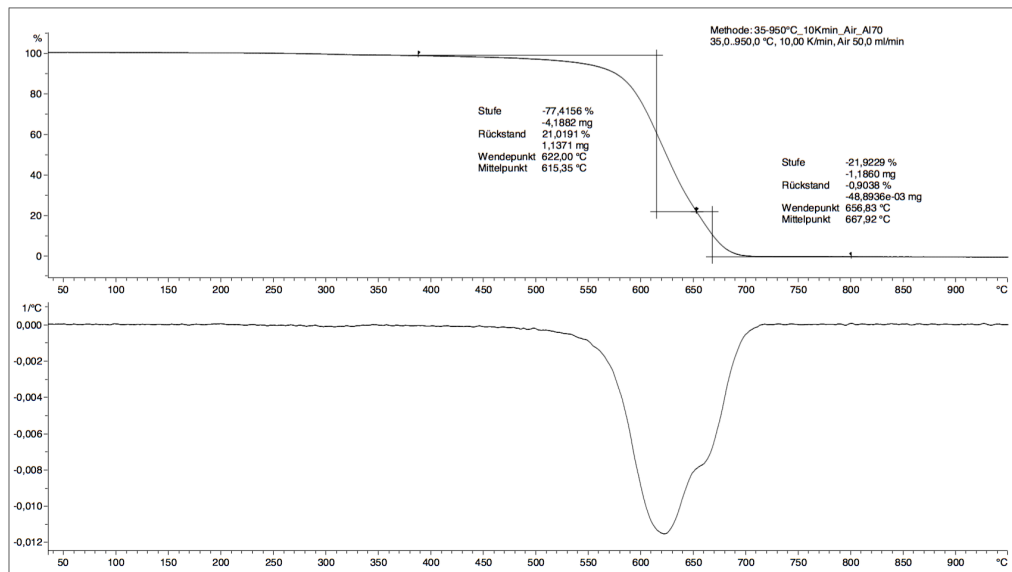


Abbildung 29: Thermogravimetrische Analyse von Polymernetzwerk DAPN 2

Das ^{13}C -NMR Spektrum im Feststoff zeigt drei Signalbereiche im aromatischen Bereich. Diese liegen bei chemischen Verschiebungen von 138, 128 sowie 124 ppm.

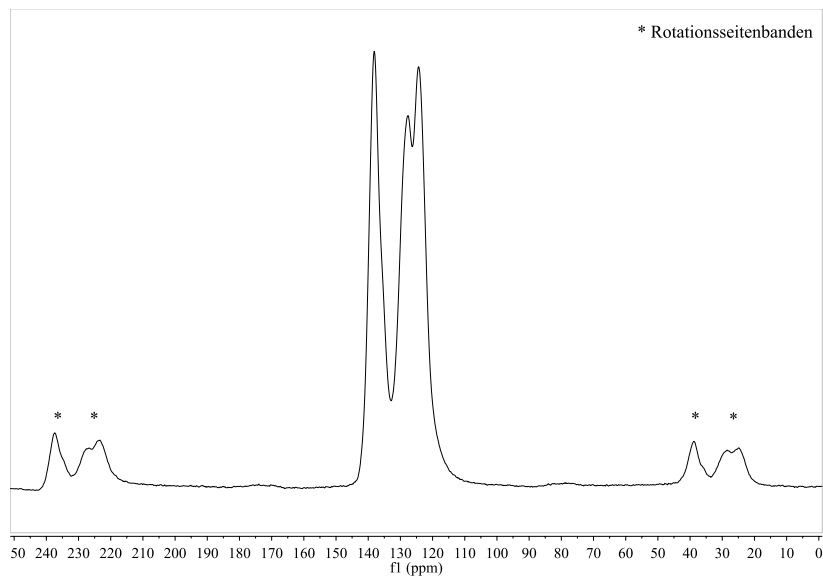


Abbildung 30: Festkörper ^{13}C -NMR von Polymernetzwerk DAPN 2

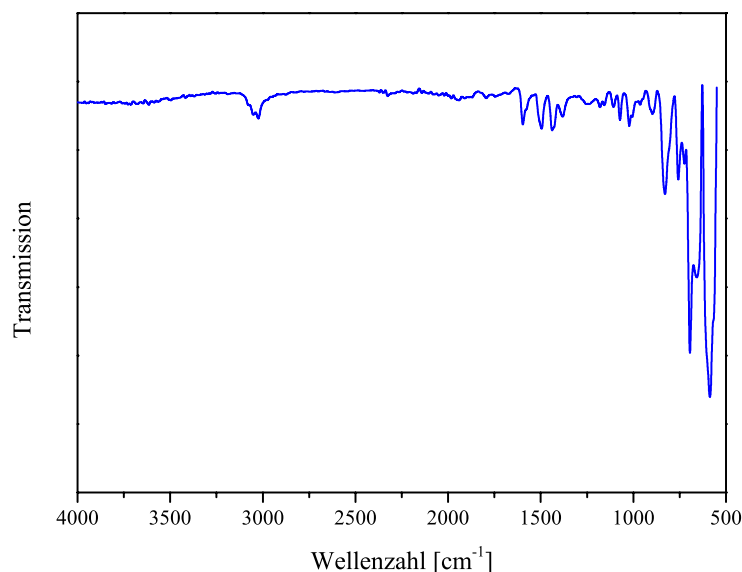


Abbildung 31: IR-Spektrum von Polymernetzwerk **DAPN 2**

Im IR-Spektrum sind die aromatischen Kohlenstoff-Wasserstoff Valenzschwingungen in den Banden bei $\nu = 3052$ und 3023 cm^{-1} sichtbar. Die Banden bei $\nu = 1596$, 1494 , 1438 und 1380 cm^{-1} können den Valenzschwingungen der aromatischen Doppelbindungen zugeordnet werden. Des Weiteren sind die aromatischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Deformationsschwingungen bei $\nu = 896$ sowie 829 cm^{-1} vorhanden.

3.2.4 Untersuchung der Sorptionseigenschaften

3.2.4.1 Sorptionseigenschaften von DAPN 1

Stickstoffsorption und BET-Oberfläche

Bei den Stickstoff-Sorptionsuntersuchungen werden verschiedene Möglichkeiten der Trocknung des Polymernetzwerkes auf ihre Auswirkungen auf die Sorptionseigenschaften verglichen. Zum Vergleich werden das herkömmliche Trocknen im Hochvakuum, eine Trocknung mittels Gefriertrocknens aus Ethanol und die in dieser Arbeit standardmäßig verwendete Methode der Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid benutzt. In Abbildung 32 sind die Sorptionsisothermen von **DAPN 1**, getrocknet mit überkritischem Kohlendioxid, dargestellt.

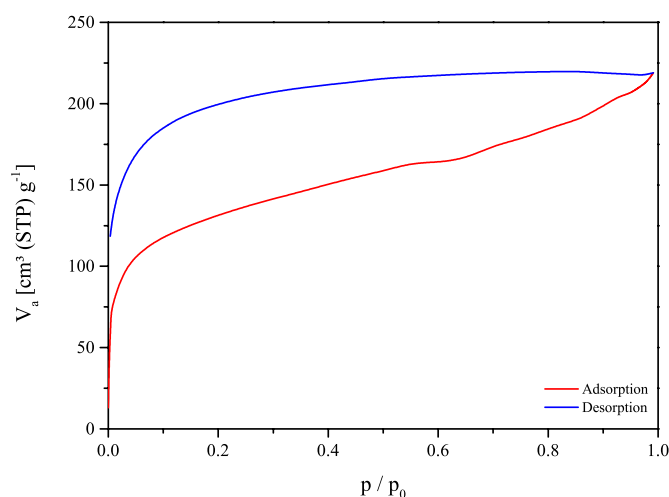


Abbildung 32: Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme von **DAPN 1**

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme folgt im Bereich der sehr niedrigen Relativdrücke nahezu der Ordinate, bevor sich ihre Steigung zunehmend verflacht. Ab einem Relativdruck von etwa 0,1 folgt die Isotherme einem nahezu linearen Verlauf. Erst bei höherem Relativdruck erfolgt ein erneut stärkerer Anstieg. Hieraus lässt sich schließen, dass bei niedrigem Relativdruck eine große Menge an Stickstoff aufgenommen werden kann, bevor der Druck ansteigt. Dieser Verlauf der Isothermen entspricht dem Verlauf des Isothermentyps I nach IUPAC.² Nach dieser Definition ist ein solcher Verlauf typisch für mikroporöse Materialien. Die Desorptionsisotherme hat ihren Ursprung im Maximum der Adsorptionsisotherme und bleibt auf diesem Niveau relativ stabil bis in den Bereich niedrigen Relativdrucks. Dort beginnt bei einem Relativdruck von knapp unter 0,2 ein einer Exponentialfunktion ähnlicher Verlauf der Isotherme, welcher sich dann der Ordinate annähert. Ein Schnittpunkt mit der Adsorptionsisotherme ist nicht zu beobachten, weshalb die Hysterese als offen bezeichnet wird. Diese Art der Hysterese deutet auf „ink-bottle“-förmige Poren hin und kann als Typ H2-Hysterese nach IUPAC² klassifiziert werden.

Trocknungsmethode	Hochvakuum	Gefriertrocknung	Überkrit. CO ₂
BET-Oberfläche [m ² /g]	123	32	531

Tabelle 20: Vergleich der BET-Oberflächen von **DAPN 1** nach Trocknungsmethode

Aus den Adsorptionsisothermen der nach unterschiedlichen Methoden getrockneten Proben von **DAPN 1** können die Oberflächen nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller ermittelt werden. Bei der Methode des Gefriertrocknens mit Ethanol konnte ein Quellen des Polymernetzwerkes beobachtet werden. Die BET-Oberfläche der Probe mit dieser

Trocknungsmethode ist mit $32 \text{ m}^2/\text{g}$ sehr gering. Bei der im Hochvakuum getrockneten Probe ist eine deutlich größere Oberfläche von $123 \text{ m}^2/\text{g}$ zu beobachten. Die größte Oberfläche wird bei der Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid erreicht. Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse von Preis *et al.* bestätigt.⁵⁸ Auf diese Weise konnte eine Oberfläche von $531 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt werden. Demnach kann ein Einfluss der Trocknungsmethode auf die BET-Oberfläche von **DAPN 1** festgestellt werden. Die Ursache hierfür kann unter anderem in der Zugänglichkeit von Poren liegen. Durch die Behandlung mit überkritischem Kohlendioxid werden beispielsweise in den Poren verbliebene Lösungsmittelreste besser entfernt als im Hochvakuum oder durch Gefriertrocknung.

Weitere Sorptionsuntersuchungen

Neben der Bestimmung der BET-Oberfläche durch Sorptionsmessungen mit Stickstoff wurde auch das Sorptionsverhalten für Gase wie Wasserstoff, Kohlendioxid sowie Methan untersucht. Die Messungen mit Wasserstoff wurden bei identischen Bedingungen zur Stickstoffsorption durchgeführt. Für die Untersuchung der Sorptionseigenschaften für Kohlendioxid und Methan wurde eine Temperatur von 293 K verwendet. Die Ergebnisse der Untersuchungen für die beschriebenen Gase sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Trocknungsmethode	Hochvakuum	Gefriertrocknung	Überkrit. CO ₂
γ_{H_2} [Gew. %]	0,72	0,61	0,74
γ_{CO_2} [Gew. %]	3,10	3,24	3,32
γ_{CH_4} [Gew. %]	0,35	0,40	0,42

Tabelle 21: Vergleich der Aufnahmekoeffizienten γ verschiedener Gase von **DAPN 1**

Bei der Betrachtung der Aufnahmekapazitäten von **DAPN 1** für Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid ist zu erkennen, dass nur geringe Unterschiede bezüglich der Trocknungsmethode vorhanden sind. Als allgemeiner Trend kann beobachtet werden, dass die Kapazitäten bei der Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid bei allen Gasen am höchsten sind.

Im Gegensatz zu den BET-Oberflächen ist bei den Aufnahmekapazitäten für Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan kein Einfluss der Trocknungsmethode feststellbar. Dies kann mit dem bei der Messung verwendeten Relativdruck erklärt werden. Während die BET-Oberfläche bei geringem Relativdruck berechnet wird, werden die Gasaufnahmekapazitäten für Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan im Bereich hoher Relativdrücke bestimmt.

Aus den Sorptionsuntersuchungen können entsprechend der Beschreibung aus Kapitel 1.6 die für die bei den Messparametern geltenden Henry-Konstanten bestimmt werden. Aus diesen können bei gleichen Bedingungen die Selektivitäten für Gasgemische berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Trocknungsmethode	Hochvakuum	Gefriertrocknung	Überkrit. CO ₂
$K_H(N_2)$ [cm ³ /g*torr]	0,861	2,235	2,419
$K_H(H_2)$ [cm ³ /g*torr]	0,801	0,331	0,820
S_{N_2/H_2}	1,1	6,8	3,0
$K_H(CO_2)$ [cm ³ /g*torr]	0,158	0,136	0,169
$K_H(CH_4)$ [cm ³ /g*torr]	0,049	0,042	0,058
S_{CO_2/CH_4}	3,2	3,2	2,9

Tabelle 22: Übersicht der Henry-Konstanten und Selektivitäten von **DAPN 1**

Anhand von Tabelle 22 ist erkennbar, dass die größten Stickstoff-Wasserstoff-Selektivitäten mit 6,8 bei der Methode der Gefriertrocknung generiert werden. Für die Kohlendioxid-Methan-Selektivität sind keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Trocknungsmethoden feststellbar. So liegt die größte Kohlendioxid-Methan-Selektivität bei 3,2 für die im Hochvakuum und durch Gefriertrocknung getrockneten **DAPN 1**.

3.2.4.2 Sorptionseigenschaften von DAPN 2

Stickstoffsorption und BET-Oberfläche

Die Stickstoffsorptionsuntersuchungen von **DAPN 2** wurden bei einer Temperatur von 77 K und 1 bar durchgeführt. In Abbildung 33 sind die erhaltenen Adsorptionsisotherme sowie die Desorptionsisotherme abgebildet. Die Trocknung erfolgte hierbei, basierend auf den Resultaten der Untersuchungen mit **DAPN 1**, nur mit überkritischem Kohlendioxid.

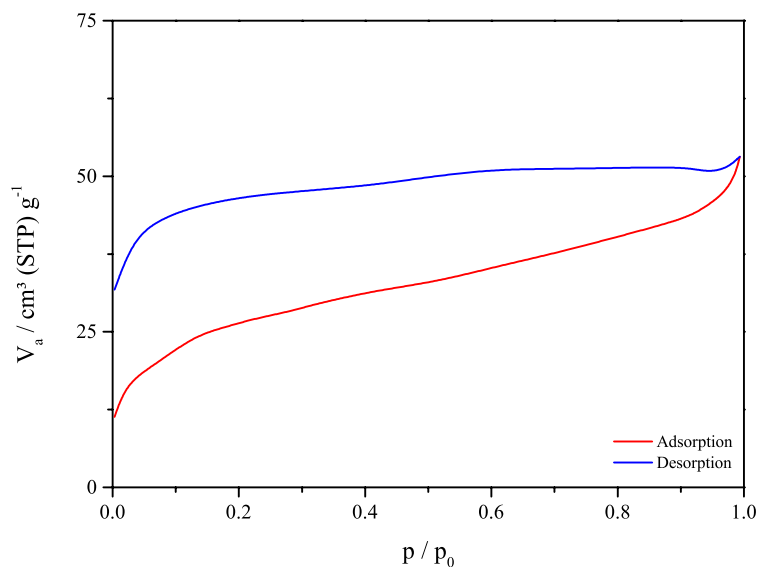


Abbildung 33: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme von **DAPN 2**

Im Verlauf der Adsorptionsisotherme ist im Bereich der sehr geringen Relativdrücke ein starker Anstieg zu erkennen. Dieser ist nicht so stark ausgebildet wie bei **DAPN 1**, dennoch ist hier eine starke Adsorption von Stickstoff zu beobachten, ohne das ein signifikanter Druckanstieg erfolgt. Die Steigung der Isotherme verflacht im Bereich des mittleren Relativdrucks zunehmend, bevor bei hohem Relativdruck ein erneuter starker Anstieg erkennbar ist. Dieser Verlauf kann daher dem Isothermentyp I zugeordnet,² und somit **DAPN 2** als mikroporös bezeichnet werden. Die Desorptionsisotherme bleibt nach einem kurzen und geringen Abstieg über einen großen Relativdruckbereich auf einem Plateau, bevor im Bereich des niedrigen Relativdrucks ein starker Abfall erfolgt. Diese Art der offenen Hysterese gleicht der Hystereseform H2 nach IUPAC² und deutet auf eine "ink-bottle" Form der Poren hin.

Anhand der Adsorptionsisotherme kann für **DAPN 2** eine nur geringe BET-Oberfläche von 96 m²/g berechnet werden. Sie fällt damit etwa 80 % geringer aus, als bei dem vergleichbaren **DAPN 1**. Dies kann auf eine unzureichende Vernetzung und schlechte Ausbeuten bei der Reaktion zurückzuführen sein, so dass keine ausreichende Anzahl an Poren generiert werden konnte.

Weitere Sorptionsuntersuchungen

Mit Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan werden ebenfalls Sorptionsuntersuchungen durchgeführt. Hierbei werden für die Untersuchung der Sorptionseigenschaften von **DAPN 2** für Wasserstoff dieselben Bedingungen wie bei den Untersuchungen für die BET-Oberfläche angewendet. Untersuchungen für Kohlendioxid und Methan werden mit einer höheren Temperatur von 293 K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Adsorbat	N ₂	H ₂	CO ₂	CH ₄
γ [gew.%]	-	0,67	3,04	0,36
K _H [cm ³ /g*torr]	0,536	0,510	0,154	0,050

Tabelle 23: Aufnahmekoeffizienten und Henry-Konstanten verschiedener Gase von **DAPN 2**

Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass die Werte für die Aufnahmekapazitäten von **DAPN 2** ähnlich denen von **DAPN 1** sind, jedoch geringfügig niedriger. Aus den Henry-Konstanten wird eine sehr geringe Stickstoff-Wasserstoff-Selektivität von 1,1 berechnet. Mit einem Wert von 3,1 liegt die Kohlendioxid-Methan-Selektivität auf einem vergleichbaren Level wie die für von **DAPN 1**.

3.3 Zusammenfassung

Die Synthese von mikroporösen Polymernetzwerken über Diels-Alder-Reaktionen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Hierfür verwendete Monomerbausteine sind in wenigen Synthesestufen und guten Ausbeuten zugänglich. Ein Vergleich der Trocknungsmethoden hat gezeigt, dass die Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid konstant zu höheren BET-Oberflächen führt, als die alternativen Trocknungsmethoden Gefriertrocknung und Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur. Da die Mikroporosität der vorgestellten Polymernetzwerke aus Diels-Alder-Reaktion intrinsisch ist, sollte die Zugänglichkeit der Poren nach Trocknung im Hochvakuum und nach dem Gefriertrocknen erschwert sein. Dies könnte zum einen auf verbliebene Lösungsmittelreste zurückgeführt werden, zum anderen könnte während der Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid eine Erweiterung von flexiblen Porenöffnungen erfolgen.

Die Aufnahmekoeffizienten für Wasserstoff liegt mit Werten von 0,67 - 0,74 Gew.% deutlich unter 1 Gew.% und auch unterhalb der Werte der thermisch dargestellten Polymernetzwerke. Die ermittelten Selektivitäten für Stickstoff und Kohlendioxid sind nur gering.

3.4 Experimenteller Teil

3.4.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Alle Reaktionen wurden, sofern notwendig, unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Chemikalien:

Alle verwendeten Chemikalien wurden in kommerziell erhältlichen Reinheiten der Firmen ABCR GmbH & Co KG, Fisher Scientific GmbH, Sigma-Aldrich Chemie GmbH oder TCI Deutschland GmbH verwendet.

NMR Spektroskopie:

Messungen erfolgten an einem Avance 400 oder Avance III 600 Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker. Die Signale werden relativ zu den Signalen der deuterierten Lösemittel detektiert. Festkörpermessungen erfolgten an einem Avance X der Firma Bruker.

Massenspektrometrie:

LC-MS: MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit vorgeschalteter HPLC-Trennung (Agilent 1100 Series).

LC-MS: MICROTOF der Firma Bruker Daltonik ohne HPLC-Trennung per Flow-Inject (Agilent 1100 Series).

APLI-MS: MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit APLI-Einheit bestehend aus: APCI-Quelle Bruker Daltonik Bremen und KrF*-Laser ATLEX-SI der Firma ATL.

GC-MS: GC 17A QP 5050 der Firma Shimadzu sowie 7890 GC kombiniert mit 5975C MSD der Firma Agilent Technologies.

FD-MS: Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD (MPI für Polymerforschung, Mainz).

IR Spektroskopie:

FT/IR-4200 der Firma Jasco, ATR-Einheit der Firma Specane.

Elementaranalyse:

Vario El Cube der Firma Elementar, in der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz.

Dünnschichtchromatographie:

Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey-Nagel, Schichtdicke 0,2 mm; Visualisierung mittels UV-Lampe mit $\lambda = 254$ nm oder 366 nm.

Thermogravimetrische Analyse (TGA):

Mettler/Toledo TGA/DSC1 Star System mit SDTA Sensor in kleinem Ofen.

Differential Scanning Calorimetry (DSC):

Perkin Elmer DSC 7 mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min.

BET Analyse / Gassorptionsmessungen:

Belsorp Max der Firma Bel Japan.

Stickstoffsorptionsmessungen: Stickstoff 5.0 der Firma Messer bei 77 K.

Wasserstoffsorptionsmessungen: Wasserstoff 5.0 der Firma Gase.de bei 77 K.

Kohlendioxidsorptionsmessungen: Kohlendioxid 4.8 der Firma bei 293 K.

Methansorptionsmessungen: Methan 5.0 der Firma Messer bei 293 K.

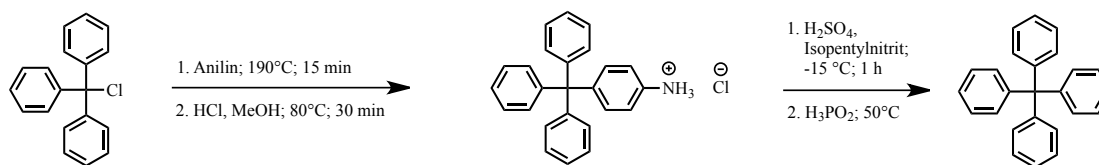
Gefriertrockner:

Es wurde mit einem Gerät alpha 1-2 LO plus der Firma Christ mit einem Vakuum von bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Zur Vorbereitung wird das Polymernetzwerk in Ethanol aufgeschwemmt und das Ethanol durch zyklisches Einfrieren und Auftauen im Vakuum entfernt.

Trocknung mit überkritischem CO₂:

Die Probe wird in 99,5 %igen Ethanol in die Kammer des Tousimis Samdri-795 auf eine Temperatur von -15 °C gekühlt. Das Ethanol wird durch spülen mit überkritischem Kohlendioxid entfernt und auf eine Temperatur von 40 °C aufgeheizt. Nach 15 Minuten wird der Druck langsam reduziert. Der Prozess aus Kühlen, Spülen, Heizen und Entlüften wird mit Zeiträumen von 1 h, 2,5 h und mindestens 12 h wiederholt.

3.4.2 Tetraphenylmethan (DA 1)



30,0 g (108,0 mmol) Triphenylmethanchlorid werden in einem 250 ml-Kolben vorgelegt und hierzu 25,5 ml (280,0 mmol) frisch destilliertes Anilin hinzugegeben. Unter Rühren wird die Mischung langsam auf 190 °C erhitzt und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, bevor auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Eine Lösung aus 40 ml 2N Salzsäure in 60 ml Methanol wird zu der abgekühlten Reaktionsmischung gegeben und das resultierende Reaktionsgemisch für 30 Minuten auf 80 °C unter Rühren erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 70 °C wird der Feststoff in 250 ml Dimethylformamid gelöst und auf -15 °C gekühlt. Es werden 20 ml (35,0 mmol) konzentrierter Schwefelsäure und 8 ml (59,5 mmol) Isopentylnitrit langsam hinzugegeben. Nach einer Stunde unter Rühren werden 40 ml (35,0 mmol) Hypodiphosphorsäure zugetropft und die Reaktionslösung auf 50 °C erwärmt. Es wird 2 Stunden gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist. Der entstandene Feststoff wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert und mit Dimethylformamid und Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgt mittels Umkristallisation aus Dichlormethan. Es werden 33,05 g (103,0 mmol; 96 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

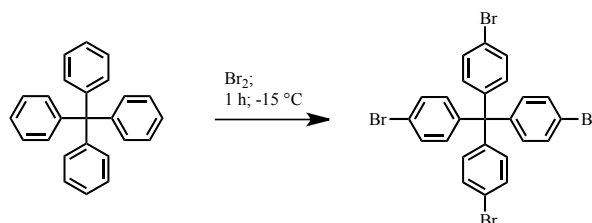
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K) δ [ppm] = 7,27-7,22 (m, 16H); 7,21-7,16 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 293 K) δ [ppm] = 147,2; 131,4; 127,6; 126,1; 65,5.

GC-MS (CI): m/z = 320.

3.4.3 Tetrakis(4-bromphenyl)methan (DA 2)



In einem 50 ml-Rundkolben werden 15,5 ml (300,0 mmol) Brom vorgelegt und mit Eiswasser gekühlt. Unter Rühren werden in kleinen Portionen 4,8 g (15,0 mmol) Tetraphenylmethan (**DA 1**) hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf -78 °C gekühlt und vorsichtig mit Ethanol verdünnt, bis kein Feststoff mehr ausfällt. Der erhaltene Feststoff

wird abfiltriert und mit gesättigter Natriumbisulfidlösung und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in Chloroform gelöst und durch Verdünnung mit Ethanol umkristallisiert. Es werden 7,9 g (12,4 mmol; 82 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

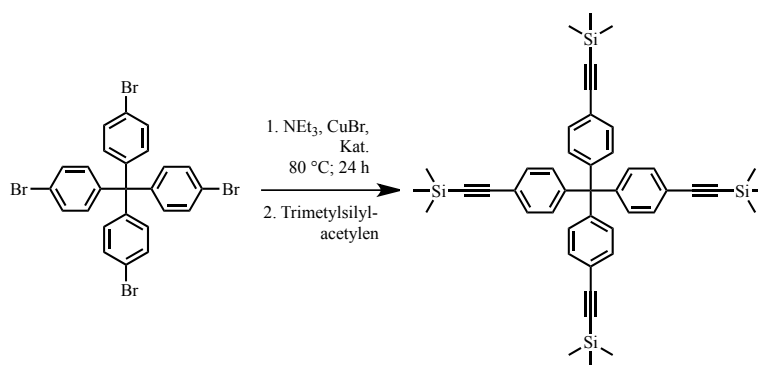
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 7,42 (d, $J = 8,7$ Hz, 8H); 7,03 (d, $J = 8,7$ Hz, 8H).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 144,4; 132,4; 131,1; 120,8; 63,6.

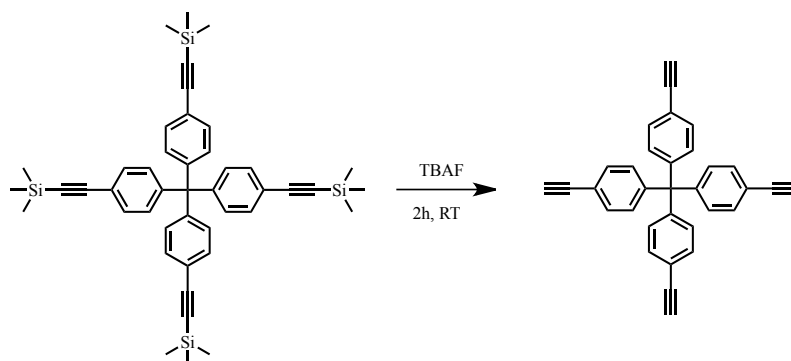
GC-MS (CI): $m/z = 400$.

3.4.4 Tetrakis(4-trimethylsilylethynylphenyl)methan (DA 3)



In einem 50 ml Schlenkcolben werden 6,79 g (10,7 mmol) Tetrakis(4-bromphenyl)methan in trockenem Benzol unter Argon gelöst. Es werden nacheinander 120 ml Triethylamin, 0,30 g (0,4 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 0,06 g (0,4 mmol) Kupfer(I)bromid hinzugegeben. Nach Zugabe von 9 ml (64,1 mmol) Trimethylsilylacetylen wird die Reaktionslösung unter Rühren für 24 Stunden auf 80°C erwärmt. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand in Diethylether aufgenommen. Die Lösung wird nacheinander mit 1N Salzsäure und Wasser extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es werden 7,77 g (11,0 mmol) Rohprodukt erhalten und ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

3.4.5 Tetrakis(4-ethynylphenyl)methan (DAM 1)



7,77 g (11,0 mmol) Tetrakis(4-trimethylsilylethynylphenyl)methan (**DA 3**) werden in einem 50 ml Rundkolben in trockenem Benzol gelöst und mit trockenem Acetonitril versetzt. 66 ml (66,0 mmol) einer 1 molaren Tetrabutylammoniumfluoridlösung werden hinzugegeben und die Lösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Lösung in 25 ml Wasser gegeben und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel mit einem Gradienten aus Hexan und Chloroform säulenchromatographisch gereinigt. Es werden 3,96 g (9,5 mmol; 89% nach 2 Stufen) eines farblosen Feststoffes erhalten.

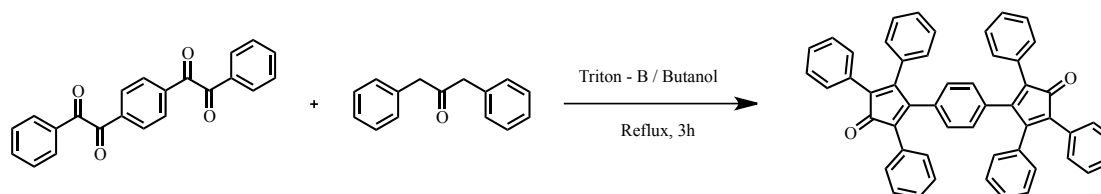
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 7,42 - 7,36 (m, 8H); 7,15 - 7,09 (m, 8H); 3,06 (s, 4H).

$^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 146,2; 131,7; 130,7; 120,3; 83,2; 81,6; 64,8.

GC-MS (CI): m/z = 416.

3.4.6 4,4'-(1,4-Phenylen)bis(2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dienon) (DAM 2)



5,0 g (14,6 mmol) Dibenzylketon (2,2'-(1,4-Phenylen)bis(1-phenylethan-1,2-dion)) werden in einem 250 ml Rundkolben vorgelegt und in 100 ml Butanol gelöst. Es werden 7,68 g (36,5 mmol) 1,3-Diphenylpropan-2-on hinzugegeben und 3 ml (7,3 mmol) einer 40 %igen Triton-B Lösung in Wasser zugeführt. Das Gemisch wird für eine Stunde unter Rückfluss

erhitzt und hiernach weitere 3 ml der Triton-B Lösung durch den Rückflusskühler zugegeben. Nach weiteren 2 Stunden Erhitzen unter Rückfluss wird die Reaktionslösung im Eisbad gekühlt. Entstandener Feststoff wird abfiltriert und der Niederschlag mit kaltem Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wird aus einer Mischung aus Benzol und Ethanol umkristallisiert. Als Produkt werden 8,56 g (12,4 mmol; 85%) eines dunkelvioletten Pulvers erhalten.

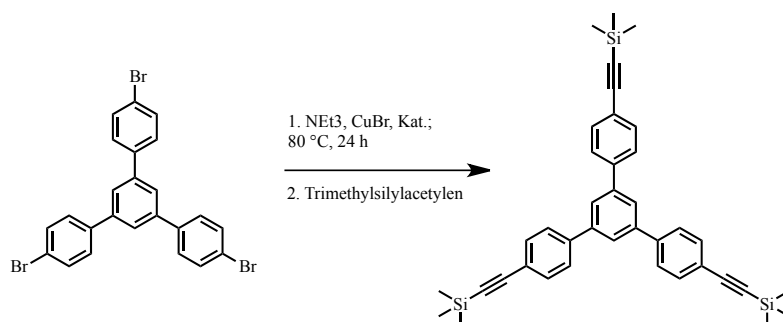
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 7,24 (m, 12H); 7,21 – 7,14 (m, 12H); 6,90 – 6,86 (d, 6H); 6,74 (s, 4H).

$^{13}\text{C-}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 200,8, 154,6; 154,5; 133,6; 132,8; 130,8; 130,7; 130,4; 130,3; 129,5; 129,3; 129,0; 128,4; 128,4; 128,2; 128,0; 127,9; 125,7; 125,4.

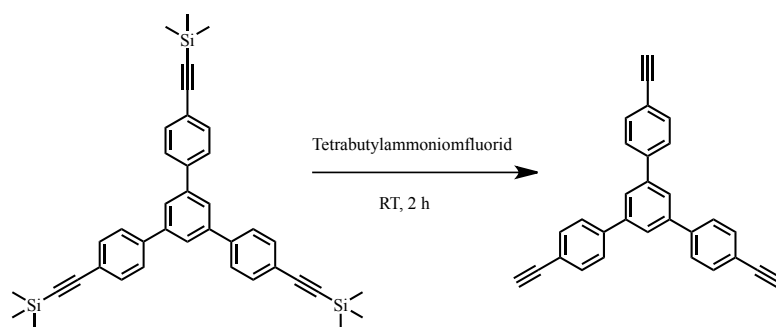
MS (FD): $[\text{M}^+]$ m/z = 689.

3.4.7 1,3,5-Tris(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzol (DA 4)



Unter Argon werden 2,50 g (4,6 mmol) 1,3,5,-Tris(4-bromphenyl)benzol in 50 ml trockenem Benzol gelöst. Nach der Zugabe von 0,13 g (0,2 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid, 0,03 g (0,2 mmol) Kupfer(I)bromid sowie 120 ml Triethylamin werden 3,2 ml (23,0 mmol) Trimethylsilylacetylen zugetropft, bevor die Reaktionsmischung für 24 Stunden auf 80 °C erwärmt wird. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand in Diethylether aufgenommen. Es folgt eine Extraktion mit 1M Salzsäure und Waschen mit Wasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung und Analytik im nächsten Syntheseschritt verwendet.

3.4.8 1,3,5-Tri(4-ethynylphenyl)benzol (DAM 3)



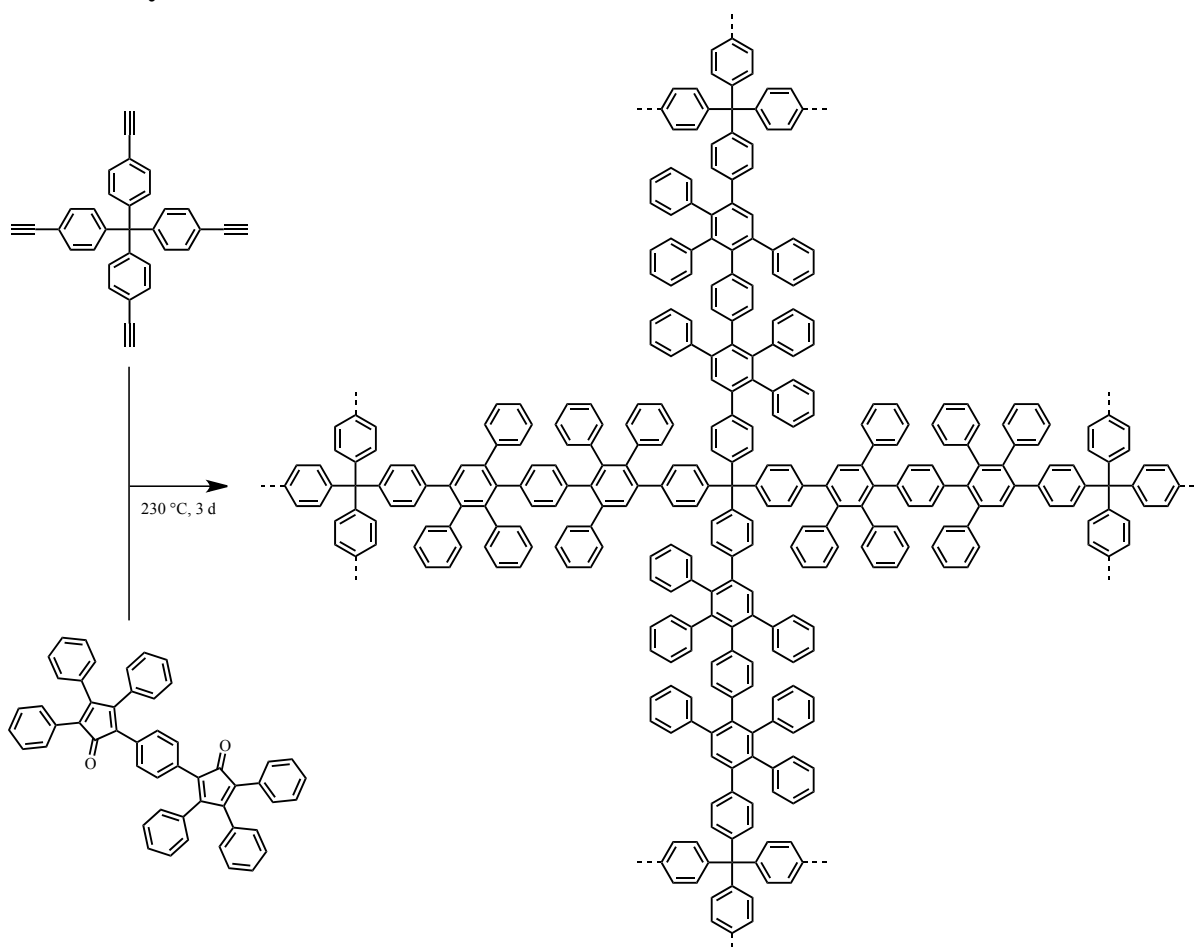
3,30 g (5,6 mmol) 1,3,5-Tris(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)benzol (**DA 4**) werden unter Argon in 50 ml trockenem Benzol gelöst und mit 75 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach Zugabe einer Lösung aus 6,94 g (25,0 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid und 0,92 g (25,0 mmol) Ammoniumfluorid in 25 ml Tetrahydrofuran wird für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird flashchromatographisch mit Pentan und Toluol (1:1) über Kieselgel gereinigt. Es werden 1,68 g (4,4 mmol; 79 %) eines farblosen Feststoffes isoliert.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 7,78 (s, 3H); 7,71 – 7,60 (m, 12H); 3,18 (s, 3H).

MS (APLI): $[\text{M}^+]$ m/z = 378.

3.4.9 Polymernetzwerk DAPN 1



In einem Schlenkkolben werden 0,40 g (1,0 mmol) Tetrakis(4-ethynylphenyl)methan (**DAM 1**) zusammen mit 1,33 g (1,9 mmol) 4,4'-(1,4-Phenylene)bis(2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dienon) (**DAM 2**) vorgelegt und unter Argon in 10 ml Diphenylether gelöst. Die Reaktionslösung wird für 3 Tage unter starkem Rühren auf 250 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 30 °C wird der erhaltene Feststoff abfiltriert, und mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird nacheinander mit Ethanol, Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran und Ethanol gewaschen. Im Anschluss wird der Feststoff in Ethanol suspendiert und mit überkritischem Kohlendioxid, im Hochvakuum oder durch Gefriertrocknen getrocknet. Es werden 1,54 g (92 %) eines hellbraunen Feststoffes erhalten.

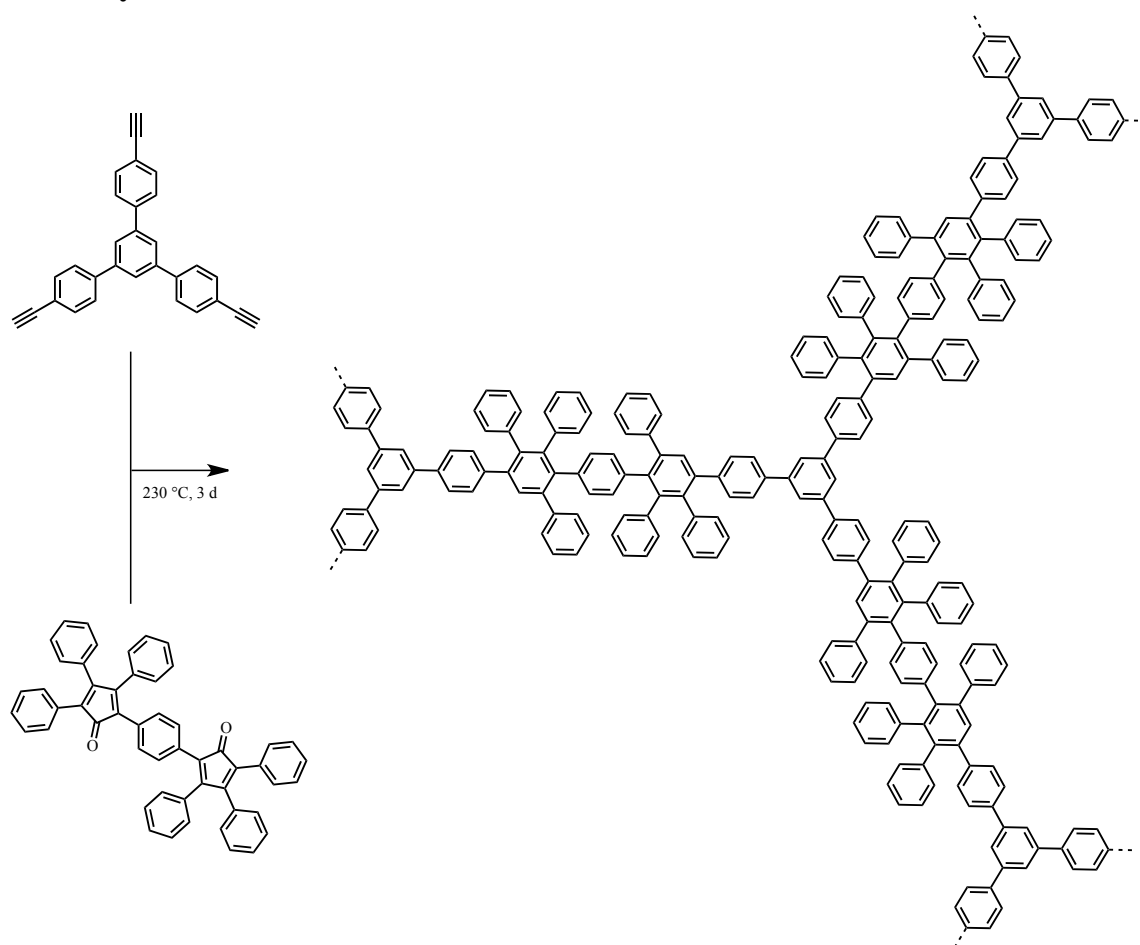
Analytik:

^{13}C -{H}-NMR (101 MHz, Feststoff, 293 K) δ [ppm] = 138; 129; 124; 61.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3052; 3023; 2979; 2919; 1598; 1575; 1494; 1438; 1378; 960; 894; 821.

Elementaranalyse: gefunden 93,48 % C; 5,40 % H, berechnet 94,18 % C; 5,82 % H.

3.4.10 Polymernetzwerk DAPN 2



Es werden 0,50 g (1,3 mmol) 1,3,5-Tris(4-ethynylphenyl)benzol (**DAM 3**) in einem Schlenkkolben zusammen mit 1,37 g (2,0 mmol) 4,4'-(1,4-Phenylene)bis(2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dienon) (**DAM 2**) vorgelegt und unter Argon in 10 ml Diphenylether gelöst. Die Reaktionslösung wird für 3 Tage unter starkem Rühren auf 250 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 30 °C wird der erhaltene Feststoff abfiltriert, und mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird nacheinander mit Ethanol, Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran und Ethanol gewaschen. Im Anschluss wird der Feststoff in Ethanol suspendiert und mit überkritischem Kohlendioxid getrocknet. Es werden 0,73 g (40 %) eines hellbraunen Feststoffes erhalten.

Analytik:

^{13}C -{H}-NMR (101 MHz, Feststoff, 293 K) δ [ppm] = 138; 129; 124; 61.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3052; 3023; 1596; 1494; 1438; 1380; 896; 829.

Elementaranalyse: gefunden 94,04 % C; 5,35 % H, berechnet 94,42 %C; 5,58 % H.

4 Mikroporöse Polymernetzwerke aus Säure-katalysierten Cyclotrimerisationsreaktionen

4.1 Motivation

Mikroporöse Polymernetzwerke aus Carbonyl-funktionalisierten Monomeren wurden bereits 2010 von Sprick *et al.* vorgestellt.⁵⁷ Die Darstellung dieser Netzwerke erfolgt hierbei in einer relativ milden und Übergangsmetall-freien Säurekatalyse. In einer Cyclotrimerisationsreaktion werden die Monomere an den Carbonylgruppen unter Kondensation durch die Bildung von Benzolkernen miteinander verknüpft. Da mit dieser Reaktion mit aromatischen Systemen wie Diketo-s-indacen (siehe Abbildung 34 rechts) bereits Oberflächen von bis zu 1650 m²/g erzielt wurden,⁵⁷ stellt die Untersuchung von anderen, strukturverwandten Aromaten als Monomerbaustein eine konsequente Entwicklung dar.

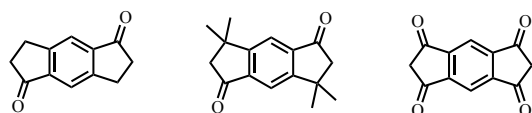


Abbildung 34: Carbonylfunktionalisierte Monomere von Sprick *et al.*⁵⁷

Diese Überlegung lagen auch Arbeiten von Samanta *et al.* in der Synthese von mikroporösen Polymernetzwerken aus makrozyklischen Monomerbausteinen zugrunde.⁷³ Die Netzwerke aus 2,17-Dioxo[3,3](4,40)-biphenylophan wurden mit Methansulfonsäure oder der Lewis-Säure Titan-tetrachlorid als Katalysator synthetisiert.

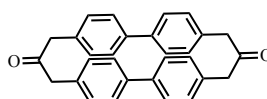


Abbildung 35: Makrozyklus 2,17-Dioxo[3,3](4,40)-biphenylophan von Samanta *et al.*⁷³

Basierend auf den Erkenntnissen dieser Säure-katalysierten Polymernetzwerksynthesen werden daher in diesem Kapitel Synthese und Sorptionsuntersuchungen von mikroporösen Polymernetzwerken auf Basis von Dicarboxyl-funktionalisierten, polyaromatischen Systemen vorgestellt.

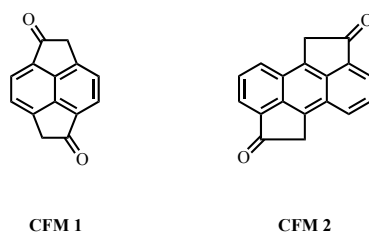


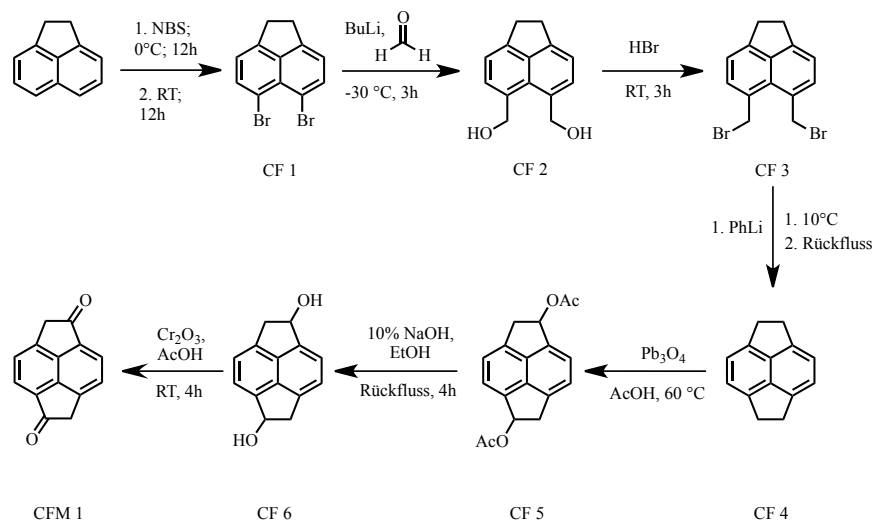
Abbildung 36: Hier verwendete Monomere **CFM 1** und **CFM 2**

Im Blickpunkt stehen dabei Einheiten, welche auf Naphthalin und Anthracen (siehe Abbildung 36) als Grundgerüst zurückgreifen. Ziel ist die gezielte Steuerung von Porengröße und damit der BET-Oberfläche. Hierbei dient die Anzahl der Aromatenkerne als mögliches Steuerinstrument. Als weiterer Ansatzpunkt wird der Einfluss des Lösungsmittels und des Katalysators auf die BET-Oberfläche der Polymernetzwerke untersucht. Hierfür werden Methansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure als Katalysator verwendet. Um auf hochsiedende Lösungsmittel verzichten zu können, werden Methansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure gleichzeitig als Reaktionsmedium für Lösungsmittel-freie Synthesen verwendet.

4.2 Allgemeiner Teil

4.2.1 Synthesekonzept

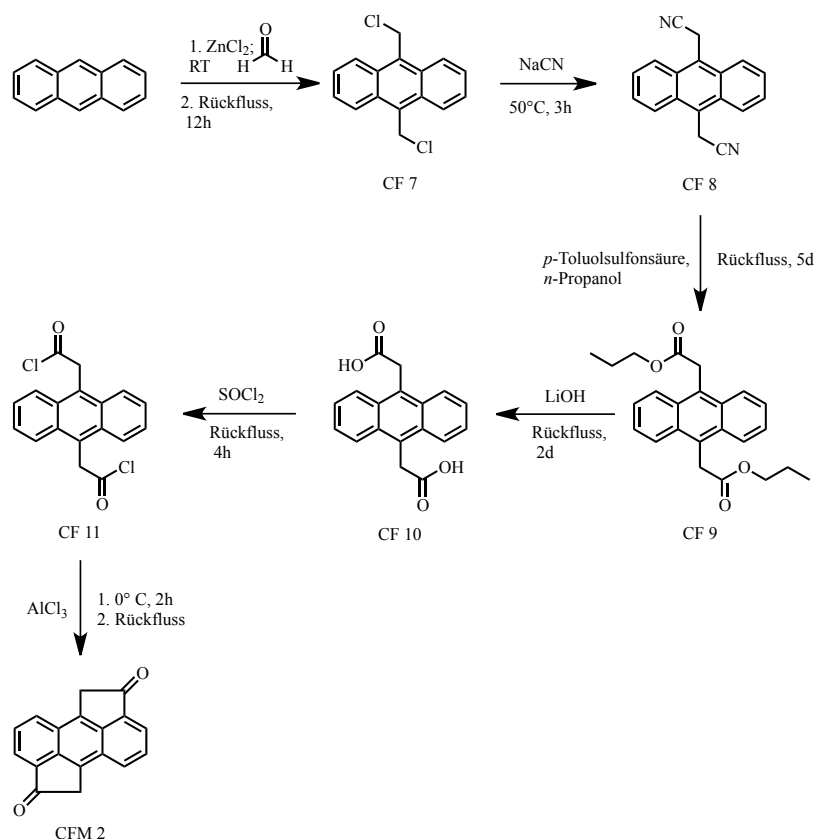
4.2.1.1 Synthesekonzept für das Carbonyl-funktionalisierte Monomer 1 (CFM 1)



Reaktionsschema 16: Syntheseroute zur Darstellung von Monomer CFM 1

Die Darstellung des Monomers **CFM 1** erfolgt ausgehend von kommerziell erhältlichem Acenaphthen anhand der durch Neudorff und Schlüter modifizierte Syntheseroute⁷⁴ von Pyracen nach Trost *et al.*,⁷⁵ sowie im weiteren Verlauf nach Anderson⁷⁶ und Tani.⁷⁷ Mittels einer milden Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid wird Acenaphthen zweifach und selektiv in den Positionen 5 und 6 bromiert. Die Bromsubstituenten werden durch Lithium ausgetauscht und die dilithiierte Spezies mit *p*-Formaldehyd umgesetzt. Diese Homologisierung dient für den Aufbau der zweiten Ethylbrücke. Hierfür nutzbare Bromfunktionalitäten werden durch eine Substitution der Hydroxygruppen mit Bromwasserstoff eingeführt. Der Ringschluss erfolgt durch einen einfachen Brom-Lithium-Austausch, gefolgt vom intramolekularen Ringschluss. Auf diesem Weg dargestelltes Pyracen (**CF 4**) wird mit Essigsäure und Mennige zweifach acetyliert. Die entstandene Diesterbindung wird durch eine Verseifungsreaktion in das entsprechende Diol überführt. Eine nachfolgende Oxidation mittels Chrom(III)oxid führt zu dem Dicarbonyl-funktionalisierten Monomer **CFM 1**.

4.2.1.2 Synthesekonzept für das Carbonyl-funktionalisierte Monomer 2 (CFM 2)



Reaktionsschema 17: Syntheseroute zur Darstellung von Monomer CFM 2

Cyclopenta[hi]aceanthrylen-2,7(1*H*,6*H*)-dion (**CFM 2**) wird nach den bekannten Syntheserouten von Ryu⁷⁸ sowie Mohebbi⁷⁹ ausgehend von Anthracen synthetisiert. In einem ersten Schritt wird dieses in einer Blanc-Reaktion in den Positionen 9 und 10 chlormethyliert (**CF 7**). Die Nitrilfunktionen werden durch Substitution der Chloratome eingeführt. (**CF 8**) Hierdurch wird der Zugang zu einer an die Pinnersche Alkoholyse angelehnten Carbonsäureestersynthese ermöglicht. Der auf diese Weise gewonnene Diester **CF 9** wird durch die Verseifung mit Lithiumhydroxid zunächst in die entsprechende Dicarbonsäure **CF 10** und danach in das Dicarbonsäurechlorid **CF 11** überführt. In einer Friedel-Crafts-Reaktion wird der intramolekulare Ringschluss durchgeführt und das bifunktionalisierte Monomer **CFM 2** erhalten.

4.2.1.3 Polymernetzwerksynthese

In dieser Arbeit erfolgt die Darstellung der Polymernetzwerke unter sauren Bedingungen. Die hierfür verwendeten Carbonyl-funktionalisierten Monomere werden zur Ermittlung des am besten geeigneten Katalysators mit Methansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure umgesetzt.

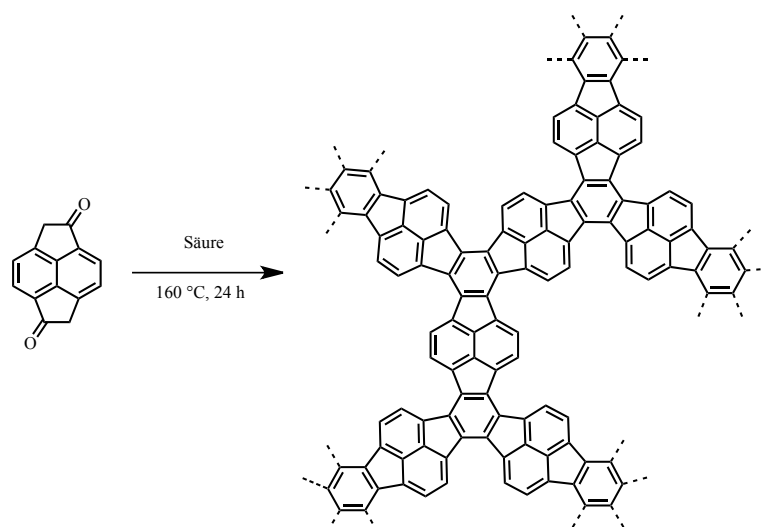


Abbildung 37: Reaktion zur Darstellung von Polymernetzwerk **CPN 1**

Die Bildung der Netzwerke erfolgt hierbei analog zur Truxensynthese, wie von Amick *et al.*⁶⁵ beschrieben. Hierbei bilden die Monomere **CFM 1** beziehungsweise **CFM 2** jeweils in einer doppelten, Säure-katalysierten Aldolkondensation entsprechende Trimere aus.

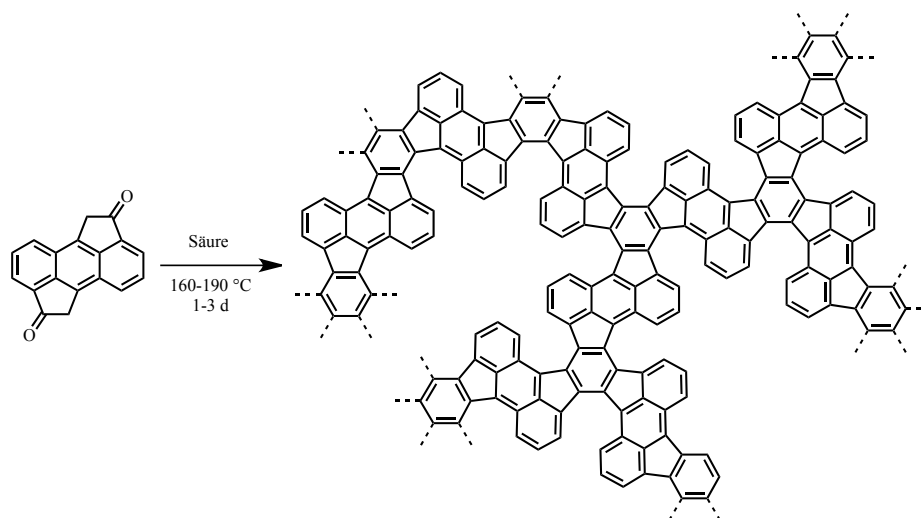


Abbildung 38: Reaktion zur Darstellung von Polymernetzwerk **CPN 2**

Diese Trimere unterliegen einer Keto-Enol-Tautomerie. Die entsprechende Enolform der Trimere durchläuft im Anschluss eine Elektrocyclisierung, nach welcher unter Abspaltung von Wasser eine Aromatisierung erfolgt. Auf diese Weise entsteht eine neu formierte Benzoleinheit, welche die Monomerbausteine miteinander zu einem Polymernetzwerk verknüpft.

4.2.2 Synthese und Charakterisierung

4.2.2.1 Synthese von Cyclopenta[fg]acenaphthen-1,5(2H,6H)-dion (CFM 1)

In einem ersten Schritt erfolgt eine doppelte Bromierung des kommerziell erhältlichen Acenaphthens. Hierbei dient *N*-Bromsuccinimid als Bromierungsreagenz, welche eine Bromierung über eine aromatische Substitutionsreaktion ermöglicht. Die Reaktion erfolgt in der Kälte. Das entstehende 5,6-Dibrom-1,2-dihydroacenaphthen (**CF 1**) wird über Säulenchromatographie gereinigt. Die erfolgreiche Reaktion kann im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum überprüft werden. Die Dubletts bei 7,82 und 7,12 ppm sind aufgrund des -I-Effektes der benachbarten Bromsubstituenten tieffeldverschoben. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum zeigt eine entsprechende Verschiebung der bromsubstituierten Kohlenstoffe, deren Signal bei einer Verschiebung von 114,4 ppm zu erkennen ist. Die benachbarten Kohlenstoffe weisen Signale bei einer Verschiebung von 127,8 ppm auf. Im GC-MS Spektrum ist ein Peak mit einem Masse-Ladungsverhältnis von $m/z = 312$ zu erkennen.

In einer Brom-Lithium-Austauschreaktion wird aus dem 5,6-Dibrom-1,2-dihydroacenaphthen (**CF 1**) mit *n*-Butyllithium die entsprechende Dilithiumorganylverbindung. Diese wird *in situ* durch die Zugabe von *p*-Formaldehyd hydroxymethyliert, um durch diese Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung das Gerüst für die Cyclisierung aufzubauen. Die erfolgreiche Alkylierung kann im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nachgewiesen werden.

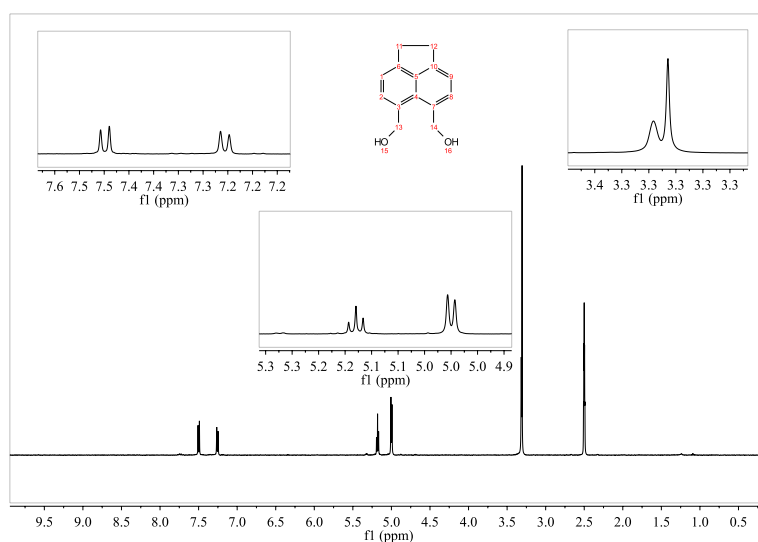


Abbildung 39: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **CF 2**

So sind, neben der Veränderungen der chemischen Verschiebungen der aromatischen Signale (7,50 ppm beziehungsweise 7,26 ppm), das aliphatische Dublett der eingeführten Methylengruppe bei 5,0 ppm und das Triplett der Hydroxygruppen bei 5,18 ppm zu beobachten. Eine Veränderung der chemischen Verschiebung ist auch im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum sichtbar. Hier erfährt das Signal der nun alkylsubstituierten Kohlenstoffe eine Verschiebung

zu 129,3 ppm. Des Weiteren ist auch das Signal der eingeführten Methylengruppe bei 63,0 ppm erkennbar. Die Untersuchung mittels FD-MS ergibt ein Masse-Ladungsverhältnis von $m/z = 214$, was dem erwarteten Molekulargewicht von **CF 2** entspricht.

Eine Substitution der Hydroxygruppen von 5,6-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dihydroacenaphten (**CF 2**) erfolgt durch die Reaktion mit wässriger Bromwasserstofflösung.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt eine chemische Verschiebung der aromatischen Protonen in den Positionen 5 und 9 von 7,59 beziehungsweise 7,31 ppm für die Positionen 6 und 8.

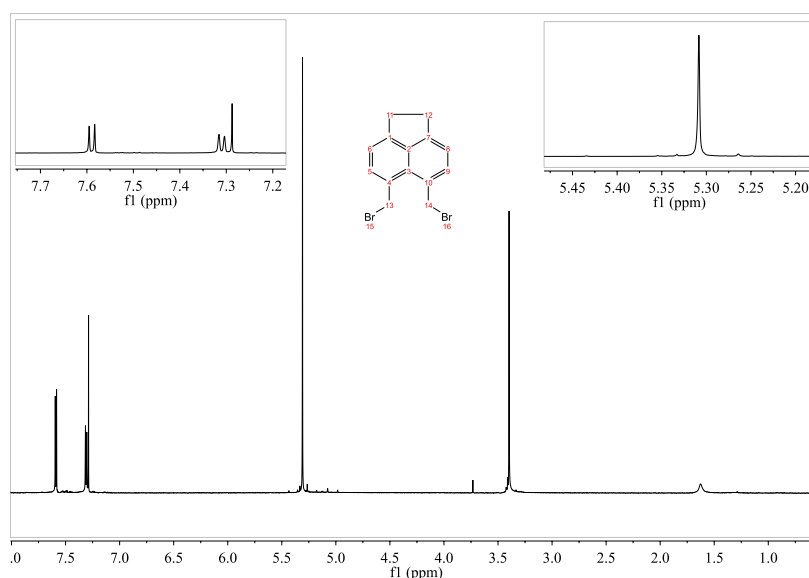


Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **CF 3**

Die erfolgreiche Substitution kann durch den Wegfall des Signals der Hydroxygruppe bestätigt werden. Des Weiteren erfährt das Signal der Methylengruppe eine Verschiebung zu 5,31 ppm. Gleichzeitig hat sich das Aufspaltungsmuster von einem Dublett in ein Singulett gewandelt. Durch eine Messung mittels APCI-MS konnte ein der um ein Natriumion ergänztes Molgewicht entsprechendes m/z von 362 gemessen werden.

Der Ringschluss erfolgt durch die Reaktion mit 1 Äquivalent Phenyllithium durch Brom-Lithium-Austausch. Unter der Siedehitze in Benzol erfolgt anschließend die intramolekulare Cyclisierung. Der erfolgreiche Ringschluss wird im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum durch zwei Signale bestätigt, einem Singulett bei 7,23 ppm, sowie einem bei 3,46 ppm. Eine Messung mittels GC-MS zeigt ein Masse-Ladungsverhältnis von $m/z = 180$, was dem Molgewicht der Verbindung entspricht.

Die Acetylierung von Pyracen (**CF 4**) erfolgt durch die Reaktion mit Mennige in Eisessig in der Wärme. Hierbei wird *in situ* das Acetylierungsreagenz Bleitetraacetat generiert, welches das Pyracen in den Positionen 1 und 5 acetyliert. Das erhaltene 1,2,5,6-Tetrahydro-

cyclopenta[fg]acenaphthen-1,5-diyldiacetat (**CF 5**) wird säulenchromatographisch gereinigt. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt die Signale eines *cis/trans*-Isomerengemisches von **CF 5**.

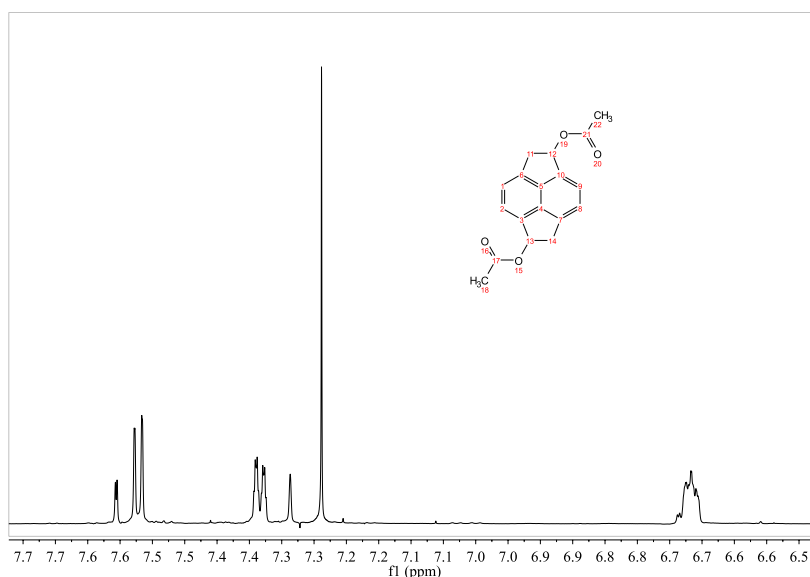


Abbildung 41: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **CF 5**

Es sind zwei Dubletts für das *trans*-Produkt im aromatischen Bereich zu erkennen, bei einer chemischen Verschiebung von 7,55 ppm für die tieffeldverschobenen Protonen in den Positionen 2 und 9 und eines bei 7,38 ppm für die aromatischen Protonen der Positionen 1 und 8. Dem *cis*-Produkt sind die beiden Singulets bei 7,60 beziehungsweise 7,34 ppm zuzuordnen. Bei einer Verschiebung von 6,72 ppm ist das Signal der aliphatischen Protonen in den Positionen 12 und 13 bei dem *trans*-Produkt, beziehungsweise 14 für das *cis*-Produkt sichtbar. Für die Protonen der Positionen 11 und 14 existieren, bedingt durch das Isomerengemisch, ebenfalls zwei Multipletts, eines bei einer chemischen Verschiebung von 3,98 - 3,90 ppm und eines bei 3,40 - 3,47 ppm. Die Methylgruppen in Position 18 und 22 erzeugen ein tieffeldverschobenes Singulett bei 2,14 ppm. Das $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum zeigt das Signal der Carbonylkohlenstoffe bei einer chemischen Verschiebung von 171,0 ppm. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffe sind bei 139,7; 138,0; 136,6; 123,9 und 121,6 ppm zu erkennen. Das Signal bei 77,4 ppm kann den Kohlenstoffen in den Positionen 12 und 13 zugeordnet werden. Bei einer Verschiebung von 40,5 ppm ist das Signal aliphatischen Kohlenstoffe in den Positionen 11 und 14 zu erkennen und bei 21,2 ppm die der Methylgruppe.

Die Verseifung von 1,2,5,6-Tetrahydrocyclopenta[fg]acenaphthen-1,5-diacetat (**CF 5**) zu 1,2,5,6-Tetrahydrocyclopenta[fg]acenaphthen-1,5-diol (**CF 6**) erfolgt mittels Natriumhydroxid in der Wärme. Das erhaltene Produkt wird ohne weitere Reinigung und Analytik weiterverwendet.

1,2,5,6-Tetrahydrocyclopenta[*fg*]acenaphthen-1,5-diol (**CF 6**) wird durch Chrom(III)oxid in Essigsäure zu dem Monomer Cyclopenta[*fg*]acenaphthen-1,5(2*H*,6*H*)-dion (**CFM 1**) oxidiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

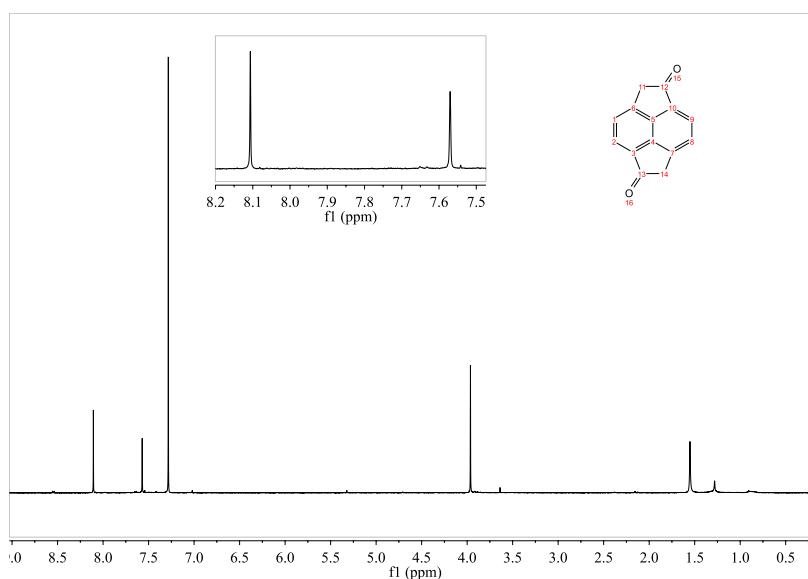


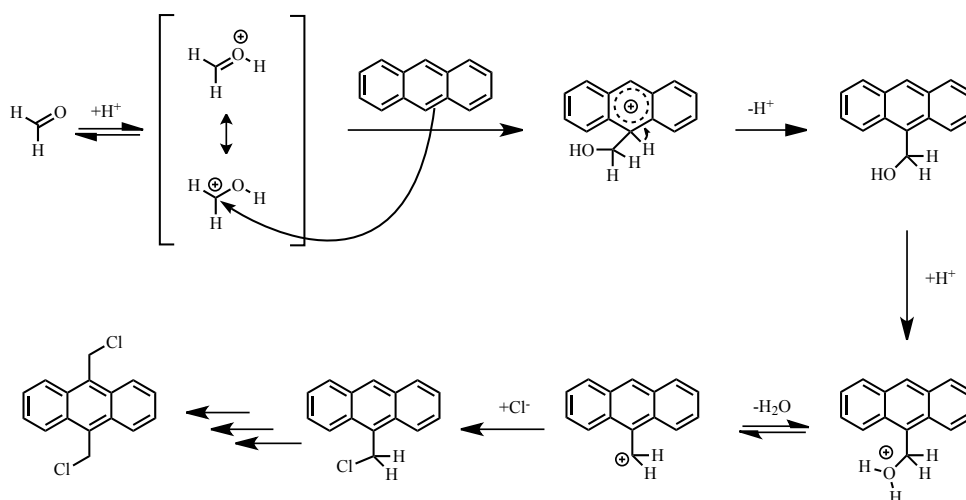
Abbildung 42: ^1H -NMR Spektrum von Monomer **CFM 1**

Das ^1H -NMR Spektrum zeigt im aromatischen Bereich zwei Dubletts. Ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 8,08 ppm kann den aromatischen Protonen in den Positionen 2 und 9 zugeordnet werden. Bei einer chemischen Verschiebung von 7,57 ppm ist ein Dublett zu beobachten, welches den aromatischen Protonen in den Positionen 1 und 8 zuzuordnen ist. Des Weiteren ist ein aliphatisches Singulett bei 3,94 ppm zu beobachten, welches den Methylenebrückenprotonen in den Positionen 11 und 14 zugeordnet werden kann. Das ^{13}C -NMR Spektrum zeigt ein Signal für die Carbonylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von 201,9 ppm. Für die quaternären aromatischen Kohlenstoffe in den Positionen 6 und 7 ist ein Signal bei 140,2 ppm und für die Positionen 4 und 5 bei 136,7 ppm erkennbar. Weiterhin ist ein Signal bei 132,0 ppm für die Kohlenstoffe der Positionen 10 und 13 zu sehen. Ein Signal bei 124,2 ppm kann den tertiären Kohlenstoffen in Position 2 und 9 zugeordnet werden und die Kohlenstoffe der Positionen 1 und 8 zeigen ein Signal bei 122,9 ppm. Die aliphatischen Kohlenstoffe der Positionen 11 und 14 besitzen ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 43,8 ppm. Die Untersuchung mit MALDI-TOF-MS führt zu einem m/z von 258.

4.2.2.2 Synthese von Cyclopenta[*hi*]aceanthrylen-2,7(1*H*,6*H*)-dion (**CFM 2**)

Das kommerziell erhältliche Anthracen wird in einer der Chlormethylierung nach Blanc in den Positionen 9 und 10 chlormethyliert.⁸⁰ (Siehe Reaktionsschema 18) Zusammen mit dem Anthracen vorgelegtes *p*-Formaldehyd wird durch die Zugabe von konzentrierter Salzsäure

protoniert. In einem nucleophilen Angriff erfolgt nun selektiv die Reaktion mit dem Anthracen.



Reaktionsschema 18: Blanc-Reaktion zur Chlormethylierung von Anthracen

Die erfolgreiche Reaktion wird im ^1H -NMR Spektrum durch die Existenz eines Dubletts vom Dublett bei 8,53 ppm der Protonen in den Positionen 3, 6, 11 und 14 und eines Dubletts vom Dublett der Protonen 1, 2, 12 und 13 bei einer Verschiebung von 7,73 ppm belegt. Das Signal der Methylenprotonen in den Positionen 15 und 17 ist stark ins tiefe Feld verschoben und zeigt ein Singulett bei 5,88 ppm.

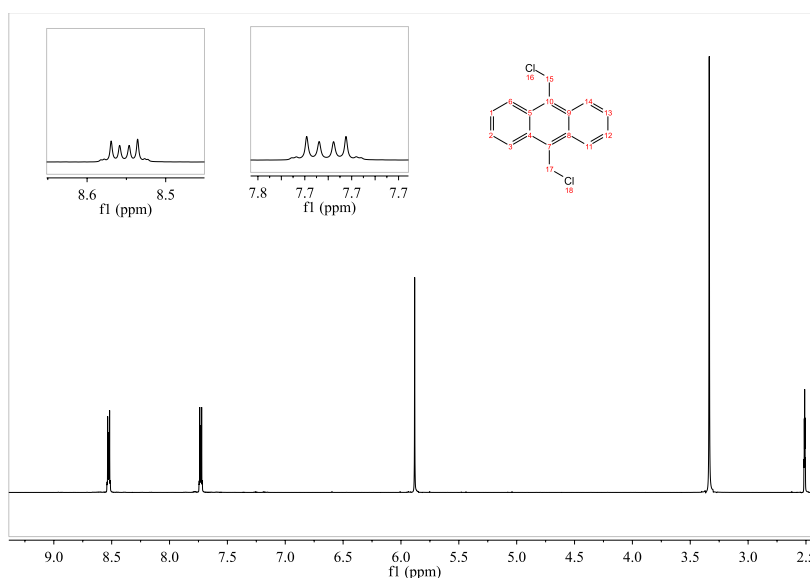


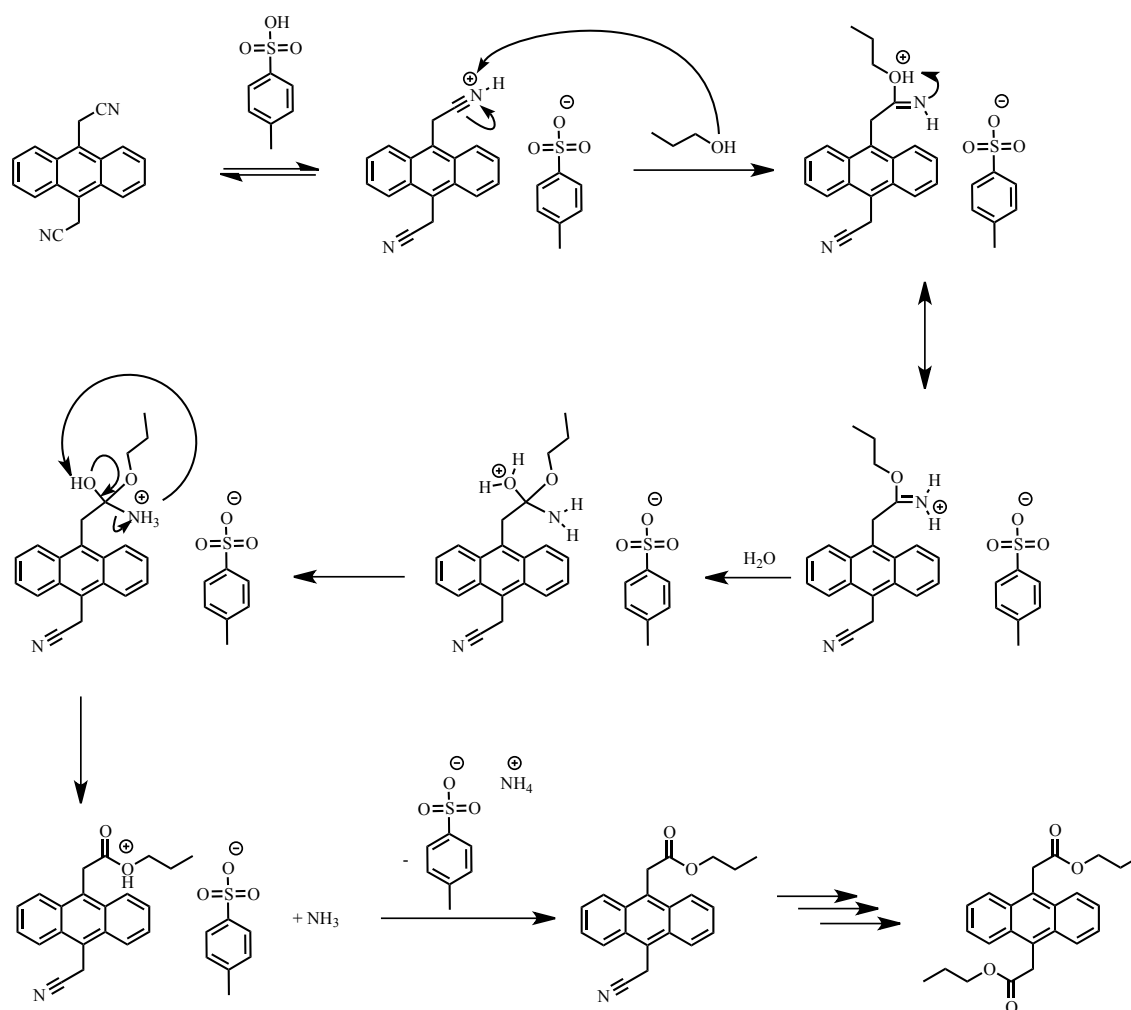
Abbildung 43: ^1H -NMR Spektrum von CF 7

Im ^{13}C -NMR Spektrum sind 5 Signale erkennbar, wobei das Signal bei einer Verschiebung von 130,2 ppm den Kohlenstoffen der Positionen 4, 5, 8 und 9 zugeordnet werden kann. Bei einer chemischen Verschiebung von 129,8 ppm ist das Signal der Kohlenstoffe 1, 2, 12 und

13 zu erkennen, während die in den Positionen 3, 6, 11 und 14 dem Signal mit einer Verschiebung von 126,7 ppm zugeordnet werden können. Die chlormethylierten Kohlenstoffe der Positionen 7 und 10 bilden ein Signal bei 124,3 ppm. Dem aliphatischen Kohlenstoff kann das Signal bei 38,8 ppm zugeordnet werden. Eine Untersuchung mittels MALDI-TOF-MS ergibt ein m/z von 274, was der Molmasse von **CF 7** entspricht.

Durch eine nucleophile Substitutionsreaktion von **CF 7** mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid wird durch C-C Bindungsknüpfung eine Verlängerung der Seitenkette erzielt. Die erfolgreiche Reaktion wird im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum durch die Verschiebung des aliphatischen Signals ins höhere Feld zu 5,06 ppm belegt. Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum sind die Veränderungen zahlreicher. So ändert sich die Verschiebung der Kohlenstoffe 4, 5, 8 und 9 von 130,2 ppm ins höhere Feld auf 129,2 ppm. Gleiches gilt für das Signal der Kohlenstoffe 1, 2, 12 und 13 mit einer Verschiebung zu 126,9 ppm. Auch die Kohlenstoffe 3, 6, 11 und 14 erfahren eine Verschiebung ins höhere Feld zu 124,8 ppm. Die substituierten Kohlenstoffe 7 und 10 zeigen ein Signal bei 124,5 ppm. Mit einer chemischen Verschiebung zu 15,9 ppm erfahren die aliphatischen Kohlenstoffe die größte Änderung. Eine Kettenverlängerung kann durch ein zusätzliches Signal der Nitrilgruppe bei 119,0 ppm nachgewiesen werden. Die Masse kann durch einen Molekülpeak bei einem Masse Ladungsverhältnis von $m/z = 256$ mittels GC-MS verifiziert werden.

Die Überführung der Nitrilgruppen in **CF 8** in einen Carbonsäureester erfolgt ähnlich der Pinnerischen Alkoholsynthese⁸¹ (siehe Reaktionsschema 19). Hier erfolgt die Darstellung des Pinner-Salzes mit *p*-Toluolsulfonsäure, welche die Nitrilgruppe protoniert. Im Anschluss erfolgt eine nucleophile Addition von *n*-Propanol an den Kohlenstoff der Nitrilgruppe. Nach einer Protonenumlagerung hin zu einem Imidsäureester wird das entsprechende Salz erhalten. Eine nachfolgende Hydrolyse des Salzes führt unter Eliminierung des Amins zur Bildung einer Carbonylfunktion und somit letztlich zu dem Carbonsäureester. Diese Reaktionssequenz erfolgt an beiden Nitrilfunktionen und führt somit zu dem Carbonsäureester **CF 9**.


Reaktionsschema 19: Mechanismus der Reaktion von CF 9 analog zur Pinner-Reaktion ⁸¹

Im ¹H-NMR Spektrum sind zwei aromatische Signale zu erkennen. Bei einer Verschiebung von 8,39 ppm ist ein ins Tieffeld verschobenes Dublett vom Dublett der Protonen in den Positionen 1, 4, 11 und 14 sichtbar. Die Protonen der Positionen 5, 6, 12 und 13 erzeugen ein Signal bei einer Verschiebung von 7,59 ppm. Bei einer Verschiebung von 4,69 ppm befindet sich das Singulett der Protonen 15 und 16. Ebenfalls ins tiefe Feld verschoben ist das Triplett der CH₂-Gruppe der in Nachbarschaft zum Sauerstoff der Esterfunktion bei 4,07 ppm. Zudem ist noch das typische Ethylgruppenmuster sichtbar, mit einem Multipllett von 1,55 - 1,63 ppm und einem Triplett bei 0,84 ppm.

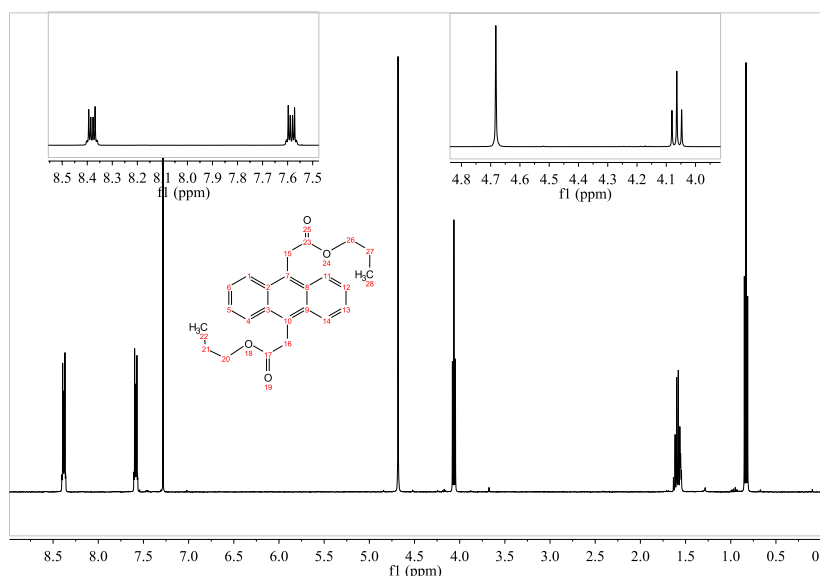


Abbildung 44: ^1H -NMR Spektrum von **CF 9**

Im ^{13}C -NMR Spektrum zeigen deutliche Unterschiede die erfolgreiche Synthese von Dipropyl-2,2'-(anthracen-9,10-diyl)diacetat (**CF9**) an. Ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 171,3 ppm kann dem Carbonylkohlenstoff zugeordnet werden. Das Signal der aliphatischen Kohlenstoffe am Acenaphthenkern in den Positionen 15 und 17 erfährt eine Verschiebung ins tiefere Feld zu 34,4 ppm. Weiterhin ist das Vorhandensein zusätzlicher Signale der Esterfunktion zu beobachten, welche im aliphatischen Bereich bei 66,6; 21,9 und 10,2 ppm erkennbar sind.

Eine Verseifung von Dipropyl-2,2'-(anthracen-9,10-diyl)diacetat (**CF9**) mit Lithiumhydroxid erfolgt in der Wärme. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt neben leichten Verschiebungen der Anthracensignale ein Singulett der Carbonsäureprotonen bei 12,52 ppm und eine Verschiebung des aliphatischen Signals ins höhere Feld auf 4,66 ppm. Im ^{13}C -NMR Spektrum ist der Wegfall der aliphatischen Signale der Estergruppe zu beobachten, während sonst nur geringe Verschiebungen erkennbar sind. Die Massenspektrometrische Untersuchung mit APLI-MS ergibt ein Masse-Ladungsverhältnis $m/z = 295$.

Zur Überführung in das entsprechende Säurechlorid wird 2,2'-(Anthracen-9,10-diyl)diessigsäure (**CF 10**) mit Thionylchlorid versetzt. Das erhaltene 2,2'-(anthracen-9,10-diyl)diacetylchlorid (**CF 11**) wird ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt. Eine Untersuchung mit APLI-MS ergibt einen Molekülpeak bei $m/z = 294$, was dem Molekulargewicht von **CF 11** entspricht.

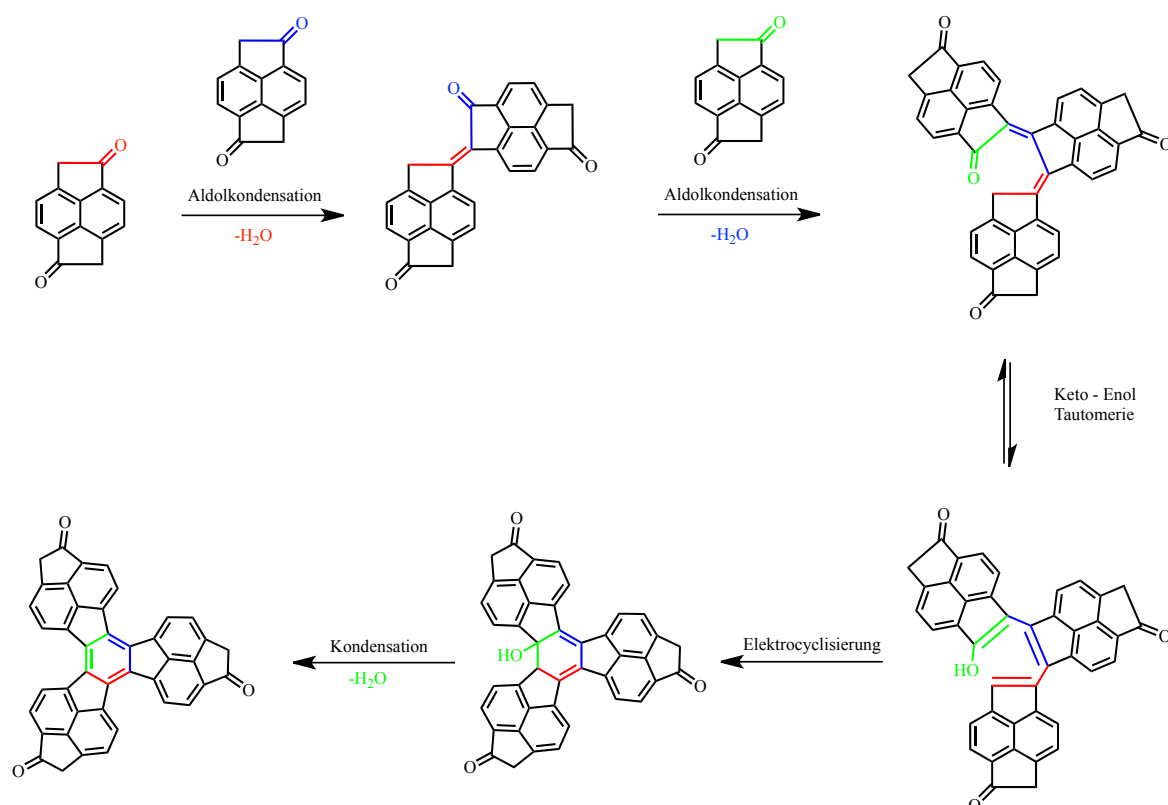
Die abschließende Cyclisierung zum Monomer **CFM 2** erfolgt in einer Friedel-Crafts-Acylierung in der Kälte. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produktes wird dieses im Festkörper ^{13}C -NMR untersucht. Dieses zeigt ein Signal bei 181 ppm für die Kohlenstoffe der

Carbonylfunktionen sowie ein Signal der aromatischen Kohlenstoffe bei einer Verschiebung von 127 ppm. Das Signal der aliphatischen Kohlenstoffe ist bei 60 ppm zu sehen. Die Untersuchung mittels MALDI-TOF ergibt ein m/z $[M_4^+]$ von 226, mit dem die erwartete Molmasse bestätigt wird.

4.2.3 Synthese und Charakterisierung der Polymernetzwerke

4.2.3.1 Synthese und Charakterisierung der Netzwerke CPN 1

Die Darstellung des Polymernetzwerkes **CPN 1** aus dem Monomer **CFM 1** erfolgt unter Übergangsmetall-freien, milden Bedingungen mit Säuren als Katalysator. Hierbei dient für die Synthese von **CPN 1a** Methansulfonsäure zeitgleich als Katalysator und als Lösungsmittel. Gleiches gilt für die Darstellung von **CPN 1b**, bei welcher unter gleichen Bedingungen Trifluormethansulfonsäure eingesetzt wird. Mechanistisch gesehen handelt es sich hierbei um eine Cyclotrimerisierung der Monomere, wie es von Amick *et al.* beschrieben wurde.⁶⁵ (Siehe Reaktionsschema 20) Aufgrund der Bifunktionalität der Monomere werden so Polymernetzwerke gebildet.



Reaktionsschema 20: Schematische Darstellung des Mechanismus zur Synthese der Polymernetzwerke CPN in Anlehnung an die Truxensynthese⁶⁵

Für die Reaktion wird das Monomer **CFM 1** unter inerten Bedingungen mit der Säure umgesetzt. Für das Entfernen von Katalysatorresten und niedermolekularen Fraktionen wird eine Soxhletextraktion nacheinander mit Wasser, Ethanol, Aceton, Chloroform und Tetrahydrofuran durchgeführt. Abschließend wird mit Ethanol gewaschen. Die Trocknung der polymeren Netzwerke erfolgt mit überkritischem Kohlendioxid.

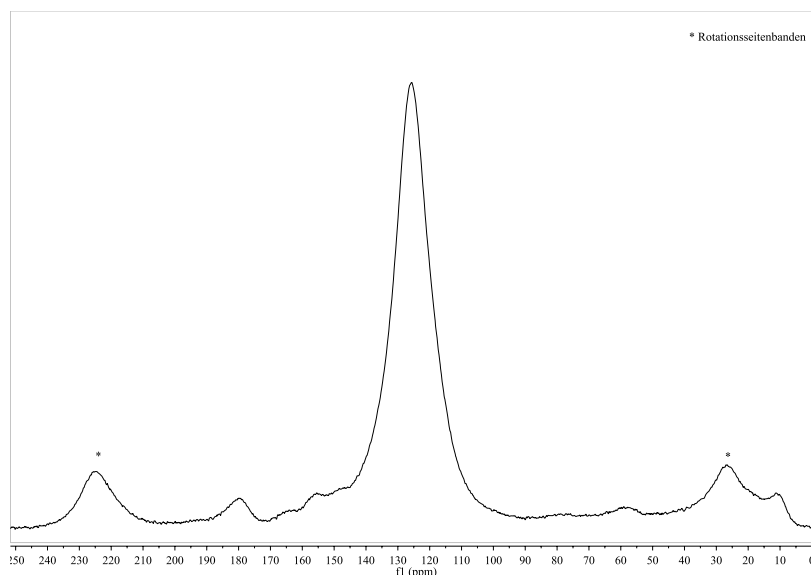


Abbildung 45: Festkörper ^{13}C -NMR Spektrum von Polymernetzwerk **CPN 1b**

Die Festkörper ^{13}C -NMR Spektren zeigen für beide **CPN 1**-Varianten drei breite Signalbereiche. Ein Signal bei 181 ppm (**CPN 1a**) beziehungsweise 180 ppm (**CPN 1b**) kann den Kohlenstoffen verbleibender Carbonylfunktionen zugeordnet werden. Im aromatischen Bereich ist für beide Verbindungen nur ein Hauptsignal sichtbar, jeweils bei 126 ppm für **CPN 1a** und für **CPN 1b**. Den aliphatischen Kohlenstoffen des Netzwerkes kann ein schwaches Signal bei 59 ppm (**CPN 1b**) zugeordnet werden.

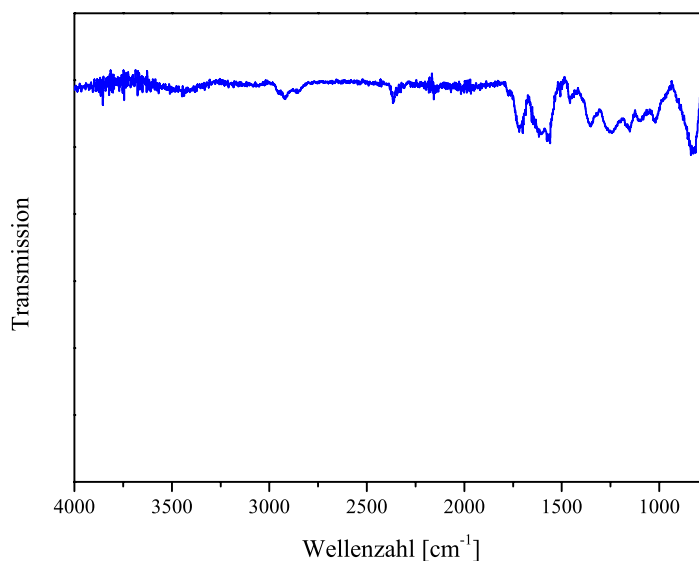


Abbildung 46: IR-Spektrum von Polymernetzwerk **CPN 1b**

Die IR-Spektren der Polymernetzwerke **CPN 1a** und **CPN 1b** zeigen aromatische Kohlenstoff-Wasserstoff-Valenzschwingungen bei $\nu = 2951$ und 2924 cm^{-1} . Die Valenzschwingung der CO-Endgruppen ist bei $\nu = 1718 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Banden bei $\nu = 1560$, 1458 , und 1351 cm^{-1} sind den Valenzschwingungen der aromatischen Doppelbindungen zuzuordnen. Im Fingerprintbereich sind bei $\nu = 838$ und 813 cm^{-1} Deformationsschwingungen der aromatischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen sichtbar.

4.2.3.2 Synthese und Charakterisierung der Netzwerke CPN 2

Die Synthese und der Mechanismus der Bildung von den Polymernetzwerken **CPN 2a-b** erfolgt analog der Darstellung von **CPN 1a-b**. Für die Darstellung von **CPN 2c-d** erfolgt die Reaktion jedoch zusätzlich in Trichlorbenzol als Lösungsmittel sowie bei höherer Temperatur und verlängerter Reaktionszeit.

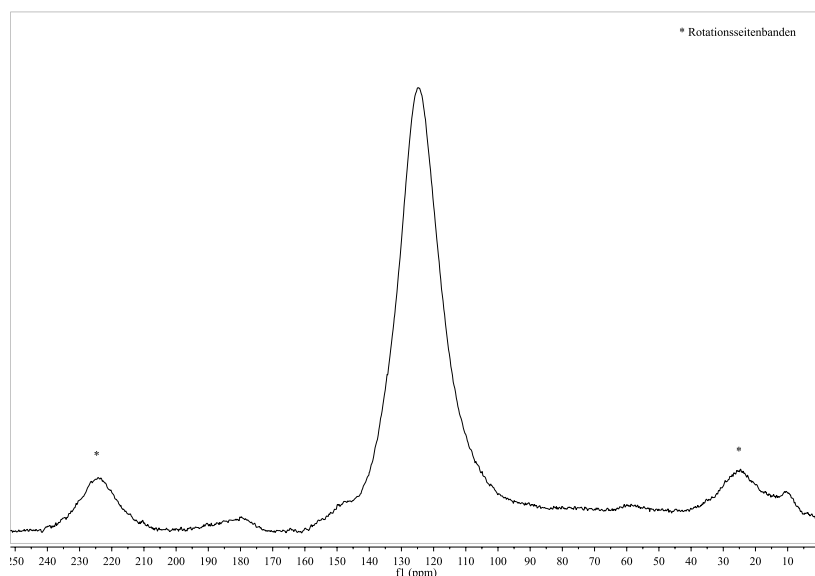


Abbildung 47: Festkörper ^{13}C -NMR von Polymernetzwerk **CPN 2b**

Die Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren von **CPN 2a-d** zeigen für alle Verbindungen jeweils drei Signale. Analog zu den Netzwerken **CPN 1** ist hierbei ein Signal bei 179 ppm (**CPN 2a**), 180 ppm (**CPN 2b**), 179 ppm (**CPN 2c**) und 194 ppm (**CPN 2d**) für die Kohlenstoffe der restlichen Carbonylfunktionen sichtbar. Im aromatischen Bereich liegen die Signale bei 125 ppm (**CPN 2a**), 125 ppm (**CPN 2b**), 126 ppm für (**CPN 2c**) sowie 127 ppm für (**CPN 2d**). Das Signal der aliphatischen Kohlenstoffe der Netzwerke liegt in einem Bereich von 50 bis 58 ppm.

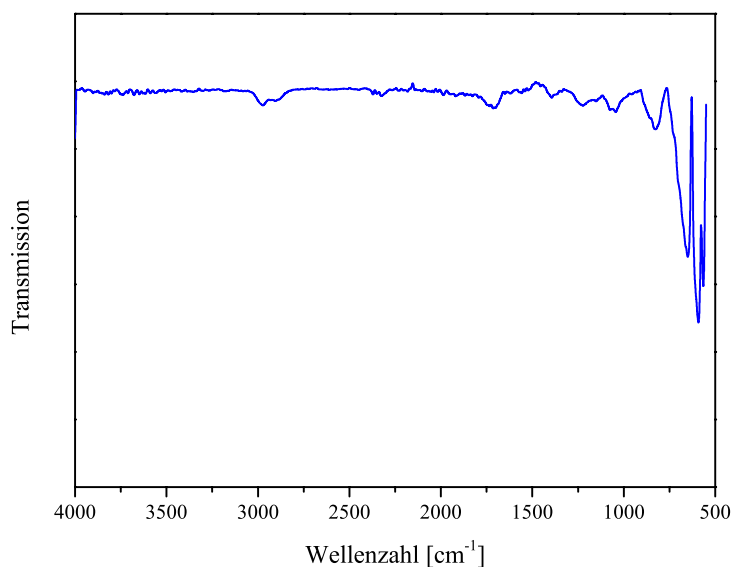


Abbildung 48: IR Spektrum von Polymernetzwerk **CPN 2b**

In den IR-Spektren der Netzwerke **CPN 2a-d** sind relevante Banden bei $\nu = 2973\text{ cm}^{-1}$ für die aromatische Valenzschwingung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung sowie $\nu = 1710\text{ cm}^{-1}$ für die nicht umgesetzten Carbonylgruppen sichtbar. Die Valenzschwingungen der aromatischen Doppelbindungen erscheinen bei $\nu = 1556$ und 1396 cm^{-1} . Im

Fingerprintbereich sind die Deformationsschwingungen der aromatischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen bei $\nu = 875$ und 817 cm^{-1} zu erkennen.

4.2.3.3 Sorptionseigenschaften von CPN 1

Stickstoffsorption und BET-Oberfläche

Die Untersuchung der Stickstoffsorptionseigenschaften der Netzwerke **CPN 1** erfolgt bei einer Temperatur von 77 K und bis zu einem Druck von 1 bar.

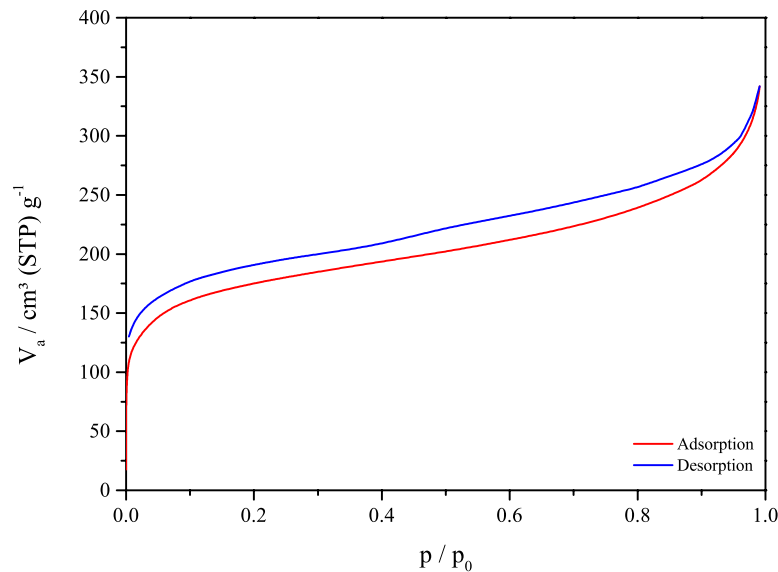


Abbildung 49: Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme von **CPN 1a**

Der Verlauf der beiden Adsorptionsisothermen von **CPN 1a** und **CPN 1b** ist nahezu gleich und zeigt im Bereich der Ordinate einen starken Anstieg auf dieser. Hiermit verbunden ist eine hohe Adsorption von Stickstoff ohne einen daraus resultierenden Druckanstieg. Ein Beginn der Sättigungsphase ist mit einem deutlichen Abflachen der Isotherme im Bereich des mittleren Relativdrucks nachzuvollziehen. Diese Phase dauert bis in den Bereich hohen Relativdrucks an, was in einer erneut stärkeren Steigung zu beobachten ist. Deren Ursache ist der Beginn der Adsorption der größeren Poren und der äußeren Oberfläche. Dieser Verlauf entspricht nach IUPAC einer Typ I-Isotherme.² Aufgrund dessen können die Polymernetzwerke **CPN 1a** und **CPN 1b** als mikroporöse Materialien bezeichnet werden.

Die Desorptionsisotherme entspringt aus dem Maximum der Adsorptionsisotherme und zeigt in ihrem Verlauf von Beginn an eine Hysterese. Hierbei ist ihr Verlauf nur geringfügig höher als der Adsorptionsisotherme. Ein gemeinsamer Schnittpunkt im niedrigen Relativdruckbereich ist nicht zu beobachten. Aufgrund des Verlaufes kann die Desorptionsisotherme als offene H4-Hysterese klassifiziert werden. Aus dieser Klassifizierung folgt eine überwiegend schlitzartige Form der Mikroporen.

Anhand der Adsorptionsisotherme kann nach dem Modell von Brunauer, Emmet und Teller die spezifische Oberfläche von **CPN 1a** sowie **CPN 1b** berechnet werden. Dieser Berechnung

folgend, besitzt das Polymernetzwerk **CPN 1a** (Methansulfonsäure als Katalysator) eine BET-Oberfläche von 629 m²/g und das mit Trifluormethansulfonsäure hergestellte **CPN 1b** eine BET-Oberfläche von 470 m²/g.

Weitere Sorptionsuntersuchungen

Für die Sorption von anderen Gasen wie Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan wurden mit **CPN 1a** und **CPN 1b** Messungen bei 77 beziehungsweise 293 K und bis 1 bar durchgeführt. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Polymernetzwerk	CPN 1a (MSA)	CPN 1b (TFSA)
γ_{H_2} [Gew. %]	0,91	0,73
γ_{CO_2} [Gew. %]	7,42	4,46
γ_{CH_4} [Gew. %]	0,80	0,74

Tabelle 24: Vergleich der Aufnahmekoeffizienten γ verschiedener Gase von **CPN 1**

Anhand von Tabelle 24 lässt sich feststellen, dass die Synthese zu **CPN 1a** mit Methansulfonsäure als Katalysator zu höheren Aufnahmekapazitäten führt. Dies gilt analog zu der BET-Oberfläche auch für die Aufnahmekapazitäten aller untersuchten Gase. Hierbei ist ein besonders großer Unterschied bei der Aufnahme von Kohlendioxid zu erkennen, bei welchem **CPN 1a** etwa 66 % mehr aufnehmen kann als **CPN 1b**. Bei der Sorption von Wasserstoff ist ebenfalls eine mit um 25 % höhere Aufnahmekapazität zu erkennen. Dagegen ist der Unterschied bei der Sorption von Methan von **CPN 1a** mit etwa 8 % mehr gegenüber **CPN 1b** nur geringfügig.

Aus den Sorptionsuntersuchungen können über die Bestimmung der Henry-Konstanten Aussagen zur Stickstoff/Wasserstoff-Selektivität beziehungsweise Kohlendioxid/Methan-Selektivität abgeleitet werden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Polymernetzwerk	CPN 1a (MSA)	CPN 1b (TFSA)
$K_{\text{H}}(\text{N}_2)$ [cm ³ /g*torr]	3,445	3,970
$K_{\text{H}}(\text{H}_2)$ [cm ³ /g*torr]	1,009	0,807
$S_{\text{N}_2/\text{H}_2}$	3,4	4,9
$K_{\text{H}}(\text{CO}_2)$ [cm ³ /g*torr]	0,368	0,227
$K_{\text{H}}(\text{CH}_4)$ [cm ³ /g*torr]	0,111	0,103
$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	3,3	2,2

Tabelle 25: Übersicht der Henry-Konstanten und Selektivitäten von **CPN 1**

Die Stickstoff/Wasserstoff- Selektivität von **CPN 1a** ist mit 3,4 geringer als die von **CPN 1b** (4,9). Bei der Kohlendioxid/Methan-Selektivität zeigt **CPN 1a** mit 3,3 einen höheren Wert als **CPN 1b** (2,2).

4.2.3.4 Sorptionseigenschaften von **CPN 2**

Stickstoffsorption und BET-Oberfläche

Alle Adsorptions- sowie Desorptionsisothermen der Polymernetzwerke **CPN 2a-d** sind sehr ähnlich. In Abbildung 50 sind daher exemplarisch die Adsorptions- und Desorptionsisotherme von **CPN 2c** dargestellt.

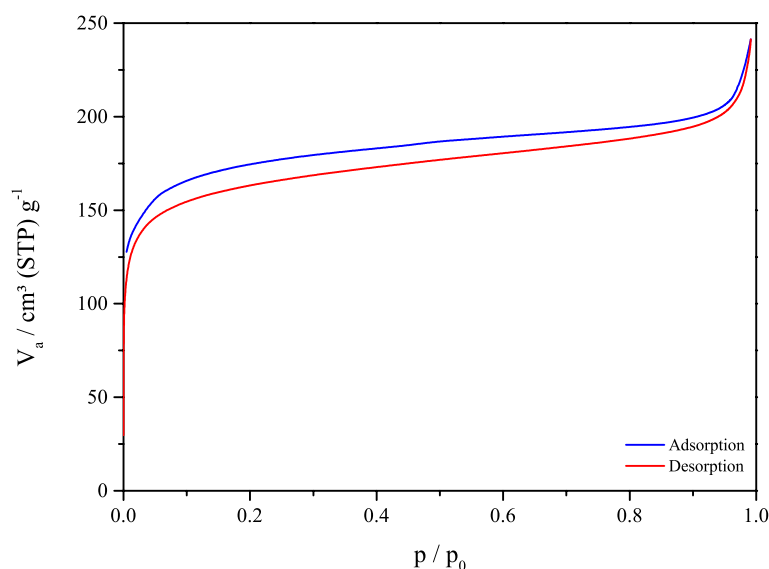


Abbildung 50: Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme von **CPN 2c**

Die Adsorptionsisothermen zeigen im Bereich eines geringen Relativdruckes einen starken, sprunghaften Anstieg und werden von einem für eine Sättigungsphase typischen, abflachenden Isothermenverlauf gefolgt. Erst im Bereich höherer Relativdrücke nimmt die Steigung der Isotherme erneut zu. Mit diesem Verlauf kann die Isotherme nach IUPAC als Typ I-Isotherme beschrieben werden.² Somit können die Polymernetzwerke **CPN 2a-d** als mikroporös bezeichnet werden. Der Verlauf der Desorptionsisotherme folgt dem der Adsorptionsisotherme auf einem geringfügig höheren Niveau. Eine Annäherung an die Adsorptionsisotherme ist im weiteren Verlauf aber nicht zu beobachten, weshalb es sich hierbei um eine offene Hysterese handelt, den Eigenschaften nach um eine H4-Hysterese nach IUPAC.² Die Form der Mikroporen kann somit als schlitzförmig angenommen werden. Anhand der Adsorptionsisothermen kann nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller die spezifische Oberfläche berechnet werden. In Tabelle 26 sind die erhaltenen BET-Oberflächen der Polymernetzwerke **CPN 2a-d** aufgeführt.

Polymernetzwerk	CPN 2a (MSA)	CPN 2b (TFSA)	CPN 2c (MSA+TCB)	CPN 2d (TFSA+TCB)
BET-Oberfläche [m ² /g]	446	868	578	642

Tabelle 26: Vergleich der BET-Oberflächen der Polymernetzwerke **CPN 2a-d**

Aus den ermittelten Werten ist zu erkennen, dass die Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure der mit Methansulfonsäure überlegen ist. Die Lösungsmittel-freie Synthese zeigt bei der Verwendung von Trifluormethansulfonsäure Vorteile gegenüber einer Lösungsmittel-basierten Reaktion. Hier kann eine BET-Oberfläche von 868 m²/g erzielt werden.

Weitere Sorptionsuntersuchungen

Für die Untersuchungen von Sorptionseigenschaften von den Polymernetzwerken **CPN 2** wurden als weitere Gase Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan verwendet. Die Werte der Aufnahmekapazitäten der Netzwerke sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Polymernetzwerk	CPN 2a (MSA)	CPN 2b (TFSA)	CPN 2c (MSA+TCB)	CPN 2d (TFSA+TCB)
γ_{H_2} [Gew. %]	0,77	0,96	0,89	0,96
γ_{CO_2} [Gew. %]	6,42	6,54	7,21	7,51
γ_{CH_4} [Gew. %]	0,70	0,70	0,80	0,89

Tabelle 27: Vergleich der Aufnahmekoeffizienten γ verschiedener Gase von **CPN 2**

Anhand der Aufnahmekoeffizienten der auf unterschiedliche Weise hergestellten Polymernetzwerke lassen sich Tendenzen feststellen. Die Lösungsmittel-freie Synthese führt zu geringeren Aufnahmekoeffizienten als Synthesen in Trichlorbenzol. Des Weiteren zeigt die Synthese mit Trifluormethansulfonsäure als Katalysator Vorteile gegenüber der Synthese mit Methansulfonsäure. Die besten Gassorptions-Werte konnten daher mit Trifluormethansulfonsäure in Trichlorbenzol erzielt werden und betragen für Wasserstoff 0,96 Gew.%, für Kohlendioxid 7,51 Gew.% und für Methan 0,89 Gew.%.

Aus den Sorptionsmessungen wurden die Henry-Konstanten und aus diesen die Stickstoff/Wasserstoff- und Kohlendioxid/Methan-Selektivitäten berechnet (Tabelle 28).

Polymernetzwerk	CPN 2a	CPN 2b	CPN 2c	CPN 2d
$K_H(N_2)$ [cm ³ /g*torr]	1,692	3,351	2,479	2,391
$K_H(H_2)$ [cm ³ /g*torr]	0,856	0,964	0,987	1,067
$S_{N_2}(N_2/H_2)$	2,0	3,5	2,5	2,2
$K_H(CO_2)$ [cm ³ /g*torr]	0,326	0,333	0,365	0,380
$K_H(CH_4)$ [cm ³ /g*torr]	0,097	0,097	0,111	0,123
$S_{CO_2}(CO_2/CH_4)$	3,4	3,4	3,3	3,1

Tabelle 28: Übersicht der Henry-Konstanten und Selektivitäten von **CPN 1**

Die beste Stickstoff-Wasserstoff-Selektivität von 3,5 konnte mit dem Polymernetzwerk **CPN 2b** aus der Lösungsmittel-freien Synthese mit Trifluormethansulfonsäure als Katalysator erzielt werden. Das gleiche Polymernetzwerk zeigt zusammen mit **CPN 2a** mit 3,4 auch die beste Kohlendioxid-Methan-Selektivität.

4.3 Zusammenfassung Mikroporöse Polymernetzwerke aus Säure-katalysierten Cyclotrimerisationsreaktionen

Beide in diesem Kapitel vorgestellten, Carbonyl-funktionalisierten Monomere **CFM 1** und **CFM 2** konnten erfolgreich für die Säure-katalysierte Darstellung von mikroporösen Polymernetzwerken verwendet werden. Es konnte gezeigt werden, dass mit der Einführung eines weiteren Benzolkerns in Monomer **CFM 2** eine signifikante Steigerung der BET-Oberfläche erreicht wird. Die Synthese der Polymernetzwerke gelang sowohl in Lösung (Trichlorbenzol), als auch Lösungsmittel-frei mit den als Katalysator dienenden Säuren. Hierbei wurde gezeigt, dass die Lösungsmittel-freie Synthese Vorteile bietet. Diese sind neben der Verringerung des Risikos eines Einschlusses von hochsiedenden Lösungsmitteln und niedrigeren Reaktionstemperaturen vor allem eine erhöhte BET-Oberfläche und verbesserte Sorptionseigenschaften von Gasen wie Wasserstoff oder Kohlendioxid. Ein Einfluss des Katalysators auf die Sorptionseigenschaften ist bei den Acenaphthen-basierten Polymernetzwerken **CPN 1** nur im geringen Ausmaß zu erkennen. Bei den Naphthalin-basierten Polymernetzwerken **CPN 2** ist hingegen ein signifikanter Einfluss erkennbar. So führt unter Lösungsmittel-freien Bedingungen der Einsatz von Trifluormethansulfonsäure konstant zu besseren Sorptionseigenschaften und höheren BET-Oberflächen.

4.4 Experimenteller Teil

4.4.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Alle Reaktionen wurden, sofern notwendig, unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Chemikalien:

Alle verwendeten Chemikalien wurden in kommerziell erhältlichen Reinheiten der Firmen ABCR GmbH & Co KG, Fisher Scientific GmbH, Sigma-Aldrich Chemie GmbH oder TCI Deutschland GmbH verwendet.

NMR Spektroskopie:

Messungen erfolgten an einem Avance 400 oder Avance III 600 Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker. Die Signale werden relativ zu den Signalen der deuterierten Lösemittel detektiert. Festkörpermessungen erfolgten an einem Avance X der Firma Bruker.

Massenspektrometrie:

LC-MS: MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit vorgeschalteter HPLC-Trennung (Agilent 1100 Series).

LC-MS: MICROTOF der Firma Bruker Daltonik ohne HPLC-Trennung per Flow-Inject (Agilent 1100 Series).

APLI-MS: MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit APLI-Einheit bestehend aus: APCI-Quelle Bruker Daltonik Bremen und KrF*-Laser ATLEX-SI der Firma ATL.

GC-MS: GC 17A QP 5050 der Firma Shimadzu sowie 7890 GC kombiniert mit 5975C MSD der Firma Agilent Technologies.

FD-MS: Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD (MPI für Polymerforschung, Mainz).

IR Spektroskopie:

FT/IR-4200 der Firma Jasco, ATR-Einheit der Firma Specane.

Elementaranalyse:

Vario El Cube der Firma Elementar, in der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz.

Dünnschichtchromatographie:

Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey-Nagel, Schichtdicke 0,2 mm; Visualisierung mittels UV-Lampe mit $\lambda = 254$ nm oder 366 nm.

Thermogravimetrische Analyse (TGA):

Mettler/Toledo TGA/DSC1 Star System mit SDTA Sensor in kleinem Ofen.

Differential Scanning Calorimetry (DSC):

Perkin Elmer DSC 7 mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min.

BET Analyse / Gassorptionsmessungen:

Belsorp Max der Firma Bel Japan.

Stickstoffsorptionsmessungen: Stickstoff 5.0 der Firma Messer bei 77 K.

Wasserstoffsorptionsmessungen: Wasserstoff 5.0 der Firma Gase.de bei 77 K.

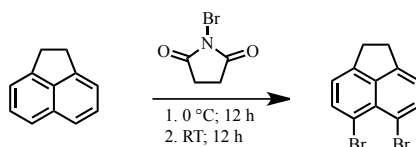
Kohlendioxidsorptionsmessungen: Kohlendioxid 4.8 der Firma bei 293 K

Methansorptionsmessungen: Methan 5.0 der Firma Messer bei 293 K

Trocknung mit überkritischem CO₂:

Die Probe wird in 99,5 %igen Ethanol in die Kammer des Tousimis Samdri-795 auf eine Temperatur von -15 °C gekühlt. Das Ethanol wird durch spülen mit überkritischem Kohlendioxid entfernt und auf eine Temperatur von 40 °C aufgeheizt. Nach 15 Minuten wird der Druck langsam reduziert. Der Prozess aus Kühlen, Spülen, Heizen und Entlüften wird mit Zeiträumen von 1 h, 2,5 h und mindestens 12 h wiederholt.

4.4.2 5,6-Dibrom-1,2-dihydroacenaphthen (CF 1)



In einem 500 ml-Schlenkcolben werden 24,0 g (156,0 mmol) Acenaphthen unter Argonatmosphäre in 100 ml Dimethylformamid gelöst und auf 0 °C gekühlt. 60,10 g (338,0 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden in 50 ml Dimethylformamid suspendiert und unter Rühren langsam zu der Acenaphthenlösung getropft. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 12 Stunden bei 0 °C gerührt bevor auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt wird. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Chloroform aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird in Ethanol aufgenommen und für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff erneut abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt. Es werden 10,41 g (33,4 mmol; 21 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

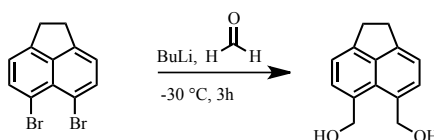
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 7,82 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H); 7,12 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H); 3,33 (s, 4H).

$^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 147,0; 142,0; 135,8; 127,8; 120,9; 114,4; 30,1.

GC-MS (CI): $m/z = 312$.

4.4.3 5,6-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dihydroacenaphthen (CF 2)



In einem 500 ml-Rundkolben werden unter Argon 8,40 g (26,9 mmol) 5,6-Dibrom-1,2-dihydroacenaphthen in 350 ml über Aluminiumoxid getrocknetem Diethylether suspendiert. Die Suspension wird auf -30 °C gekühlt und vorsichtig 35,3 ml (26,9 mmol) 1,6 molare *n*-Butyllithiumlösung hinzugegeben. 30 Minuten nach beendeter Zugabe werden 0,81 g (26,9 mmol) trockenes *p*-Formaldehyd portionsweise zugeführt. Die Reaktionslösung wird für 3 Stunden bei -30 °C gerührt, ehe über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird.

Die Reaktion wird mit 25 %iger Salzsäure abgebrochen und für eine weitere Stunde gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, in Diethylether aufgenommen und eine Stunde gerührt. Nach erneutem Abfiltrieren wird der erhaltene Feststoff in 1%iger Salzsäure gerührt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden 4,60 g (21,5 mmol; 80 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

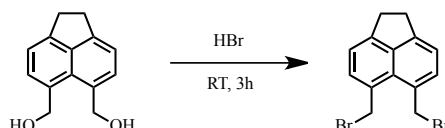
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 293 K) δ [ppm] = 7,50 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H); 7,26 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H); 5,18 (t, $J = 5,4$ Hz, 2H); 5,00 (d, $J = 5,5$ Hz, 4H), 3,32 (s, 4H).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 293 K) δ [ppm] = 145,6; 142,7; 140,1; 134,4; 129,3; 118,7; 63,0; 29,4.

MS (FD): $m/z = 214$.

4.4.4 5,6-Bis(brommethyl)-1,2-dihydroacenaphthen (CF 3)



Zu einer Lösung aus 30,5 ml (212,0 mmol) Bromwasserstoff in 60 ml Dioxan werden unter Rühren 6,50 g (30,3 mmol) 5,6-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dihydroacenaphthen (CF 2) hinzugegeben. Es wird für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden 40 ml Wasser hinzugegeben und das Produkt ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Umkristallisation erfolgt aus Benzol. Es werden 8,44 g (24,8 mmol, 82 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

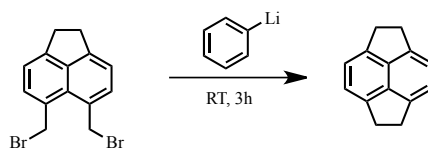
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 7,59 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H); 7,31 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H); 5,31 (s, 4H); 3,40 (s, 4H).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 149,4; 141,3; 134,1; 129,5; 127,4; 120,0; 36,8; 30,2.

MS (APCI): $[\text{MNa}^+] = 362$.

4.4.5 Pyracen (CF 4)



8,44 g (24,8 mmol) 5,6-Bis(bromomethyl)-1,2-dihydroacenaphthen werden in 120 ml trockenem Benzol gelöst und auf 10 °C gekühlt. 17,9 ml (32,3 mmol) einer eisgekühlten

Phenyllithiumlösung werden über einen Zeitraum von 20 Minuten hinzugegossen. Nach beendeter Zugabe wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt wird. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mittels eines Flash-Chromatographie-Systems gereinigt. Es werden 4,18 g (23,2 mmol, 93%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

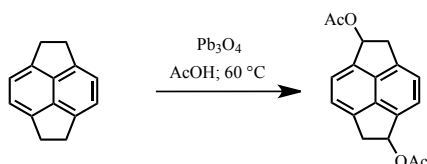
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 7,23 (s, 4H); 3,46 (s, 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 146,2; 140,3; 120,1; 30,6.

GC-MS (CI): m/z = 180.

4.4.6 1,2,5,6-Tetrahydrocyclopenta[fg]acenaphthen-1,5-diyl diacetat (CF 5)



Es werden 1,40 g (7,8 mmol) Pyracen in 136 ml warmen Eisessig gelöst und die Lösung auf 60 °C erwärmt. In 1 g-Portionen werden jeweils nach dem Verblässen der Rotfärbung insgesamt 12,28 g (18,6 mmol) Blei(II,IV)oxid hinzugegeben. Nach der Zugabe wird mehrere Stunden bei 60 °C gerührt, bis eine Oxidationskontrolle mit Iod-Stärkepapier negativ bleibt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in Wasser überführt. Die wässrige Lösung wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Im Anschluss wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Zusätzlich erfolgt eine flash-chromatographische Reinigung mit Dichlormethan über Kieselgel. Es werden 0,90 g (3,0 mmol, 39 %) eines farblosen Feststoffes isoliert.

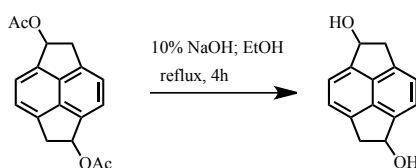
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 7,60 (s, 2H); 7,55 (d, J = 6,9; 2H); 7,38 (d, J = 6,9; 2H); 7,34 (s, 2H); 6,72 (m, 2H); 3,98 – 3,90 (m, 2H); 3,44 (m, 2H), 2,14 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 171,0; 139,7; 138,0; 136,6; 123,9; 121,6; 121,5; 77,4; 40,5; 21,2.

GC-MS (CI): m/z = 296.

4.4.7 1,2,5,6-Tetrahydrocyclopenta[fg]acenaphthen-1,5-diol (CF 6)



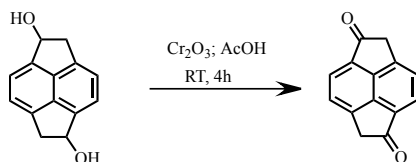
In 120 ml Ethanol werden 2,43 g (8,2 mmol) 1,2,5,6-Tetrahydrocyclopenta[fg]acenaphthen-1,5-diyl diacetat (**CF 5**) gelöst. Zu dieser Lösung werden 120 ml einer 10 %igen Natriumhydroxidlösung gegeben. Es wird für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt, bevor nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur dreimal mit Dichlormethan extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wird abdestilliert und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung im folgenden Syntheseschritt verwendet. Es werden 0,80 g (3,8 mmol, 46 %) eines Feststoffes erhalten.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 293 K) δ [ppm] = 7,55 (d, 2H); 7,38 (d, 2H); 5,57 (s, 2H); 3,92 (d, 2H); 3,30 (d, 2H).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 293 K) δ [ppm] = 141,6; 140,0; 136,2; 122,7; 122,0; 44,1; 30,0.

4.4.8 Cyclopenta[fg]acenaphthen-1,5(2H,6H)-dion (CFM 1)



Es werden 800 mg (3,8 mmol) des Rohproduktes **CF 6** in Essigsäure gelöst und hierzu eine Lösung aus 565 mg (5,7 mmol) Chrom(III)oxid in Essigsäure hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss erfolgt eine Extraktion mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden nach dem Waschen mit gesättigter Natriumchloridlösung über Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether abdestilliert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mittels Flash-Chromatographie-System. Es werden 461 mg (2,2 mmol; 58 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

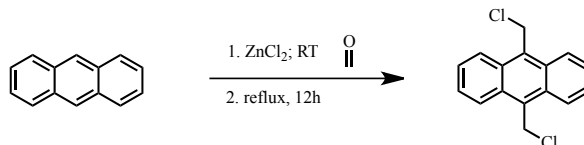
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 8,11 (s, 2H); 7,57 (s, 2H); 3,96 (s, 4H).

^{13}C -{H}-NMR (101 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 201,9; 140,2; 136,7; 132,0; 124,2; 122,9; 43,8.

MALDI-TOF-MS: m/z = 258.

4.4.9 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen (CF 7)



Zu einer Lösung aus 1,78 g (10,0 mmol) Anthracen, 1,5 g (50,0 mmol) trockenem *p*-Formaldehyd sowie 1,64 g (12,0 mmol) trockenem Zinkchlorid in 20 ml Dioxan werden unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise 40 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Nach beendeter Zugabe wird für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Über Nacht wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser und Dioxan gewaschen. Eine Umkristallisation des Rohproduktes erfolgt aus Toluol. Erhalten werden 1,55 g (5,7 mmol, 57 %) eines gelben Feststoffes.

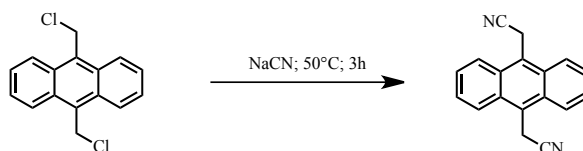
Analytik:

^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 293 K) δ [ppm] = 8,53 (dd, J = 6,9; 3,2 Hz, 4H); 7,73 (dd, J = 6,9; 3,2 Hz, 4H); 5,88 (s, 4H).

^{13}C -{H}-NMR (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 130,2; 129,8; 126,7; 124,3; 38,8.

MS (MALDI-TOF): m/z = 274.

4.4.10 9,10-Bis(cyanmethyl)anthracen (CF 8)



Es werden 12,0 g (43,6 mmol) 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen zusammen mit 10,70 g (218,0 mmol) Natriumcyanid in 130 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Die Reaktionslösung wird unter Rühren für 3 Stunden auf 50 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 500 ml Eiswasser gegeben und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Es werden 10,80 g (42,2 mmol, 97 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

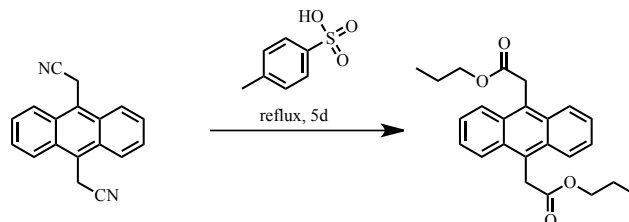
Analytik:

^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 293 K) δ [ppm] = 8,53 (dd, J = 6,9; 3,2 Hz, 4H); 7,77 (dd, J = 6,9; 3,2 Hz, 4H); 5,06 (s, 4H).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 293 K) δ [ppm] = 129,2; 126,9; 124,8; 124,5; 119,0; 15,9.

GC-MS (CI): m/z = 256.

4.4.11 Dipropyl-2,2'-(anthracen-9,10-diyl)diacetat (CF 9)



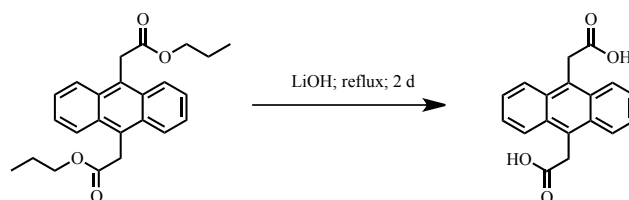
In *n*-Propanol werden 6,50 g (25,2 mmol) 9,10-Bis(cyanomethyl)anthracen gelöst und unter Rühren 48,0 g (252,0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure hinzugegeben. Es wird für 5 Tage unter Rückfluss erhitzt und die Reaktion nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur durch die Zugabe von gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung abgebrochen. Im Anschluss wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösemittels wird der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan und Hexan über Kieselgel gereinigt. Es werden 6,25 g (16,5 mmol; 66 %) eines gelben Feststoffes isoliert.

Analytik:

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 8,39 (dd, J = 6,8; 3,3 Hz, 4H); 7,59 (dd, J = 6,9; 3,2 Hz, 4H); 4,69 (s, 4H), 4,07 (t, J = 6,6 Hz, 4H); 1,66 - 1,50 (m, 1H); 0,84 (t, J = 7,5 Hz, 6H)

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ [ppm] = 171,3; 130,5; 126,9; 125,7; 125,2; 66,6; 34,4; 21,9; 10,2.

4.4.12 2,2'-(Anthracen-9,10-diyl)diessigsäure (CF 10)



Eine Mischung aus 7,50 g (19,8 mmol) Dipropyl-2,2'-(anthracen-9,10-diyl)diacetat (CF 9) und 9,50 g (396,0 mmol) Lithiumhydroxid in einem Tetrahydrofuran/Wasser Gemisch (1:1) wird für 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird das Tetrahydrofuran destillativ entfernt und die wässrige Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der entstandene

Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Eiswasser gewaschen. Es werden 5,70 g (19,5 mmol; 98 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

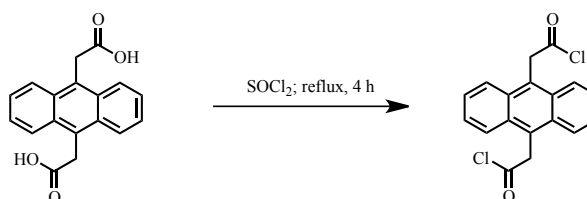
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 293 K) δ [ppm] = 12,52 (s, 2H); 8,36 (dd, $J = 6,9; 3,3$ Hz, 4H); 7,60 (dd, $J = 6,9; 3,2$ Hz, 4H); 4,66 (s, 4H).

$^{13}\text{C-}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 293 K) δ [ppm] = 172,6; 129,8; 127,5; 125,5; 125,2; 33,7.

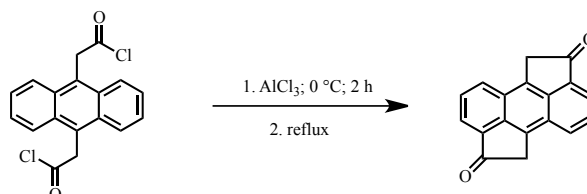
APLI-MS: $m/z = 296$.

4.4.13 2,2'-(Anthracen-9,10-diyl)diacetylchlorid (CF 11)



Unter Argon werden in einem Schlenkcolben 5,90 g (20,3 mmol) 2,2'-(Anthracen-9,10-diyl)diessigsäure vorgelegt und mit 1,5 ml (20,3 mmol) Thionylchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

4.4.14 Cyclopenta[hi]aceanthrylen-2,7(1H,6H)-dion (CFM 2)



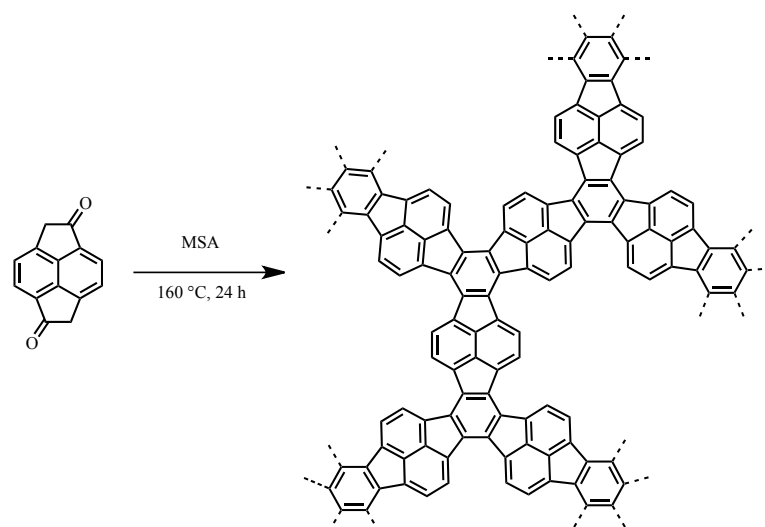
Das Rohprodukt **CF 11** wird in 400 ml Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. 7,90 g (59,0 mmol) Aluminiumchlorid werden portionsweise hinzugegeben. Nach der letzten Portion wird für weitere 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wird bis zum Versiegen der Gasentwicklung unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird auf eiskalte 4M Salzsäure gegeben und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Nach dem Waschen mit Wasser und Aceton wird über Nacht erneut mit Aceton gewaschen. Es werden 3,90 g (15,2 mmol; 75 %) eines dunkelbraunen Feststoffes erhalten.

Analytik:

$^{13}\text{C-}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Festkörper) δ [ppm] = 181; 127; 60.

MS (MALDI-TOF): $[\text{M}4^+]$ $m/z = 258$.

4.4.15 Polymernetzwerk CPN 1a

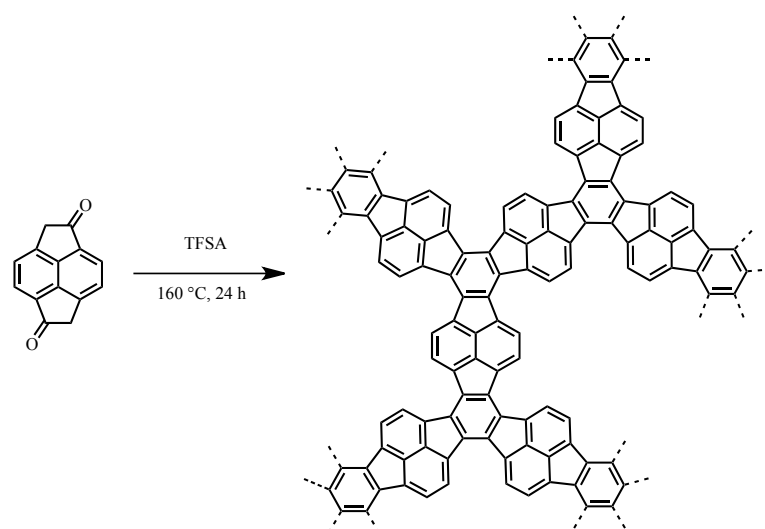


In einem 50 ml-Kolben werden 200 mg (1,0 mmol) Cyclopenta[*fg*]acenaphthen-1,5(2*H*,6*H*)-dion (**CFM 1**) unter Argon vorgelegt und in 10 ml Methansulfonsäure gelöst. Im Anschluss wird für 24 Stunden auf 160 °C unter Rühren erwärmt. Auf das Abkühlen auf Raumtemperatur folgt eine Verdünnung mit Eiswasser. Der Feststoff wird abfiltriert und in einer Extraktion mit Wasser, Methanol, Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran und Ethanol gewaschen. Es werden 99 mg (54 %) eines dunklen Feststoffes isoliert.

^{13}C -{H}-NMR (101 MHz, Feststoff) δ [ppm] = 225; 181; 126; 27.

Elementaranalyse: gefunden 73,59 % C, 3,26 % H; berechnet 94,92 %C, 5,08 %H.

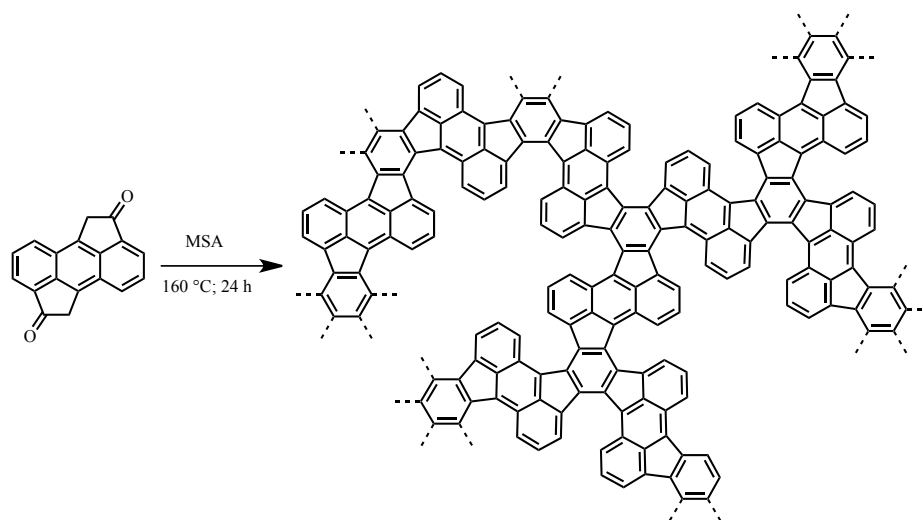
4.4.16 Polymernetzwerk CPN 1b



Unter Argon werden 200 mg (1,0 mmol) Cyclopenta[*fg*]acenaphthen-1,5(2*H*,6*H*)-dion (**CFM 1**) in 10 ml Trifluormethansulfonsäure suspendiert und unter Rühren auf 160 °C erhitzt. Nach 24 Stunden wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionslösung in Eiswasser gegeben. Entstandener Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser, Methanol, Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran und Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen werden 105 mg (58 %) eines dunklen Feststoffes erhalten.

^{13}C -{H}-NMR (101 MHz, Feststoff) δ [ppm] = 225; 181; 126; 59, 27.

4.4.17 Polymernetzwerk CPN 2a

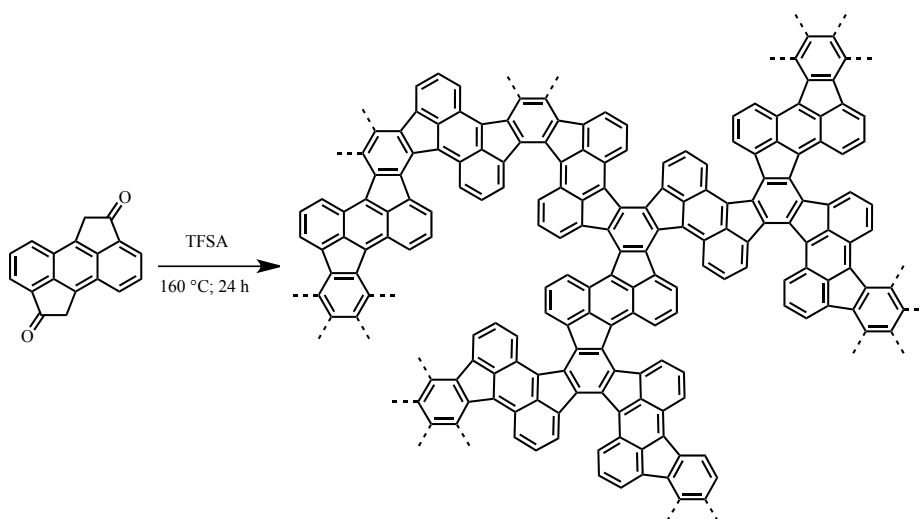


Unter Argon werden 500 mg (1,9 mmol) Cyclopenta[*hi*]aceanthrylen-2,7(1*H*,6*H*)-dion (**CFM 2**) in einem 50 ml-Kolben vorgelegt. Nach der Zugabe von 10 ml Methansulfonsäure wird für 24 Stunden auf 160 °C unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in Eiswasser gegeben und der Feststoff abfiltriert. Nach einer Extraktion mit Wasser, Methanol, Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran und Ethanol werden 221 mg (49 %) eines dunklen Feststoffes erhalten.

^{13}C -{H}-NMR (101 MHz, Feststoff) δ [ppm] = 179; 125; 54.

Elementaranalyse: gefunden 68,72 % C, 5,40 % H; berechnet 95,31 % C, 4,69 % H.

4.4.18 Polymernetzwerk CPN 2b

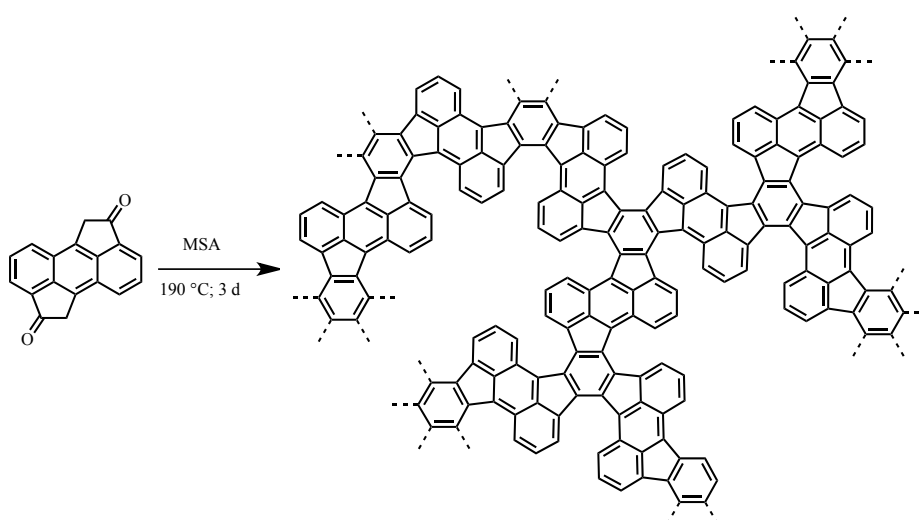


500 mg (1,9 mmol) Cyclopenta[*hi*]aceanthrylen-2,7(1*H*,6*H*)-dion (**CFM 2**) werden in einem 50 ml-Kolben unter Argon vorgelegt und mit 10 ml Trifluormethansulfonsäure versetzt. Im Anschluss wird unter Rühren für 24 Stunden auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Eiswasser verdünnt und der Feststoff abfiltriert. Nach dem Waschen mit Wasser folgt eine Extraktion mit Wasser, Methanol, Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran und Ethanol. Es werden 389 mg (85 %) eines dunklen Feststoffes isoliert.

^{13}C -{H}-NMR (101 MHz, Feststoff) δ [ppm] = 180; 125; 58.

Elementaranalyse: gefunden 72,95 % C, 2,50 %H; berechnet 95,31 % C, 4,69 % H.

4.4.19 Polymernetzwerk CPN 2c



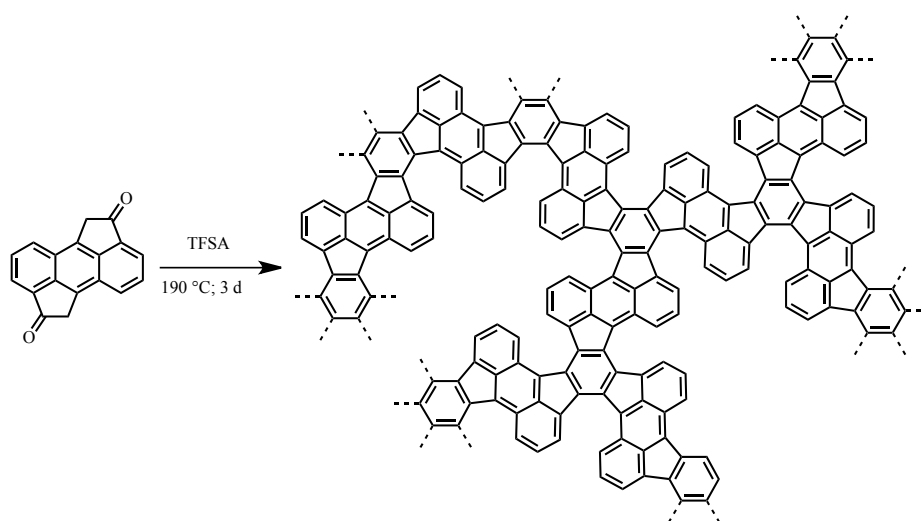
In einem 100 ml-Kolben werden 500 mg (1,9 mmol) Cyclopenta[*hi*]aceanthrylen-2,7(1*H*,6*H*)-dion (**CFM2**) vorgelegt und in 40 ml Trichlorbenzol suspendiert. Nach der Zugabe von 10 ml

Methansulfonsäure wird unter Rühren für 3 Tage auf 190 °C erhitzt. Bei Raumtemperatur wird mit Wasser verdünnt und der Feststoff abfiltriert. Nach dem Waschen mit Wasser wird mit Wasser, Methanol, Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran und Ethanol gewaschen. Es werden 378 mg (83 %) eines dunklen Feststoffes erhalten.

^{13}C -{H}-NMR (101 MHz, Feststoff) δ [ppm] = 179; 126; 57.

Elementaranalyse: gefunden 65,24 % C, 2,60 %H; berechnet 95,31 % C, 4,69 % H.

4.4.20 Polymernetzwerk CPN 2d



500 mg (1,9 mmol) Cyclopenta[*hi*]aceanthrylen-2,7(1*H*,6*H*)-dion (**CFM 2**) werden in 40 ml Trichlorbenzol suspendiert. Zu der Suspension werden 10 ml Trifluormethansulfonsäure gegeben und für 3 Tage unter Rühren auf 190 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird zur Verdünnung Wasser zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Im Anschluss an das Waschen mit Wasser wird in einer Extraktion mit Wasser, Methanol, Aceton, Chloroform, Tetrahydrofuran und Ethanol extrahiert. Es werden 335 mg (74 %) eines dunkeln Feststoffes isoliert.

^{13}C NMR (101 MHz, Feststoff) δ [ppm] = 194; 127; 50.

Elementaranalyse: gefunden 66,74 % C, 2,49 %H; berechnet 95,31 % C, 4,69 % H.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In der Arbeit konnte gezeigt werden, dass über die Methoden der thermischen Deiodierung, durch Diels-Alder-Reaktion sowie der Säure-katalysierten Cyclotrimerisierung mikroporöse Polymernetzwerke hergestellt werden können. Hierbei sind insbesondere die erfolgreichen Synthesen unter Lösungsmittel-freien Bedingungen bei den thermisch dargestellten Polymernetzwerken aus Kapitel 2, als auch bei den Polymernetzwerken aus Säure-katalysierten Reaktionen in Kapitel 4 zu erwähnen. Bei den thermisch dargestellten Netzwerken und den Netzwerken aus Diels-Alder-Reaktionen gelingt die Synthese der benötigten Monomerbausteine in guten Ausbeuten und wenigen Synthesestufen. Die Trocknungsmethode mit überkritischem Kohlendioxid stellt sich als beste Wahl für die hier hergestellten Polymernetzwerke heraus. Für die Reaktionsbedingungen der durch thermische Deiodierung hergestellten Polymernetzwerke zeigt sich eine Reaktionszeit von etwa 4 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C oberhalb der Wendepunkte der ersten Zersetzungsstufe der Monomere als am effizientesten. Die Synthese der Säure-katalysiert hergestellten Polymernetzwerke aus Kapitel 4 gelingt am besten unter Lösungsmittel-freien Bedingungen mit Trifluormethansulfonsäure. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Verlängerung des polycyclischen aromatischen Gerüsts der Monomere für die Cyclotrimerisierung um einen weiteren Benzolkern zu einer Steigerung der BET-Oberfläche führt.

	IPN	DAPN 1	CPN
S_{BET} [m^2/g]	732 (IPN 3)	531	868 (2b)
γ_{H_2} [Gew. %]	1,31 (IPN 1)	0,74	0,96 (2d)
γ_{CO_2} [Gew. %]	8,89 (IPN 1)	3,32	7,51 (2d)
γ_{CH_4} [Gew. %]	1,10 (IPN 1)	0,42	0,89 (2d)

Tabelle 29: Zusammenfassung der erreichten Maximalwerte für S_{BET} und γ für verschiedene Gase

Die größten in dieser Arbeit erzielten BET-Oberflächen der Polymernetzwerke aus Säure-katalysierten Trimerisationsreaktionen liegen mit $868 \text{ m}^2/\text{g}$ knapp unter einem Wert von $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Durchschnittlich sind die Werte auf einem Niveau mit den BET-Oberflächen der thermisch dargestellten Polymernetzwerke in einem Bereich von $600 - 800 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei den Polymernetzwerken aus Diels-Alder-Reaktionen sind vielversprechende BET-Oberflächen von bis zu $531 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen worden und weisen Optimierungspotenzial auf. Diese Beobachtungen gelten analog auch für die Aufnahmekoeffizienten für die verschiedenen

Gase, wobei hier die Polymernetzwerke aus den Säure-katalysierten Trimerisationsreaktionen zu etwas höheren Werten tendieren.

5.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Wege zur Darstellung von mikroporösen Polymernetzwerken aufgezeigt werden. Mit den bei der Untersuchung über den Einfluss der Reaktionsbedingungen bei den thermisch dargestellten Polymernetzwerken festgestellten Parametern können nun weitere Monomerbausteine auf ihre Eignung für diesen Reaktionstyp hin untersucht werden. Im Fokus sollten hierbei Untersuchungen in Hinblick auf den Einfluss der Geometrie der Knoten sowie den Abstand der Linker stehen. Nach den Ergebnissen zeigt eine C_4 -Geometrie etwa 10 % höhere Werte gegenüber einer C_3 -Geometrie. Dieses Phänomen könnte durch den Einsatz andere C_3 -Bausteine wie zum Beispiel 1,3,5-Triiodbenzol untersucht werden. Hierbei kann zugleich ein Vergleich zu dem in dieser Arbeit verwendeten 1,3,5-Tri(4-iodphenyl)benzol durchgeführt werden, um den Einfluss der Länge der Linker zu untersuchen. Als Beispiel für ein Netzwerk mit einem verlängerten Linker könnte das von Yan *et al.* verwendete H_6L (**A1**) für die Synthese eines Polymernetzwerkes benutzt werden.⁸²

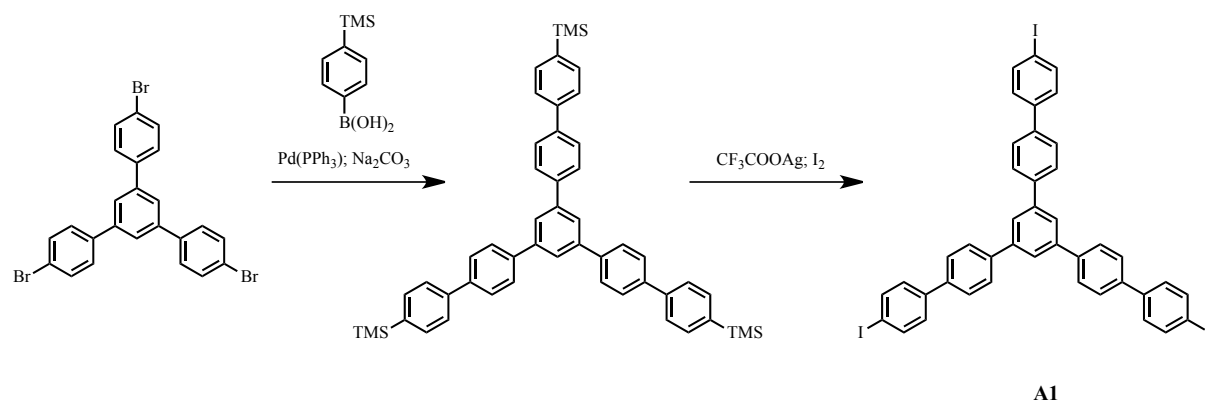


Abbildung 51: Reaktionssequenz zur Darstellung von Yan's H_6L .⁸²

Eine ähnliche Vorgehensweise bietet sich für die Monomere mit C_4 -Geometrie an, bei welcher eine analoge Reaktionssequenz basierend auf dem in dieser Arbeit synthetisierten Tetrakis(4-bromphenyl)methan zu einem Monomer mit längeren Linkereinheiten führt. Als weitere Beispiele für Monomere mit C_4 -Geometrie können unter anderem 2,2',7,7'-Tetraiod-9,9'-spirobifluoren (**A2**) oder auch 1,2,4,5-Tetra(*p*-iodphenyl)benzol (**A3**) verwendet werden, um die Eigenschaften der erhaltenen Polymernetzwerke mit denen durch konventionelle Reaktionstypen synthetisierten zu vergleichen. Des Weiteren kann beispielsweise Hexakis(4-iodphenyl)benzol (**A4**), wie von Kobayashi *et al.* vorgestellt,⁸³ als Monomer mit C_6 -Geometrie verwendet werden, um den Einfluss einer höheren Funktionalität auf die Eigenschaften der Polymernetzwerke zu untersuchen.

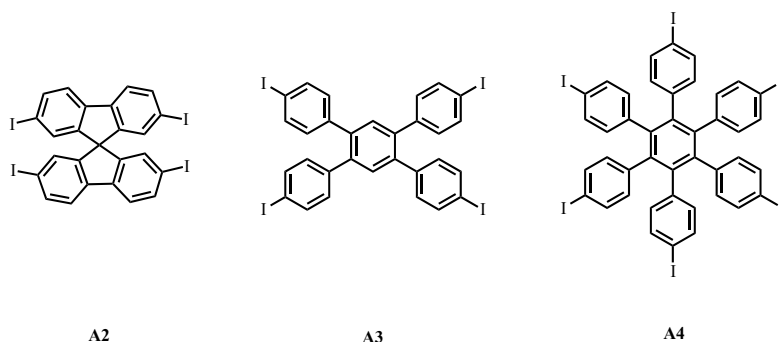
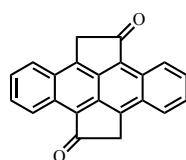


Abbildung 52: Mögliche Monomerbausteine für die Verwendung zur thermischen Darstellung mikroporöser Polymernetzwerke

Analog können die oben genannten Monomerbausteine auch entsprechend der in Kapitel 3 vorgestellten Syntheseroute zu entsprechenden Dienophilen für eine Diels-Alder-Reaktion zur Synthese eines Polymernetzwerkes weiter umgesetzt werden. Hierdurch besteht die Möglichkeit, direkte Vergleiche zwischen den Eigenschaften der unterschiedlich dargestellten Polymernetzwerke bei Verwendung ähnlicher Monomerbausteine anzustellen.

Im Bezug zu Kapitel 4 kann für die verwendeten Monomere eine erweiterte Untersuchung der verwendeten Säuren beziehungsweise Lewis-Säuren erfolgen, wie zum Beispiel Titanatetrachlorid oder *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysatoren, bevorzugt unter lösungsmittelfreien Bedingungen. Basierend auf der Erkenntnis, dass ein größerer polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoff zu höheren BET-Oberflächen führt, könnten weitere Verbindungen wie beispielsweise Dicyclopenta[*fg,op*]tetracen-1,7(2*H*,8*H*)-dion (**A5**) für die Säure-katalysierte Trimerisationsreaktion zur Darstellung eines Polymernetzwerkes verwendet werden.



A5

Abbildung 53: Dicyclopenta[*fg,op*]tetracen-1,7(2*H*,8*H*)-dion (**A5**) als Monomerbaustein

6 Danksagung

Damit diese Arbeit zustande kam, haben mir viele Menschen direkt und indirekt geholfen. Bei einigen davon möchte ich mich hier explizit dafür bedanken.

Zuerst danke ich Herrn Prof. Dr. Ullrich Scherf für die Überlassung diesen hochinteressanten Themas und der steten Hilfsbereitschaft und der immer offenen Tür. Darüber hinaus möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, auf verschiedenen Konferenzen und während meines Aufenthaltes an der University of St. Andrews mein Wissen, sowie meinen Horizont zu erweitern. Danke, dass ich Teil dieses Arbeitskreises sein durfte.

Für die immer zugängliche Hilfe möchte ich mich bei Herrn Dr. Michael Forster und Frau Dr. Sybille Allard bedanken. So manch ein synthetisches Problem wäre sonst wohl schwieriger zu meistern gewesen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Anke Helfer. Neben der Hilfe durch ihre verschiedenen Messungen und Ideen, sowie einiger Hilfe bei fachlichen Problemen, bin ich ihr vor allem persönlich sehr dankbar. Die vielen persönlichen Gespräche waren immer sehr hilfreich und erfrischend. Außerdem haben mir diese sehr oft geholfen, das Ziel zu sehen und den Sinn der Arbeit zu behalten. Vielen Dank, dass du nicht nur mir, sondern auch der Gruppe so viel Gutes tust.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen Bedanken, die zu dieser Arbeit die Aufnahme von Spektren und weiterer Analytik beigetragen haben. Insbesondere sind dies Herr Andreas Siebert und Frau Ilka Polanz für die Messung der NMR Spektren. Herrn Jürgen Dönecke danke ich für die zahlreichen Messungen von GC-MS Proben. Für die Aufnahme von weiteren Massenspektren danke ich Herrn Stefan Türk vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz. Matthias Trunk von der Technischen Universität Berlin danke ich für die Messung von Festkörper NMR Spektren. Frau Sylwia Adamczyk danke ich für die Aufnahme von TGA-Messungen.

Ich danke auch all den Mitgliedern der Scherf-Group, die während meiner Zeit dort tätig waren und zu der überaus guten Atmosphäre beigetragen haben. Insbesondere möchte ich hier das wohl beste Büro aller Zeiten hervorheben. Die Arbeit zusammen mit Daniel Dolfen, Nils Fröhlich, Stefan Jung, Kim-Julia Kass, Martin Fritsch und Jan-Moritz Koenen war über den gesamten Zeitraum zu jedem Zeitpunkt einfach erfrischend und hat mich aus so manchem Tief herausgeholt. Letzterer und die anderen Laborkollegen Sebastian Kowalski und Mario Kraft haben im Labor die Chemie fast immer besser aussehen lassen und unter anderem mit guter (lauter) Musik für eine gute Stimmung gesorgt. Frau Kerstin Müller danke ich für die stetige Hilfe rund um alles, was organisatorisch angefallen ist und mir so die Arbeit oft erleichtert hat.

Für das Korrekturlesen dieses Manuskriptes bedanke ich mich vor allem bei Anika Eckert, Sebastian Kowalski, Eduard Preis und Michael Forster.

Selbstverständlich danke ich auch meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Gina, Ewald, Rainer und Angelika, welche mich, sowohl während meines Studiums als auch während der Zeit der Doktorarbeit immer und in jeglicher Hinsicht unterstützt haben. Dafür, dass ihr immer für mich da wart, mich immer bedingungslos gefördert und aufgebaut habt bin ich euch unendlich dankbar. Meiner Freundin Anika danke ich ebenfalls für ihre dauernde Unterstützung, manchen Motivationen und vor allem für das Ertragen und Begleiten meinereiner in den Strudeln stockender Fortschritte. Danke für das Beistehen in dieser Zeit. Auch meinen Freunden Eike, Georg, Isabel, Andreas und Dominik sei an dieser Stelle ein Dankeschön ausgesprochen, dafür mit mir abseits der Arbeit viele schöne Stunden verbracht zu haben und so für nötige Ablenkung gesorgt zu haben.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Porenarten in einem porösen Material nach Rouquerol <i>et al.</i> ⁸	2
Abbildung 2: Übersicht zur Entwicklung funktionaler, poröser Materialien (From Function-led design of new porous materials, Slater <i>et al.</i> ¹³ Reprinted with permission from AAAS)	3
Abbildung 3: Röntgenstrukturanalyse von MOF-5 (A); IRMOF-6 (B) und IRMOF-8 (C) (From Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, Rosi <i>et al.</i> ¹⁸ Reprinted with permission from AAAS)	4
Abbildung 4: Struktur von COF-1 von Côte ²⁵	5
Abbildung 5: Struktur von Côtés COF-5 mit Triphenyleneinheiten als Strukturgeber ²⁵	6
Abbildung 6: Chemische Struktur (links) und Kalottenmodell (rechts) des Rückgrats von Budds PIM-1 (Reproduced (in part) from Free volume and intrinsic microporosity in polymers, Budd <i>et al.</i> ⁴¹ with permission of The Royal Society of Chemistry.)	8
Abbildung 7: Struktur von Polyimid P4 mit Spirobifluoren-Einheiten von Weber <i>et al.</i> ⁴²	8
Abbildung 8: Darstellung des chiralen (+)-PIM-CN von Weng <i>et al.</i> ⁴³	8
Abbildung 9: Knotenpunkt eines Triptycenbasierten PIMs nach Ghanem <i>et al.</i> ⁴⁵	9
Abbildung 10: Übersicht über Isothermenarten (links) und Hysteresetypen (rechts) nach IUPAC ²	10
Abbildung 11: Thermogravimetrische Untersuchung von Monomer IM 1	22
Abbildung 12: Festkörper ¹³ C-NMR Spektrum von Polymernetzwerk IPN 1	22
Abbildung 13: IR Spektrum von Polymernetzwerk IPN 1	23
Abbildung 14: Thermogravimetrische Untersuchung von IM 2	24
Abbildung 15: Festkörper ¹³ C-NMR vom Polymernetzwerk IPN 2	24
Abbildung 16: IR-Spektrum von Polymernetzwerk IPN 2	25
Abbildung 17: Thermogravimetrische Analyse vom Monomer IM 3	26
Abbildung 18: Festkörper ¹³ C-NMR Spektrum vom Polymernetzwerk IPN 3	26
Abbildung 19: IR-Spektrum vom Polymernetzwerk IPN 3	27
Abbildung 20: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme von IPN 1 (480 °C, 4 h)	27
Abbildung 21: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme von IPN 2 (480 °C 4h)	32
Abbildung 22: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen von IPN 3 (460 °C, 4 h)	37
Abbildung 23: Ausschnitt und Vergleich der ¹ H-NMR Spektren vom bromierten DA 1 zum iodierten IM 1	52
Abbildung 24: Ausschnitte der ¹ H-NMR Spektren von DAM 1 im Vergleich zu DA 1	53
Abbildung 25: Ausschnitt vom ¹ H-NMR Spektrum von DAM 2	55
Abbildung 26: Ausschnitt vom ¹ H-NMR Spektrum von DAM 3	56
Abbildung 27: Thermogravimetrische Analyse einer Mischung aus DAM 1 und DAM 2	59
Abbildung 28: Festkörper ¹³ C-NMR Spektrum des Polymernetzwerkes DAPN 1	59
Abbildung 29: Thermogravimetrische Analyse von Polymernetzwerk DAPN 2	61
Abbildung 30: Festkörper ¹³ C-NMR von Polymernetzwerk DAPN 2	61
Abbildung 31: IR-Spektrum von Polymernetzwerk DAPN 2	62
Abbildung 32: Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme von DAPN 1	63
Abbildung 33: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme von DAPN 2	65
Abbildung 34: Carbonylfunktionalisierte Monomere von Sprick <i>et al.</i> ⁵⁰	77
Abbildung 35: Makrozyklus 2,17-Dioxo[3,3](4,40)-biphenylophan von Samanta <i>et al.</i> ⁶⁶	77
Abbildung 36: Hier verwendete Monomere CFM 1 und CFM 2	77
Abbildung 37: Reaktion zur Darstellung von Polymernetzwerk CPN 1	81
Abbildung 38: Reaktion zur Darstellung von Polymernetzwerk CPN 2	81

Abbildung 39: ^1H -NMR Spektrum von CF 2	82
Abbildung 40: ^1H -NMR Spektrum von CF 3	83
Abbildung 41: ^1H -NMR Spektrum von CF 5	84
Abbildung 42: ^1H -NMR Spektrum von Monomer CFM 1	85
Abbildung 43: ^1H -NMR Spektrum von CF 7	86
Abbildung 44: ^1H -NMR Spektrum von CF 9	89
Abbildung 45: Festkörper ^{13}C -NMR Spektrum von Polymernetzwerk CPN 1b.....	91
Abbildung 46: IR-Spektrum von Polymernetzwerk CPN 1b	92
Abbildung 47: Festkörper ^{13}C -NMR von Polymernetzwerk CPN 2b	93
Abbildung 48: IR Spektrum von Polymernetzwerk CPN 2b.....	93
Abbildung 49: Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme von CPN 1a	94
Abbildung 50: Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme von CPN 2c	96
Abbildung 51: Reaktionssequenz zur Darstellung von Yan's H_6L . ⁷⁵	114
Abbildung 52: Mögliche Monomerbausteine für die Verwendung zur thermischen Darstellung mikroporöser Polymernetzwerke.....	115
Abbildung 53: Dicyclopenta[<i>fg,op</i>]tetracen-1,7(2 <i>H</i> ,8 <i>H</i>)-dion (A5) als Monomerbaustein ..	115

8 Verzeichnis der Reaktionsschemen

Reaktionsschema 1: Syntheseroute zur Darstellung von IM 1	16
Reaktionsschema 2: Abbildung des Reaktionsmechanismus zur Darstellung von IM 2.....	18
Reaktionsschema 3: Synthese zur Darstellung von IM 3	19
Reaktionsschema 4: Reaktionsschema zur Darstellung von IPN 1 aus IM 1	21
Reaktionsschema 5: Reaktionsschema zur Darstellung von Polymernetzwerk IPN 2	23
Reaktionsschema 6: Schematische Abbildung der Darstellung von Polymernetzwerk IPN 3	25
Reaktionsschema 7: Synthese eines Diels-Alder-Polymers nach Stille ⁶⁴	49
Reaktionsschema 8: Syntheseroute zur Darstellung von DAM 2.....	50
Reaktionsschema 9: Schematische Synthese der Dienophile	50
Reaktionsschema 10: Syntheseroute zur Darstellung von DAM 1.....	51
Reaktionsschema 11: Reaktionsmechanismus zum Aufbau von DAM 2	54
Reaktionsschema 12: Syntheseroute zur Darstellung von DAM 3.....	56
Reaktionsschema 13: Schematischer Ablauf der Diels-Alder-Reaktion für die Synthese der Polymernetzwerke DAPN 1 und DAPN 2	57
Reaktionsschema 14: Reaktion zur Darstellung des Polymernetzwerks DAPN 1	58
Reaktionsschema 15: Reaktion zur Darstellung des Polymernetzwerks DAPN 2	60
Reaktionsschema 16: Syntheseroute zur Darstellung von Monomer CFM 1.....	79
Reaktionsschema 17: Syntheseroute zur Darstellung von Monomer CFM 2.....	80
Reaktionsschema 18: Blanc-Reaktion zur Chlormethylierung von Anthracen	86
Reaktionsschema 19: Mechanismus der Reaktion von CF 9 analog zur Pinner-Reaktion ⁷⁴ ..	88
Reaktionsschema 20: Schematische Darstellung des Mechanismus zur Synthese der Polymernetzwerke CPN in Anlehnung an die Truxensynthese ⁵⁸	90

9 Abkürzungsverzeichnis

APCI	Atmospheric-pressure chemical ionization
APCI	Atmospheric-pressure laser ionization
BET	Brunauer, Emmet, Teller
CI	Chemische Ionisation
COF	Covalent organic framework
d	tag
eq	Äquivalent
ESI	Elektrospray-Ionisation
FD	Field desorption
GC	Gaschromatographie
Gew. %	Gewichtsprozent
h	Stunde
HCP	Hyper-crosslinked polymer
Hz	Hertz
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kelvin
Kat	Katalysator
K_H	Henry-Konstante
M	Molarität
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
MALDI	Matrix-unterstützte Laser Desorption/Ionisation
MHz	Megahertz
MOF	Metal-organic framework
MPN	Mikroporöse Polymernetzwerke
MS	Massenspektrometrie
MSA	Methansulfonsäure
N	Normalität
nm	Nanometer
NMR	Nuclear magnetic resonance
Ph	Phenyl
PIM	Polymer intrinsischer Mikroporosität
ppm	Parts per million
RT	Raumtemperatur
S_{CO_2/CH_4}	Kohlendioxid/Methan-Selektivität
S_{N_2/H_2}	Stickstoff/Wasserstoff-Selektivität

T	Temperatur
t	Zeit
TCB	1,3,5-Trichlorbenzol
TFSA	Trifluormethansulfonsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOF	Time of flight
γ	Aufnahmekoeffizient
δ	Verschiebung
ν	Wellenzahl

10 Literaturverzeichnis

1. Benjamin Herder, R. H., *Herders Conversations-Lexikon*. 1856
2. Sing, K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57.
3. Strasburger, E.; Bresinsky, A., *Lehrbuch der Botanik*. Spektrum, Akad. Verl.: Heidelberg, 2008.978-3-8274-1455-7.
4. Kutschera, U., *Kurzes Lehrbuch der Pflanzenphysiologie*. Quelle & Meyer: Wiesbaden, 1995.3-8252-1861-9.
5. Aumüller, G., Anatomie. 2., Auflage ed.; Aumüller, G.; Aust, G.; Doll, A.; Engele, J.; Kirsch, J.; Mense, S.; Reißig, D.; Salvetter, J.; Schmidt, W.; Schmitz, F.; Schulte, E.; Spanel-Borowski, K.; Wolff, W.; Wurzinger, L. J.; Zilch, H.-G., Eds. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 2010.
6. Vogelsang, D., *Grundwasser*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1998.978-3-642-64344-6.
7. Krejci-Graf, K., *Erdöl - Naturgeschichte eines Rohstoffes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1955.978-3-642-86622-7.
8. J. Rouquerol, D. A., C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739-1758.
9. Davis, B. H.; Sing, K. S. W., Handbook of Porous Solids. In *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 2008; pp 1-23.
10. Puppe, L., Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 20, 117-127.
11. Wright, P. A.; Chemistry, R. S. o., *Microporous Framework Solids*. RSC Publishing: 2008.9780854048120.
12. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, 402, 276-279.
13. Slater, A. G.; Cooper, A. I., Function-led design of new porous materials. *Science* **2015**, 348, 988.

14. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
15. Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K., Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4, 4'$ -bpy) $_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$ (M = Co, Ni, Zn). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725-1727.
16. Cheetham, A. K.; Férey, G.; Loiseau, T., Open-Framework Inorganic Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268-3292.
17. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*, 974.
18. Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science* **2003**, *300*, 1127-1129.
19. Lin, X.; Jia, J.; Zhao, X.; Thomas, K. M.; Blake, A. J.; Walker, G. S.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M., High H₂ Adsorption by Coordination-Framework Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7358-7364.
20. Dincă, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R., Hydrogen Storage in a Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876-16883.
21. Alaerts, L.; Kirschhock, C. E. A.; Maes, M.; van der Veen, M. A.; Finsy, V.; Depla, A.; Martens, J. A.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A.; Denayer, J. F. M.; De Vos, D. E., Selective Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene with the Microporous Vanadium(IV) Terephthalate MIL-47. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4293-4297.
22. Maes, M.; Alaerts, L.; Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Couck, S.; Finsy, V.; Denayer, J. F. M.; De Vos, D. E., Separation of C₅-Hydrocarbons on Microporous Materials: Complementary Performance of MOFs and Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2284-2292.
23. Wu, C.-D.; Hu, A.; Zhang, L.; Lin, W., A Homochiral Porous Metal–Organic Framework for Highly Enantioselective Heterogeneous Asymmetric Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940-8941.
24. Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y., Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011-6061.

25. White, K. A.; Chengelis, D. A.; Zeller, M.; Geib, S. J.; Szakos, J.; Petoud, S.; Rosi, N. L., Near-infrared emitting ytterbium metal-organic frameworks with tunable excitation properties. *Chem. Commun.* **2009**, 4506-4508.
26. Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
27. Côté, A. P.; El-Kaderi, H. M.; Furukawa, H.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M., Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914-12915.
28. Beaudoin, D.; Maris, T.; Wuest, J. D., Constructing monocrystalline covalent organic networks by polymerization. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 830-834.
29. Zhang, Y.-B.; Su, J.; Furukawa, H.; Yun, Y.; Gándara, F.; Duong, A.; Zou, X.; Yaghi, O. M., Single-Crystal Structure of a Covalent Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16336-16339.
30. El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science* **2007**, *316*, 268-272.
31. Li, Y.; Yang, R. T., Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover. *AIChE Journal* **2008**, *54*, 269-279.
32. Hasell, T.; Schmidtman, M.; Stone, C. A.; Smith, M. W.; Cooper, A. I., Reversible water uptake by a stable imine-based porous organic cage. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4689-4691.
33. Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klöck, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571.
34. Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A., Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450-3453.
35. Xu, H.; Chen, X.; Gao, J.; Lin, J.; Addicoat, M.; Irle, S.; Jiang, D., Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1292-1294.
36. Doonan, C. J.; Tranchemontagne, D. J.; Glover, T. G.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M., Exceptional ammonia uptake by a covalent organic framework. *Nat Chem* **2010**, *2*, 235-238.

37. Wan, S.; Guo, J.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D., A Belt-Shaped, Blue Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826-8830.
38. Colson, J. W.; Woll, A. R.; Mukherjee, A.; Levendorf, M. P.; Spitler, E. L.; Shields, V. B.; Spencer, M. G.; Park, J.; Dichtel, W. R., Oriented 2D Covalent Organic Framework Thin Films on Single-Layer Graphene. *Science* **2011**, *332*, 228-231.
39. Bertrand, G. H. V.; Michaelis, V. K.; Ong, T.-C.; Griffin, R. G.; Dincă, M., Thiophene-based covalent organic frameworks. *P. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 4923-4928.
40. V.A. Davankov, S. V. R., M.P. Tsyurupa, *Chem. Abst.* **1971**, *75*, 6841B.
41. Tsyurupa, M. P.; Davankov, V. A., Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 768-779.
42. Tsyurupa, M. P.; Davankov, V. A., Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials. *React. Funct. Polym.* **2002**, *53*, 193-203.
43. Ahn, J.-H.; Jang, J.-E.; Oh, C.-G.; Ihm, S.-K.; Cortez, J.; Sherrington, D. C., Rapid Generation and Control of Microporosity, Bimodal Pore Size Distribution, and Surface Area in Davankov-Type Hyper-Cross-Linked Resins. *Macromolecules* **2006**, *39*, 627-632.
44. McKeown, N. B.; Budd, P. M., Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based Materials. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163-5176.
45. Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E., Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chem. Commun.* **2004**, 230-231.
46. Budd, P. M.; McKeown, N. B.; Fritsch, D., Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1977-1986.
47. Weber, J.; Su, Q.; Antonietti, M.; Thomas, A., Exploring Polymers of Intrinsic Microporosity – Microporous, Soluble Polyamide and Polyimide. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1871-1876.
48. Weng, X.; Baez, J. E.; Khiterer, M.; Hoe, M. Y.; Bao, Z.; Shea, K. J., Chiral Polymers of Intrinsic Microporosity: Selective Membrane Permeation of Enantiomers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 11214-11218.
49. McKeown, N. B.; Makhseed, S.; Budd, P. M., Phthalocyanine-based nanoporous network polymers. *Chem. Commun.* **2002**, 2780-2781.

50. McKeown, N. B.; Hanif, S.; Msayib, K.; Tattershall, C. E.; Budd, P. M., Porphyrin-based nanoporous network polymers. *Chem. Commun.* **2002**, 2782-2783.
51. Ghanem, B. S.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Harris, K. D. M.; Pan, Z.; Budd, P. M.; Butler, A.; Selbie, J.; Book, D.; Walton, A., A triptycene-based polymer of intrinsic microposity that displays enhanced surface area and hydrogen adsorption. *Chem. Commun.* **2007**, 67-69.
52. Jiang, J.-X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Niu, H.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I., Synthetic Control of the Pore Dimension and Surface Area in Conjugated Microporous Polymer and Copolymer Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710-7720.
53. Cooper, A. I., Conjugated Microporous Polymers. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291-1295.
54. Jiang, J.-X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Niu, H.; Dickinson, C.; Ganin, A. Y.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I., Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574-8578.
55. Xu, Q., *Nanoporous Materials*. CRC Press: 2013.9781439892053.
56. Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G., Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457-9460.
57. Sprick, R. S.; Thomas, A.; Scherf, U., Acid catalyzed synthesis of carbonyl-functionalized microporous ladder polymers with high surface area. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 283-285.
58. Preis, E.; Widling, C.; Scherf, U.; Patil, S.; Brunklaus, G.; Schmidt, J.; Thomas, A., Aromatic, microporous polymer networks with high surface area generated in Friedel-Crafts-type polycondensations. *Polym. Chem* **2011**, *2*, 2186-2189.
59. Preis, E.; Widling, C.; Brunklaus, G.; Schmidt, J.; Thomas, A.; Scherf, U., 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.
60. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
61. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W., The Experimental Approach. In *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 2008; pp 236-275.

62. Aujard, I.; Baltaze, J.-P.; Baudin, J.-B.; Cogné, E.; Ferrage, F.; Jullien, L.; Perez, É.; Prévost, V.; Qian, L. M.; Ruel, O., Tetrahedral Onsager Crosses for Solubility Improvement and Crystallization Bypass. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8177–8188.
63. Lu, W.; Yuan, D.; Zhao, D.; Schilling, C. I.; Plietzsch, O.; Muller, T.; Bräse, S.; Guenther, J.; Blümel, J.; Krishna, R.; Li, Z.; Zhou, H.-C., Porous Polymer Networks: Synthesis, Porosity, and Applications in Gas Storage/Separation. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964–5972.
64. Kotha, S.; Kashinath, D.; Lahiri, K.; Sunoj, R. B., Synthesis of C₃-Symmetric Nano-Sized Polyaromatic Compounds by Trimerization and Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4003–4013.
65. Amick, A. W.; Scott, L. T., Trisannulated Benzene Derivatives by Acid Catalyzed Aldol Cyclotrimerizations of Cyclic Ketones. Methodology Development and Mechanistic Insight. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3412–3418.
66. Tanaka, K.; Fujimoto, D.; Altreuther, A.; Oeser, T.; Irngartinger, H.; Toda, F., Chiral inclusion crystallization of achiral tetrakis(p-halophenyl)ethylenes with achiral guest compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 2115–2120.
67. Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G., Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460.
68. Ren, H.; Ben, T.; Sun, F.; Guo, M.; Jing, X.; Ma, H.; Cai, K.; Qiu, S.; Zhu, G., Synthesis of a porous aromatic framework for adsorbing organic pollutants application. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10348–10353.
69. Xu, Y.; Chen, L.; Guo, Z.; Nagai, A.; Jiang, D., Light-Emitting Conjugated Polymers with Microporous Network Architecture: Interweaving Scaffold Promotes Electronic Conjugation, Facilitates Exciton Migration, and Improves Luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17622–17625.
70. Chen, L.; Yang, Y.; Jiang, D., CMPs as Scaffolds for Constructing Porous Catalytic Frameworks: A Built-in Heterogeneous Catalyst with High Activity and Selectivity Based on Nanoporous Metalloporphyrin Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9138–9143.
71. Stille, J. K.; Noren, G. K., Diels-alder polymers: Polyphenylenes containing alternating phenylene and triphenylphenylene units (1). *J. Polym. Sci. Pol. Lett.* **1969**, *7*, 525–527.

72. Ogliaruso, M. A.; Becker, E. I., Bistetracyclones and Bishexaphenylbenzenes. II. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3354–3360.
73. Samanta, S. K.; Preis, E.; Lehmann, C. W.; Goddard, R.; Bag, S.; Maiti, P. K.; Brunklaus, G.; Scherf, U., One-step synthesis of a cyclic 2,17-dioxo[3,3](4,4[prime or minute]) biphenylophane and first preparation of a microporous polymer network from a macrocyclic precursor by cyclotrimerization. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9046-9049.
74. Neudorff, W. D.; Lentz, D.; Anibarro, M.; Schlüter, A. D., The Carbon Skeleton of the Belt Region of Fullerene C₈₄ (D₂). *Chem-Eur. J.* **2003**, *9*, 2745–2757.
75. Trost, B. M.; Bright, G. M.; Frihart, C.; Brittelli, D., Perturbed [12]annulenes. Synthesis of pyracylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 737–745.
76. Anderson, A. G.; Anderson, R. G., Attempts to Prepare Pyracylene. 1,2-Dihydropyracylene. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 517-520.
77. Tani, H., Synthesis, Properties, and Structures of 1,2 : 5,6-Bis(ethylenedithio)pyracylene and Its Radical Cation Salts. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 661-669.
78. Ryu, D.; Park, E.; Kim, D.-S.; Yan, S.; Lee, J. Y.; Chang, B.-Y.; Ahn, K. H., A Rational Approach to Fluorescence “Turn-On” Sensing of α -Amino-carboxylates. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2394-2395.
79. Mohebbi, A. R.; Munoz, C.; Wudl, F., Synthesis and Characterization of 2,8-Diazaperylene-1,3,7,9-tetraone, a New Anthracene Diimide Containing Six-Membered Imide Rings. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2560–2563.
80. Blanc, G. L., *Bull. Soc. Chim. France* **1923**, *33*.
81. Pinner, A.; Klein, F., Umwandlung der Nitrile in Imide. *Ber.Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, *11*, 1475-1487.
82. Yan, Y.; Yang, S.; Blake, A. J.; Lewis, W.; Poirier, E.; Barnett, S. A.; Champness, N. R.; Schroder, M., A mesoporous metal-organic framework constructed from a nanosized C₃-symmetric linker and [Cu₂₄(isophthalate)₂₄] cuboctahedra. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9995-9997.
83. Kobayashi, K.; Kobayashi, N.; Ikuta, M.; Therrien, B.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K., Syntheses of Hexakis(4-functionalized-phenyl)benzenes and Hexakis[4-(4'-functionalized-phenylethynyl)phenyl]benzenes Directed to Host Molecules for Guest-Inclusion Networks. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 749-752.